

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**А. Н. ГАВРИЛЮК, О. Б. ДОРМЕШКИН, А.У.ЭРКАЕВ,  
Х.Т.ШАРИПОВА**

## **ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ. ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Министерством высшего и среднего специального образо-  
вания республики Узбекистан в качестве учебного пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по специальности 1-48 01 01 «Химическая  
технология неорганических веществ, материалов и изделий»  
специализации 1-48 01 01 01 «Технология  
минеральных удобрений, солей и щелочей» (БГТУ) и по  
специальности 5320400 «Химическая технология» специализации «Химическая  
технология неорганических веществ и минеральных удобрений» (ТХТИ)*

Ташкент 2020

УДК [661.52+661.53+661.56]

ББК [35.20+24.23]я73

Г12

Рецензенты: кафедра химии Белорусского национального технического университета; заведующий лабораторией полимерсодержащих дисперсных систем ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Беларусь» доктор химических наук, доцент *Е. В. Воробьева*,

академик «Института общей и неорганической химии» АН Республики Узбекистан *Ш.С.Номозов*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Гаврилюк, А. Н., Дормешкин О.Б., Эркаев А.У., Шарипова Х.Т.**

Технология связанного азота и азотных удобрений. Практикум : учеб.-пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей», специальности 5320400 «Химическая технология» специализации «Химическая технология неорганических веществ и минеральных удобрений» (ТХТИ) / А. Н. Гаврилюк, О. Б. Дормешкин. – Минск : БГТУ, А.У.Эркаев, Х.Т.Шарипова – Ташкент, ТХТИ, 2019.

ISBN 978-985-530-704-5.

В учебном пособии изложены расчеты наиболее важных современных технологических процессов производства неорганических веществ – получение водорода и синтез газа методом каталитической конверсии углеводородных газов, рассмотрены установки для синтеза аммиака, производства азотной кислоты средней концентрации и карбамида.

Предназначено для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей», а также специальности 5320400 «Химическая технология» специализации «Химическая технология неорганических веществ и минеральных удобрений». Может быть полезно инженерно-техническим работникам предприятий азотной промышленности.

**1УДК [661.52+661.53+661.56]**

**ББК [35.20+24.23]я73**

**ISBN 978-985-530-704-5**

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2019

© Гаврилюк А. Н., Дормешкин О. Б., 2019

УО «Ташкентский химико технологический институт», 2019

© Эркаев А.У., Шарипова Х.Т., 2019

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Производство соединений азота относится к числу важнейших отраслей химической промышленности, так как ее продукция находит широкое использование в различных сферах народного хозяйства. Основная область применения соединений азота – сельское хозяйство (в качестве минеральных удобрений). Следовательно, от уровня развития азотной промышленности зависит обеспечение населения продуктами питания. В связи с ростом населения земного шара потребность в продуктах питания непрерывно увеличивается. Это влечет за собой необходимость роста выпуска азотных удобрений, что достигается за счет совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов. Развитие азотной промышленности связано не только с количественными, но и качественными изменениями путем перевода производства на новый, более высокий технический уровень.

Необходимость издания учебного пособия обусловлена тем, что в Республике Беларусь осуществляется подготовка специалистов для ОАО «Гродно Азот» по специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей», а методические указания по расчету технологических балансов основных производств отсутствуют, те же, что имеются за рубежом, были изданы в 80-х гг. XX в.

Пользуясь данным учебным пособием, студенты смогут выполнять расчетные работы, курсовые и дипломные проекты, а также проводить анализ основных факторов режима, влияющих на технико-экономические показатели процесса, тем самым определяя или обосновывая оптимальные условия проведения основных химико-технологических процессов проектируемого цеха или завода.

Используя предложенные кинетические закономерности химико-технологических процессов, студенты смогут проявить свои творческие способности при решении сложных вопросов оптимизации производства химических продуктов.

В основу представленных методик расчетов заложено учебное пособие «Методы расчетов по технологии связанного азота». (2-е изд. Киев: Вища школа, 1978. 312 с.), разработанное коллективом авторов под руководством В. И. Атрощенко.

## Глава 1

# ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

### 1.1. Очистка природного газа от серосодержащих соединений

Природный газ, прежде чем попадает на конверсию, подвергается очистке. Сернистые соединения для большинства промышленных катализаторов, в том числе и для применяющихся в аммиачном производстве, являются сильно действующими ядами. Наиболее чувствительны к сернистым соединениям никелевые катализаторы паровой трубчатой конверсии метана и низко- температурной конверсии оксида углерода, менее чувствительны катализаторы шахтной конверсии метана и среднетемпературной конверсии оксида углерода. Метанирование и синтез аммиака располагаются в схеме после очистки газа от диоксида углерода, при которой происходит растворение в применяющихся абсорбентах оставшихся в газе сернистых соединений. При установлении допустимого содержания серы в перерабатываемом газе ориентируются на катализаторы трубчатой конверсии природного газа и низкотемпературной конверсии оксида углерода.

Сернистые соединения вызывают также коррозию аппаратуры, поэтому стадия сероочистки обычно предшествует всем технологическим стадиям.

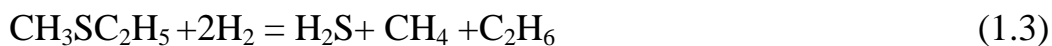
Количество сернистых соединений не должно превышать в сумме 56 мг S/ м<sup>3</sup>, причем меркаптанной серы должно быть не более 36, сероводорода не более 20 мг в м<sup>3</sup>.

Если в природном газе отсутствует сера, то сернистые соединения вводят искусственно в газ, чтобы придать ему специфический запах. В Узбекистане в качестве одоранта используется этилмеркаптан, который содержит в качестве примесей небольшие количества тяжелых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов. В зарубежной практике в качестве одоранта применяют также тетрагидротиофен. Сернистые соединения могут быть неорганические и органические. Из неорганических сернистых соединений в природном газе содержится только сероводород.

Органические сернистые соединения, содержащиеся в природном газе,

достаточно разнообразны: меркаптаны - метилмеркаптан  $\text{CH}_3\text{SH}$ , этилмеркаптан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ; тяжелые меркаптаны, например  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ; оксид сульфида углерода  $\text{COS}$ ; сероуглерод  $\text{CS}_2$ ; тиофен  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ; тетрагидротиофен  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ ; сульфиды  $\text{R}_2\text{S}$  (например, диэтилдисульфид  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ ). Чем выше молекулярная масса сернистых соединений, тем труднее они удаляются из газов. Труднее всего удаляется тиофен, циклическое соединение с двумя двойными связями, легче других –этил- и метилмеркаптан и сероводород.

Легко удаляющиеся из газов сернистые соединения (меркаптаны, сероводород, оксидсульфид углерода) можно практически полностью удалить с помощью твердых поглотителей на основе оксида цинка. Но природный газ содержит незначительные количества тяжелых меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, то газ перед трубчатой конверсией подвергают двухстадийной сероочистке. Сначала сероорганические соединения гидрируют на катализаторе в сероводород, а затем сероводород связывается поглотителем на основе оксида цинка. Процесс гидрирования протекает при 350-400 °С по следующим реакциям:



Все приведенные выше реакции в условиях процесса можно считать необратимыми и поэтому достигается полное гидрирование. Образовавшийся сероводород при 380-410 °С поглощается оксидом цинка.



В интервале температур 200-500 °С реакция практически необратима, степень очистки газа высока. При этой температуре и  $\text{ZnO}$ , и  $\text{ZnS}$  стабильны, термической диссоциации не происходит, в восстановительной

атмосфере очищаемого газа эти соединения также стабильны. При очистке влажного газа может протекать реакция



Эта реакция в условиях очистки не протекает вплоть до соотношения пар:газ=0,5. Содержащийся в очищаемом газе углекислый газ не взаимодействует с ZnO, т.к. уже при 200 °С равновесное давление CO<sub>2</sub> над углекислым цинком составляет 2,2 МПа.

Поглотитель не регенерируют, хотя регенерация его возможна.

Если природный газ содержит более 80-100 мг S/м<sup>3</sup> сернистых соединений, применяют либо цеолитный, либо абсорбционный методы сероочистки. Оба эти метода нашли промышленное применение. Адсорбционное сероудаление проводится на цеолитах и активированном угле. Цеолиты –это алюмосиликатные адсорбенты кристаллической структуры. В кристаллической решетке цеолитов часть ионов Si<sup>4+</sup> заменена ионами Al<sup>3+</sup>.

Вследствие этого решетка обладает некоторым отрицательным зарядом, частично он компенсируется введением катионов, таких как Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и др. Синтезируются цеолиты различных форм с разным соотношением кремния и алюминия, количеством и зарядом катионов и отличающиеся типом кристаллической решетки. В общем виде химическая формула цеолита имеет следующий вид: M<sub>2/n</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·XSiO<sub>2</sub>·y H<sub>2</sub>O, где M- катион с валентностью n. Цеолиты легко и быстро регенерируются. Для адсорбции сернистых соединений самой подходящей маркой цеолитов является NaX (зарубежный аналог 13X), несколько хуже – CaX (зарубежный аналог 7X). Цеолиты способны адсорбировать сероводород, меркаптаны и другие сернистые соединения и даже тиофен. Цеолиты марки NaX могут обеспечить практически 100 % -ную очистку газа от сероводорода и меркаптанов. Процессы адсорбционной очистки газов являются периодическими. Они включают циклы адсорбции, регенерации и охлаждения. Регенерацию цеолита проводят при температуре 350-400 °С продувкой азотом, очищенным природным газом. На регенерацию в этом случае расходуют до 7 % от объема очищенного газа. Регенерацию цеолита можно осуществить также промывкой его растворителем CS<sub>2</sub> и SCl<sub>2</sub> в отношении 1:1.

Абсорбционные методы сероочистки основаны на способности ряда

жидких соединений или растворов сорбировать сернистые соединения, возможна как хемосорбция, так и физическая адсорбция. Хорошо поглощают сернистые соединения растворы аминов, щелочей, а также такие органические растворители, как метилпирролидон, трибутилфосфат, керосин и др. Схемы абсорбционной сероочистки включают стадии абсорбции и регенерации.

В крупных агрегатах синтеза аммиака применяют двухступенчатую очистку. Процесс гидрирования каталитический. В качестве катализаторов используют катализаторы АКМ и АНМ (алюмокобальтмолибденовые и АНМ алюмоникельмолибденовые). Катализаторы наносные, в качестве носителя используется активный оксид алюминия структурообразующее вещество, обеспечивающее развитую активную поверхность. Использование носителя делает возможным использовать невысокие концентрации активных гидрирующих компонентов (никеля и кобальта) в катализаторе.

Гидрирование происходит на катализаторе в сульфидированном состоянии и по более сложному пути через ряд промежуточных стадий.

Сульфидирование катализаторов осуществляют либо специально, либо оно проходит в процессе очистки. Катализаторы поглощают 4-6 % серы от их массы. При этом могут образовываться следующие сульфиды  $NiS$  и  $Ni_3S_2$ ,  $Co_9S_8CoSCo_6S_9$  и др. Сера растворяется в сульфидах, образуя пирротины. Промышленность выпускает сульфидированные или частично сульфидированные катализаторы.

В процессе очистки сульфидирование начинается имеющимся в газе сероводородом и проходит полностью за счет выделяющегося при гидрировании  $H_2S$ . В первый период очистки катализаторы гидрирования поглощают практически всю серу, содержащуюся в очищаемом газе. Процесс сульфидирования обратим. Состав катализатора определяется условиями равновесия систем  $Me-S-H_2$  или  $MeO-S-H_2$ .

В промышленности процесс проводят при давлении от атмосферного до 4 МПа.

Давление ускоряет процесс гидрирования примерно в степени  $0,5 \div 0,6$ .

В табл. 1.1 приведены основные характеристики промышленных катализаторов (Россия) и катализаторов С -49 фирмы ССЕ.

Таблица 1.1.

## Основная характеристика катализаторов

Показатель	Катализатор		
	АКМ	АНМ	С-49
Размер гранул, мм диаметр	4,8-5,0	4,8-5,0	3
Высота	4-7	4-5	3-8
Содержание оксидов, %			
СоО	4	-	3,8-4,0
Ni O	-	9-10	-
MoO <sub>3</sub>	12,0	12,0	24,0
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	640-740	840-870	660
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг, не менее	100·10 <sup>3</sup>	140·10 <sup>3</sup>	150·10 <sup>3</sup>
Индекс прочности на раскалывание, кг/мм диаметра гранулы, не<	1,1	1,2	-
Содержание пыли и крошки, %, не>	2,5	2,5	-
Прочность на раздавливание, кг/м <sup>2</sup> ·10 <sup>-5</sup>			
Средняя по торцу	63	68	-
Средняя по образующей	24	27	69
Относительная активность* по обессериванию, %	50-60	60-70	60

\* определения выполнены на лабораторной динамической установке при 200 °С, объемной скорости 5000 час<sup>-1</sup>, содержании сернистых соединений 200-250 мг S/м<sup>3</sup>, водорода 5 %.



Для поглощения сероводорода, образующегося при гидрировании сероорганических соединений, используют оксидно-цинковые поглотители. Они хорошо поглощают сероорганические соединения этилмеркаптан, оксидсульфид углерода, хуже сероуглерод. При этом протекают сложные химические превращения. Основные характеристики поглотителя сероемкости статическая и динамическая.

**Статическая сероемкость** – полная сероемкость, т.е. количество серы в % от массы поглотителя, поглощенное после установления одинаковой концентрации сернистых соединений до и после поглотителя.

**Динамическая сероемкость** – количество поглощенной серы до проскока, пока обеспечивается требуемая степень очистки. Динамическая сероемкость – основная характеристика поглотителя в промышленных условиях.

При проведении процесса очистки в промышленности не удается полностью насытить серой все зерно поглотителя. Величина сероемкости находится в прямой связи с величиной его удельной поверхности, пористости и размером гранулы (табл. 1.2.).

Таблица 1.2

Зависимость сероемкости от удельной поверхности и размера зерна цинкового поглотителя

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Размер таблетки, мм	Сероемкость при 400 °С, % (масс)
32,8·10 <sup>3</sup>	5x5	32,0
26,9·10 <sup>3</sup>	5x5	21,9
6,6·10 <sup>3</sup>	5x5	1,7
22·10 <sup>3</sup>	2,5x2,5	24
22·10 <sup>3</sup>	5x5	18
22·10 <sup>3</sup>	8x5	15

Удельная поверхность оксида цинка определяется способом его приготовления. Наибольшей поверхностью обладает оксид цинка, получающийся прокаливанием карбоната цинка, меньшей - оксид цинка, полученный разложением гидроксида цинка. В промышленности обычно

применяют поглотители с размером гранул 5x5 мм, пористостью около 50 % и насыпной массой около  $1,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. В табл. 2.3. приведены основные характеристики поглотителей ГИАП-10 (Россия) и С-7-2 фирмы ССЕ, используемых в ряде крупных агрегатов.

Таблица 1.3

Основные характеристики поглотителей ГИАП-10 и С-7-2

Показатель	ГИАП-10	С-7-2
Форма	таблетки	Гранулы
Размер гранул, мм		
Диаметр	5	4-5
Высота	5	4-6
Насыпная масса, кг/м <sup>3</sup>	$1,5 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3 - 1,4 \cdot 10^3$
Средняя прочность на раздавливание, (кг/м <sup>2</sup> ) $\cdot 10^{-4}$ нениже		
По торцу	150	40-45
По образующей	30	25-30
Пористость, %	40-50	40-55
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	$(25-30) \cdot 10^3$	$(24-32) \cdot 10^3$
Сероемкость*	24-28	28
Содержание основного в-ва (ZnO) в прокаленном веществе, %, не <	94	80-85

\*Для определения сероемкости поглотителей в лабораторных условиях используют ускоренный метод, который заключается в следующем. Поглотитель обрабатывают при 400 °С парами сероуглерода до полного насыщения. Сероемкость определяют по количеству сульфидной серы в поглотителе (разложением соляной кислотой).

Адсорбционную очистку рекомендуется проводить в двух последовательно работающих аппаратах, что позволяет полностью использовать емкость поглотителя по сере и обеспечивает высокую степень очистки газа. Когда степень очистки достигнет определенного значения (0,5-3 мг/м<sup>3</sup>) в первом по ходу газа аппарате, его отключают. Второй

аппарат становится в положение первого, а последовательно к нему подключают аппарат со свежим поглотителем. Значение сероёмкости поглотителя в первом по ходу газа абсорбере до проскока и характеризует динамическую ёмкость, которая зависит также от условий очистки.

Динамическая сероёмкость поглотителя ГИАП-10 колеблется в зависимости от перечисленных условий от 12 до 25 %.

Время работы поглотителя можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{G \cdot S \cdot 10^7}{a \cdot V}, \text{ час} \quad (1.10)$$

$G$  – масса хемосорбента, т.

$V$  – расход природного газа, м<sup>3</sup>/час;

$a$  – среднее количество H<sub>2</sub>S, поступающее в аппарат сероочистки до возникновения проскока (0,5 мгS/м<sup>3</sup>), мг S/м<sup>3</sup>;

$S$  – сероёмкость до проскока для объёмной скорости до 700 час<sup>-1</sup> составляет 18 %, для объёмной скорости 700-1200 час<sup>-1</sup> 15 %

10<sup>7</sup> – коэффициент пересчета.

Поглотитель ГИАП-10 можно регенерировать, после чего использовать повторно без выгрузки из аппарата. Регенерация заключается в окислении сульфида цинка кислородом при 500-550 °С, при этом в газовую фазу выделяется SO<sub>2</sub>.

Поглотитель С-7-2 применяли только для очистки газа с низким содержанием серы, и поэтому таких данных для него не имеется. Поглотитель ГИАП-10 обеспечивает высокую степень очистки и имеет высокую сероёмкость.

### Технологическая схема двухступенчатой сероочистки природного газа в крупном агрегате

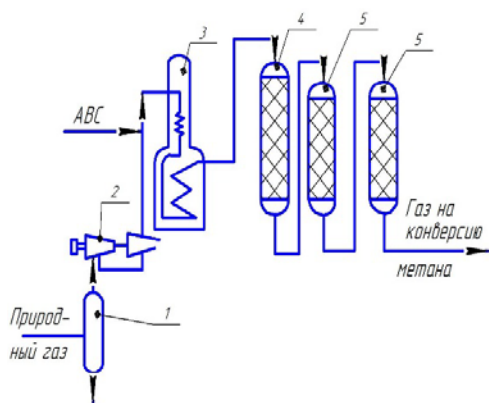


Рис.1.1. Схема двухступенчатой сероочистки природного газа:

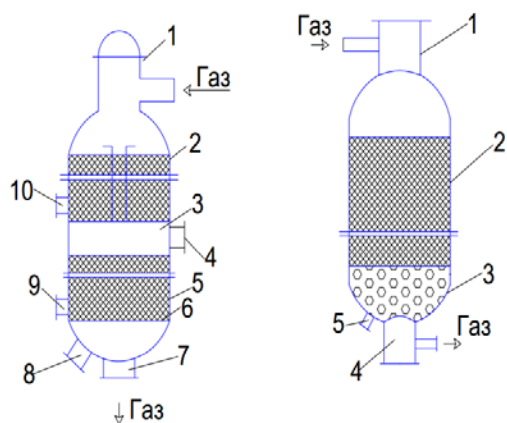
1 — сепаратор; 2 — компрессор; 3 — подогреватель; 4 — реактор гидрирования; 5 — адсорберы.

На сероочистку (рис. 1.1) природный газ поступает после второй ступени компрессора, где сжимается до давления  $43 \cdot 10^3$  Па. К сжатому газу с температурой около  $150$  °С примешивают синтез-газ, отбираемый со всаса II-ой ступени компрессора синтез-газа. Содержание водорода в смеси составляет  $0,125$  молей на моль природного газа или  $10$  % (объемных). Газовая смесь направляется в змесвики огневого подогревателя 3, где нагревается до  $370$ -  $400$  °С за счет тепла сжигания топливного газа в специальных горелках. Наличие такого подогревателя позволяет осуществить пуск и налаживание работы узла сероочистки независимо от работы всей системы. Нагретый газ поступает в контактный аппарат 4, в котором на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторе при  $400$  °С и объемной скорости  $1000$ - $2000$  час<sup>-1</sup> проходит гидрирование сероорганических соединений, образуется сероводород. Свежий катализатор поглощает сероводород, т.е. происходит его сульфидирование, количество поглощенной серы соответствует термодинамическому равновесию, на практике это составляет  $4$ - $6$  % серы от веса катализатора. Содержание сернистых соединений после катализатора сначала равно нулю, потом постепенно увеличивается и в момент насыщения количество серы в газе, до и после катализатора становится одинаковым. Сероводород поглощается оксидно-цинковым поглотителем в двух адсорберах 5. В схеме предусмотрено подключение адсорберов как на параллельную, так и на последовательную работу. Обычно адсорберы работают последовательно. При этом поглощение серы осуществляется в первом по ходу газа аппарате. Когда в газе после первого адсорбера появляется сероводород и его концентрация достигает определенной величины ( $0,5$ - $3,0$  мгS/м<sup>3</sup>), его отключают и перегружают поглотитель. Второй аппарат подключают первым по ходу газа, а во время перегрузки поглотителей он работает один, а затем вторым по ходу газа включают аппарат со свежим поглотителем. Такая система подключения аппаратов позволяет наиболее полно использовать поглотитель и обеспечить надежную и глубокую очистку газа, при этом содержание сернистых соединений в очищенном газе не превышает  $0,5$  мг S/м<sup>3</sup>.

## Аппараты, применяющиеся для двухступенчатой сероочистки

Гидрирование и поглощение сернистых соединений осуществляют в аппаратах аксиального типа. Для гидрирования применяют аппараты, в которых катализатор располагают двумя слоями (рис. 1.2).

Рис. 1.2. Аппарат гидрирования:



1- горловина реактора; 2, 5, 6- катализатор; 3- колосниковая решетка; 4-загрузочный люк; 7-выходной штуцер; 8, 9, 10-разгрузочный люк.

Рис. 1.3. Шахтный адсорбер.

1-горловина, загрузочное отверстие; 2- катализатор; 3-слой шаров; 4, 5-штуцеры для выгрузки катализатора.

На колосниковой решетке, на которую предварительно укладывают два слоя металлической сетки, располагают верхний слой катализатора. Нижний слой катализатора помещают на колосниковой решетке или на слое шаров, уложенных на дне аппарата. На катализаторы (в обоих слоях) укладывают сетки, а сверху слой корундовых шаров или металлических колец Рашига. Катализатор загружают и выгружают через специальные люки. В аппарат загружается 35-45 м<sup>3</sup> катализатора. Поглощение сероводорода осуществляют либо в двухполочном аппарате, аналогичном по конструкции каталитическому реактору (рис. 2.2) или в аппарате шахтного типа (рис. 2.3). В этом случае катализатор загружают одним слоем на шары из глинозема или другого материала, находящиеся в нижней части аппарата. Для вновь проектируемых агрегатов разрабатываются аппараты радиальной конструкции. Подробно характеристики и особенности радиальных и аксиальных аппаратов будут рассмотрены в разделе,

посвященной конверсии оксида углерода.

Таким образом, отечественный поглотитель ГИАП-10 обеспечивает высокую степень очистки и имеет высокую сероемкость при содержании сернистых соединений в очищаемом газе до 40 мг /м<sup>3</sup>. Он хорошо работает и при высоком содержании сернистых соединений при объемной скорости 650 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 1.4

Результаты эксплуатации поглотителя ГИАП-10

Агрегат	Условия очистки		Время работы до проскока серы через I-ый адсорбер, мес.	Сероемкость (динамичная) поглотителя в I-ом адсорбере, %
	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Содержание сернистых соединений в очищаемом газе, мг S/м <sup>3</sup>		
Отечественный	650	0-40	Более 24	-
		35-200	18	25
Импортный	1150	180-240	6	23,5
		25-50	20	-
		50-200	3,5-4,5	14
		180-240	3	12

В дальнейшем планируется выпускать часть поглотителя в формованном виде, в этом случае удастся несколько повысить его емкость (до 28 %), особенно для очистки природного газа с повышенным содержанием серы при объемной скорости 1000-1500 ч<sup>-1</sup>.

С точки зрения дальнейшего развития и увеличения производства оксидноцинкового поглотителя заслуживает внимания вопрос регенерации поглотителя с целью его повторного использования.

#### Цеолитная сероочистка природного газа

Метод очистки природного газа от сернистых соединений с помощью

цеолитов основан на их способности адсорбировать с высокой избирательностью полярные соединения, какими являются соединения серы, из неполярных - в данном случае природного газа. На рис. 2.4 представлена принципиальная схема цеолитной сероочистки природного газа. Объемная скорость газа 500-5000 час<sup>-1</sup>. Степень очистки определяется нагрузкой по газу и содержанием в нем сернистых соединений. Срок службы цеолитов 1-2 года. Объемная скорость обуславливается степенью очистки газа, условиями очистки (продолжительность циклов) и др.

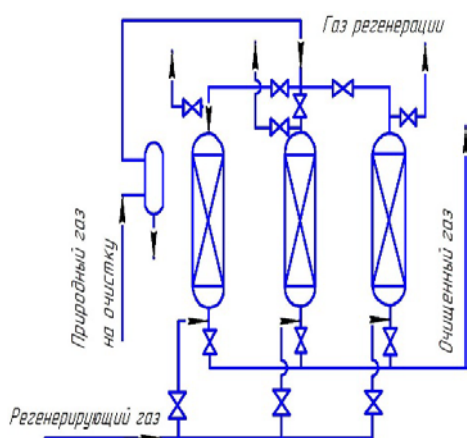


Рис. 1.4. Схема цеолитной сероочистки:  
 1 — сепаратор; 2 — адсорбер в режиме очистки; 3 — резервный адсорбер; 4 — адсорбер в режиме регенерации;  $\blacktriangle \blacktriangleleft$  — открытый ventиль;  $\blacktriangleleft \blacktriangle$  — закрытый ventиль.

Процесс очистки газа синтетическими цеолитами осуществляют в промышленности как в полочных, так и в радиальных аппаратах.

Сорбцию осуществляют при температуре, близкой к комнатной. После насыщения цеолитов сернистыми соединениями их регенерируют при 300-400 °С. Для сероочистки используют цеолит марки NaX, который имеет приблизительно следующий состав:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,5-3,5)\text{SiO}_2$ . Его удельная поверхность колеблется от 800 до 1000 м<sup>2</sup>/г. Статическая сероемкость цеолитов колеблется от 15 до 25 %, емкость до проскока (динамическая) в зависимости от объёмной скорости и давления составляет лишь 1-5 %.

Процесс очистки газа на цеолитах включает три стадии: абсорбцию, нагрев и регенерацию, охлаждение. Оптимальным соотношением продолжительности этих стадий считается 2:1:0,5. Чаще устанавливают три аппарата, а иногда их число достигает шести. Для регенерации цеолитов используют азот или очищенный газ. Количество газа, расходуемого на регенерацию, составляет 5-10 % от объема газа, подаваемого на очистку. Температура регенерации постепенно увеличивается до 350-400 °С.

Основная масса серы (65 %) выделяется при 120-200 °С.

На рис. 1.6 представлены наиболее характерные типы реакторов. Полочные реакторы различаются объемом загрузки и конструкциями колосниковых решеток. Работу установок цеолитной сероочистки проектируют таким образом, чтобы продолжительность стадии регенерации и охлаждения совпадала с продолжительностью стадии насыщения.

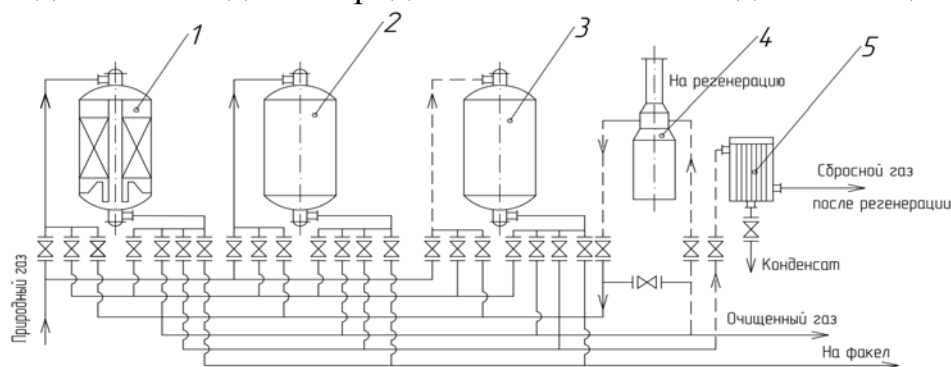


Рис. 1.5. Схема установки очистки природного газа на цеолитах: 1 – 3 – реакторы сераочистки, 4 – огневого подогревателя, 5 – сборник газового конденсата.

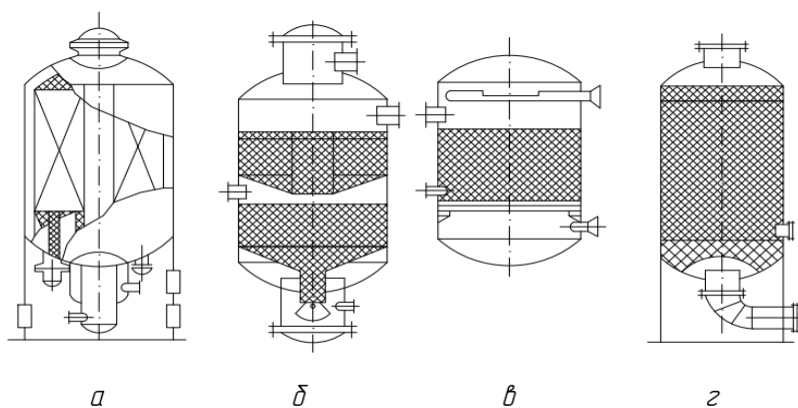


Рис. 1.6. Реакторы адсорбционной и каталитической сероочистки: а — радиальный реактор; б, г — полочные реакторы.

Ниже представлены характерные условия работы установки цеолитной



сероочистки:

Адсорбция	Регенерация	
Рекомендуемое число аппаратов . . .	2-4	
Объемная скорость . . . . .	500-2500	100-400
Температура, °С . . . . .	окружающая среда	250-350
(не более +60 °С)		
Давление, МПа . . . . .	0,2-6,0	0,1-0,3
Сероемкость цеолита в процессе насы- щения, % (масс.) . . . . .	1-6	-
Концентрация сернистых соединений (S) в газах регенерации, г/м <sup>3</sup> :		
средняя . . . . .	-	1-5
пиковая (по опыту эксплуатации) .	-	15-25

Достоинствами метода являются:

- 1) возможность достижения высокой производительности при большой начальной концентрации сернистых соединений.
- 2) Очистка при температуре окружающей среды;
- 3) Высокая экономичность.

К основным недостаткам относится наличие вредных примесей в газах регенерации, что затрудняет их утилизацию и требует применения специальных методов выделения из них серы. Наиболее эффективным адсорбентом является синтетический цеолит марки NaX (за рубежом его прямо обозначать 13 X). Полная адсорбционная емкость цеолита NaX при 25 °С составляет по сероводороду – 165 г/л, по этилмеркаптану-190г/л.

Техническая характеристика цеолита NaX приведена ниже:

Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> ,	не менее 600
Механическая прочность, кгс/мм <sup>2</sup> (МПа),	не менее 0,5 (4,9)
Влагоемкость в динамических условиях, мг/см <sup>3</sup> (на средний диаметр), не менее	
4,5±0,55 мм	95
3,6±0,4 мм	100
2,0±0,2 мм	105
Потери при прокаливании (ППК), %(масс.),	не более 5

Полная адсорбционная емкость цеолита NaX при 25 °С составляет по сероводороду – 165 г/л, по этилмеркаптану-190г/л.

Адсорбционные способы очистки основаны на обратимой сорбции сернистых соединений из газа с последующей их регенерацией с помощью пара, воздуха, очищенного газа или других агентов при повышенной температуре (100-350 °С). В качестве адсорбентов для тонкой очистки газов от сероводорода и сероорганических соединений могут быть эффективно использованы молекулярные сита–синтетические цеолиты, одним из отличительных признаков которых является их своеобразная структура – геометрическая однородность пар. Адсорбционная емкость отечественных синтетических цеолитов по отношению к сероводороду и этилмеркаптану представлена на рис. 1.7.

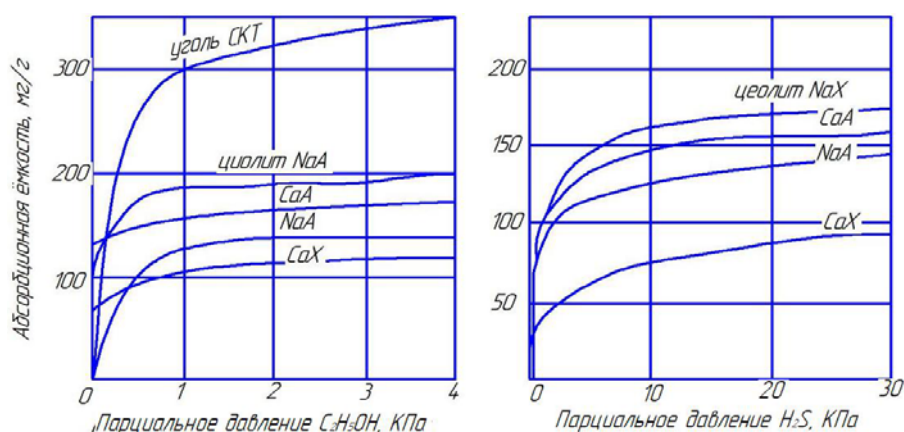


Рис. 1.7. Адсорбционная емкость различных сорбентов по этилмеркаптану (а) и сероводороду (б) при 25 °С.

Промышленный опыт очистки природного газа от сернистых соединений на цеолитах типа NaX(ТУ 38-10281-75) показал высокую эффективность метода в широком диапазоне изменения давления процесса и входных концентрации сернистых соединений. В зависимости от схемы и условий проведения процесса может быть достигнута практически любая степень очистки природного газа от серы, включая достижение остаточного содержания менее 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

На рис. 1.5 представлен один из вариантов схем установки сероочистки с применением синтетических цеолитов. Природный газ из

газопровода последовательно проходит при температуре окружающей среды и под давлением аппараты грубой очистки 1 (до остаточного содержания серы 20-50 мг/м<sup>3</sup>) и тонкой очистки 2 (до остаточного содержания серы 0,5-5 мг/м<sup>3</sup>).

При достижении предельного насыщения аппараты останавливают на регенерацию (реактор 3). Регенерацию проводят частью очищенного газа – 5-20% (об.) при температуре 250-350 °С. По завершении регенерации аппарат охлаждается частью очищенного газа [5-20% (об.)] и включается в схему в качестве резервного или для тонкой очистки.

Работу установок цеолитной сероочистки проектируют таким образом, чтобы продолжительность стадии регенерации и охлаждения совпадала с продолжительностью стадии насыщения.

### *Материальный баланс*

На очистку подают 35000 м<sup>3</sup>/ч газа, содержащего 0,3% (об.) H<sub>2</sub>S. очистку проводят мышьяково-содовым раствором, содержащим 10г/дм<sup>3</sup>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Избыток орошения равен 50%, степень очистки 0,97%. 80% уловленной серы переходит в элементарную серу, а 20% в тиосульфат.

Количество поглощённого сероводорода при степени очистки 0,97 составит:

$$35000 \cdot 0,003 \cdot 0,97 = 101,8 \text{ м}^3$$

Останется H<sub>2</sub>S в газе:  $35000 \cdot 0,0003 - 101,8 = 3,2 \text{ м}^3$

При регенерации раствора получится, кг:

Элементарной серы

$$\frac{101,8 \cdot 32}{22,4} \cdot 0,8 = 116$$

Тиосульфата

$$\frac{101,8 \cdot 32}{224} \cdot 0,2 = 143$$

(32-атомная масса серы)

Так как тиосульфат натрия выделяется в форме пятиводного кристаллогидрата, то его количество равно, кг:

$$\frac{143 \cdot (158 + 5 \cdot 18)}{158} = 224$$

Количество мышьяково-содового раствора  $L$  (в  $\text{дм}^3/\text{м}^3$  газа), необходимого для орошения скруббера, определяем по формуле:

$$\frac{(U + 100) \cdot S}{16,14} = L$$

где  $u$  – избыток орошения сверх стехиометрического количества (50%),  
 $s$  – снижение содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в газе,  $\text{г}/\text{м}^3$ , равное

$$S = \frac{101,8 \cdot 34 \cdot 1000}{22,4 \cdot 35000} = 4,42$$

(34-атомная масса сероводорода

$A$ -содержание  $\text{As}_2\text{O}_3$  в растворе,  $\text{г}/\text{дм}^3$ ).

Количество орошения,  $\text{дм}^3/\text{м}^3$ :

На  $1\text{ м}^3$  газа 
$$L = \frac{(50 + 100) \cdot 4,42}{16,1 \cdot 10} = 4,12$$

На весь объем газа,  $\text{м}^3/\text{ч}$  
$$\frac{4,12 \cdot 35000}{1000} = 144$$

**Расчёт основного аппарата.** В качестве поглотителя используется мышьяково-содовый раствор с содержанием  $\text{As}_2\text{O}_3$  – 16 г/л и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 15 г/л.

Для заданных условий коэффициент абсорбции равен 3  $\text{гH}_2\text{S}$  на  $1\text{ м}^3$  в час. Принимая линейную скорость газа в скруббере равной 0,08 м/с находим сечение аппарата  $S$ ,  $\text{м}^3$ :

$$S = \frac{43000}{0,8 \cdot 3600} = 15$$

Откуда диаметр аппарата будет составлять, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 15}{3,14}} = 4,7$$

Округленно принимаем  $D = 5$  м

Необходимую поверхность насадки находим из уравнения массопередачи

$$F = \frac{V \cdot 2,31g C_n / c_k}{K}$$

где  $V$  – количество очищаемого газа, м<sup>3</sup>/ч;

$C_n$  – начальная концентрация  $H_2S$  в газе, г/м<sup>3</sup>

$C_k$  – конечная концентрация  $H_2S$  в газе после очистки, г/м<sup>3</sup>

$K$  – коэффициент абсорбции, г/(м<sup>3</sup> ч)

$$F = \frac{43000 \cdot 2,31g \frac{18,5}{3,8}}{3} = 23000$$

Поверхность одного ряда хордовой насадки (м<sup>2</sup>) из досок толщиной 10 мм, шириной 120 мм с шириной зазора 13 мм определяем по уравнению:

$$f = \frac{0,785D^2l}{a+1}$$

где  $D$  – диаметр скруббера, м

$a$  – ширина зазора, м

$l$  – толщина доски, м

$$f = \frac{0,785 \cdot 5 \cdot 2 \cdot 0,12}{0,01 + 0,013} = 205$$

Отсюда необходимое количество рядов насадки будет равно

$$n = \frac{F}{f} = \frac{23000}{205} = 115 \text{ рядов}$$

С целью создания резерва поверхности в скруббере принимаем количество рядов насадки равным 125. Тогда поверхность абсорбции ( м<sup>2</sup>) составит :

$$125 \cdot 125 \cdot 205 = 25600$$

Высота насадки (м) будет равно:

$$H = \frac{23000}{15 \cdot 65} = 23,6$$

Насадка расположена пятью ярусами по 25 рядов в каждом.

Количество сероводорода, поглощаемое в скруббере 1 ступени составит, кг/ч:

$$Q = \frac{43000 \cdot (18,5 - 3,8)}{1000} = 632$$

Или в пересчете на серу, кг/ч

$$\frac{632 \cdot 32}{34} = 595$$

Поглотительная способность  $1 \text{ м}^3$  раствора заданной концентрации по сероводороду составит :

$$a = \frac{1634}{198} = 2,75 \text{ кг} / \text{ м}^3$$

Где 198 – молекулярная масса  $\text{As}_2\text{O}_3$

a- поглотительная способность  $1 \text{ м}^3$  раствора

По практическим данным количество  $\text{As}_2\text{O}_3$  в растворе должно быть не менее 15 кг на 1 кг поглощаемой серы, кг/ч, т.е.

$$g = 595 \cdot 15 = 8925$$

Необходимое количество раствора принятой концентрации будет равно, кг

$$\frac{8925}{16} = 560$$

Количество же раствора принятой концентрации, соответствующее стехиометрическому соотношению  $\text{As}_2\text{O}_3$  к  $\text{H}_2\text{S}$  составит ,  $\text{ м}^3/\text{ч}$

$$\frac{632}{2,75} = 230$$

Следовательно в нашем случае избыток раствора против

стехиометрического составит, %:

$$100 \cdot \frac{560 - 230}{230} = 143$$

Интенсивность орошения скруббера ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) будет равна :

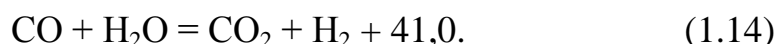
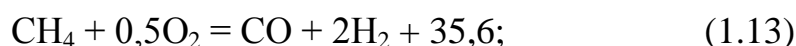
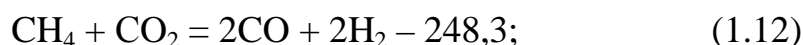
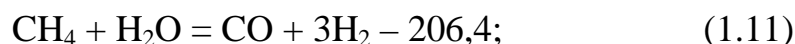
$$\frac{1,2 \cdot 560}{0,785 \cdot 5^2} = 34$$

где 1,2 – коэффициент, учитывающий орошение скруббера 1 ступени перегенерированным раствором

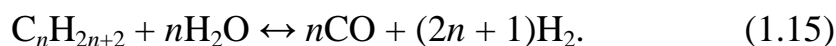
## 1.2. Расчет установки двухступенчатой конверсии $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$

Основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака в настоящее время является каталитическая конверсия углеводородных газов (природный, попутный, нефтяной, коксовый и др.), главная составляющая которых – метан.

Процесс конверсии природных газов осуществляется путем неполного окисления метана и его гомологов различными окислителями – водяным паром, диоксидом углерода, кислородом или смесью окислителей. При этом происходят следующие реакции, кДж:



Аналогичные реакции протекают и при конверсии гомологов метана. При использовании в качестве окислителя водяного пара гомологи метана реагируют по следующему уравнению:



Если требуется получить технический  $\text{H}_2$ , проводят реакцию (1.11) или (1.13) с последующей конверсией  $\text{CO}$  по реакции (1.14). При получении азотоводородной смеси для синтеза  $\text{NH}_3$  необходимое количество  $\text{N}_2$  вводят с воздухом на стадии конверсии углеводородных газов. Для проведения в промышленных условиях эндотермических реакций (1.11) и (1.12) требует-

ся подвод тепла извне. При добавлении  $O_2$  протекает экзотермическая реакция (1.13), что позволяет осуществить процесс конверсии углеводородных газов автотермично.

В табл. 1.1 приведены константы равновесий реакций (1.1)–(1.4) в интервале температур 127–1127°C по наиболее точным спектроскопическим данным.

Из таблицы видно, что константа равновесия реакции (1.3) настолько велика, что концентрация непрореагировавшего  $O_2$  в равновесной газовой смеси практически равна нулю. Поэтому реакцией (1.3) можно пренебречь.

Для протекания с достаточной полнотой эндотермических реакций (1.1) и (1.2) при температуре не ниже 800°C необходимо подводить большое количество тепла в реакционную зону. В промышленности тепло подводится к внешней поверхности труб, изготовленных из жаропрочного сплава и заполненных никелевым катализатором. Тепло поступает от раскаленных стенок топочной камеры, в которой сжигается газообразное или жидкое топливо с избытком воздуха. Смесь углеводорода с водяным паром или с  $CO_2$  непрерывно проходит через трубы с катализатором.

Таблица 1.5

**Константы равновесий реакций конверсии  $CH_4$**

Температура, °C	$K_1 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}}$	$K_2 = \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2}}$	$K_3 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{O_2}^{0,5}}$	$K_4 = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$
127	$2,447 \cdot 10^{-19}$	$1,562 \cdot 10^{-19}$	$4,253 \cdot 10^{13}$	$1,479 \cdot 10^3$
227	$8,732 \cdot 10^{-12}$	$6,626 \cdot 10^{-13}$	$6,710 \cdot 10^{12}$	$1,260 \cdot 10^2$
327	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$1,868 \cdot 10^{-8}$	$2,169 \cdot 10^{12}$	27,08
427	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$2,978 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{12}$	9,017
527	$3,120 \cdot 10^{-2}$	$7,722 \cdot 10^{-3}$	$6,060 \cdot 10^{11}$	4,0388
627	1,306	0,5929	$4,108 \cdot 10^{11}$	2,204
727	26,36	19,32	$3,056 \cdot 10^{11}$	1,374
827	$3,133 \cdot 10^2$	$3,316 \cdot 10^7$	$2,392 \cdot 10^{11}$	0,9444
927	$2,473 \cdot 10^3$	$3,548 \cdot 10^3$	$1,957 \cdot 10^{11}$	0,6966
1027	$1,428 \cdot 10^3$	$2,626 \cdot 10^4$	$1,652 \cdot 10^{11}$	0,5435
1127	$6,402 \cdot 10^4$	$1,452 \cdot 10^5$	$1,425 \cdot 10^{11}$	0,4406

При получении технологического газа для синтеза  $NH_3$  с содержанием 0,2–0,3%  $CH_4$  процесс проводят в две ступени. В первой ступени – трубчатой печи – при температуре 800–820°C на выходе из слоя катализатора  $CH_4$  реагирует с водяным паром приблизительно на 70%. Затем газ с содержанием 8–16% остаточного  $CH_4$  направляется на вторую ступень – реактор шахтного типа, куда подается воздух в количестве, необходимом для полу-



чения азотоводородной смеси стехиометрического состава. За счет сжигания части газа с воздухом температура поднимается примерно до  $1000^{\circ}\text{C}$  и остаточный  $\text{CH}_4$  реагирует практически полностью.

Газ после конверсии  $\text{CH}_4$  охлаждается до  $380^{\circ}\text{C}$ , проходя через теплообменную аппаратуру.  $\text{CO}$ , входящий в состав газа, подвергается двухстадийной конверсии водяным паром – на среднетемпературном (первая ступень) и низкотемпературном катализаторах. Далее конвертированный газ охлаждают и очищают от  $\text{CO}_2$ , остатки  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  гидрируют до  $\text{CH}_4$  на никелеалюминиевом катализаторе при  $350^{\circ}\text{C}$ . Далее проводят компримирование азотоводородной смеси до  $31,38 \cdot 10^6$  Па и синтез  $\text{NH}_3$ .

Схема процесса представлена на рис. 1.8. Природный газ, смешанный с таким количеством азотоводородной смеси, чтобы содержание  $\text{H}_2$  составляло 5–10% об., поступает на центробежный компрессор 1, в котором сжимается до давления 4,1–4,5 МПа. Затем газовая смесь перед поступлением на сероочистку нагревается в огневом подогревателе 2 до температуры  $380$ – $400^{\circ}\text{C}$  дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа. После огневого подогревателя газовая смесь проходит реактор для гидрирования устойчивых органических соединений серы в  $\text{H}_2\text{S}$ , который загружен алюмокобальтмолибденовым или алюмоникельмолибденовым катализатором, и затем последовательно проходит два сероочистных аппарата 4 для поглощения сернистых соединений, загруженных оксидом цинка. При насыщении поглотителя серой его заменяют свежим, не останавливая агрегат. После сероочистки газовая смесь, очищенная до содержания серы не менее  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , с температурой  $370^{\circ}\text{C}$  и давлением 3,9 МПа направляется на паровую конверсию метана в трубчатую печь 6. Перед печью она смешивается с водяным паром до соотношения пар : газ, равного 2,6–3,7 : 1,0.

После смешения парогазовая смесь с температурой  $350$ – $380^{\circ}\text{C}$  направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи, там нагревается за счет теплоты дымовых газов до температуры  $510$ – $540^{\circ}\text{C}$ . Нагретая парогазовая смесь направляется в реакционные трубы печи паровой конверсии метана 6. В реакционных трубах на никелевом катализаторе под давлением 3,6 МПа осуществляется эндотермический процесс паровой конверсии метана и других углеводородов с получением водорода, оксидов углерода (II) и (IV) в соотношении, близком к равновесному, при температуре  $730^{\circ}\text{C}$ . Содержание остаточного метана в конвертированном азе на выходе из труб печи паровой конверсии составляет 9,2–10,0% об.

Теплоту, необходимую для эндотермического процесса паровой конверсии метана, получают за счет сжигания смеси природного газа с танковыми и продувочными газами в горелках, размещенных на потолке печи между ря-

дами реакционных труб. Тепловое напряжение, отнесенное к внутренней поверхности реакционных труб, составляет  $350 \cdot 10^3$  кДж/(м<sup>2</sup>·ч). Расчетная температура стенки труб равна 930°C. Трубчатая печь, кроме радиационной зоны с реакционными трубами, оснащена конвекционной зоной с блоком теплоиспользующей аппаратуры (БТА) и вспомогательной печью, в которой за счет сжигания природного газа образуется пар давлением 10,5 МПа

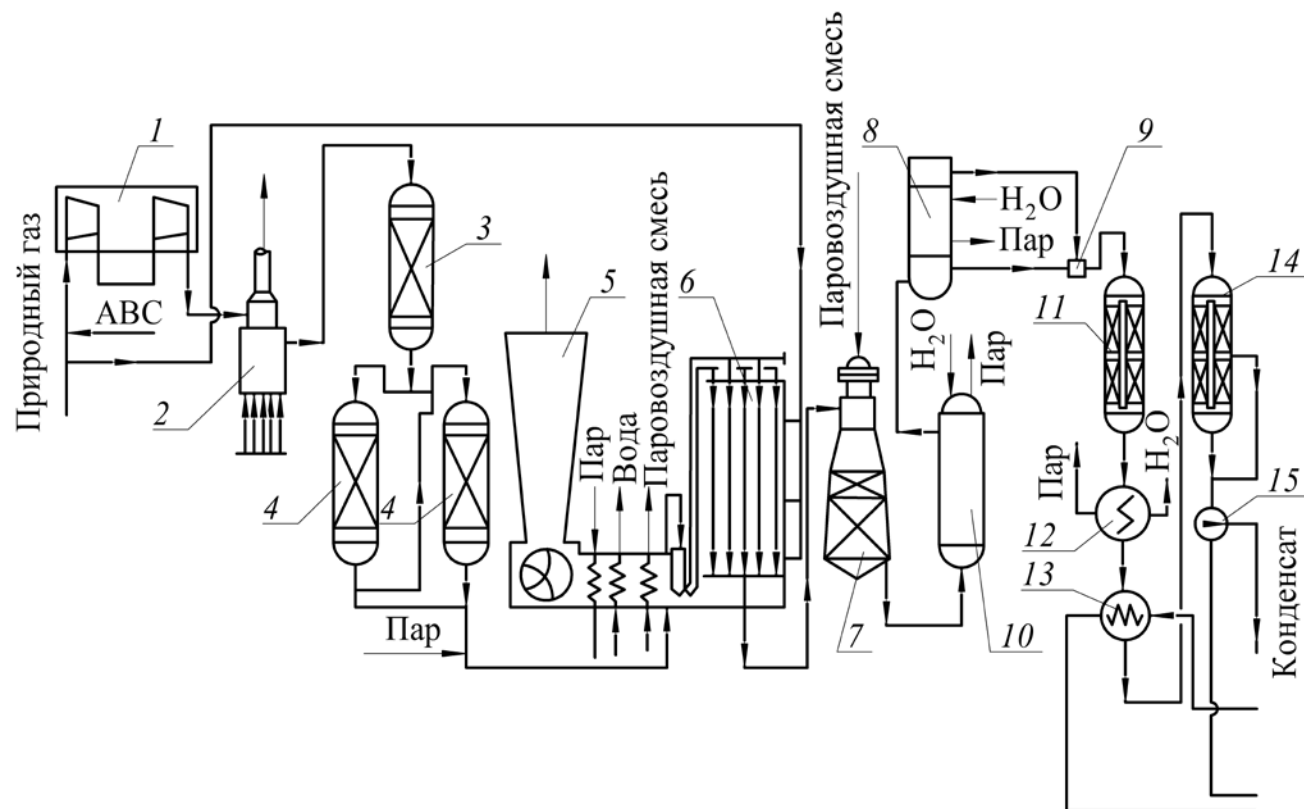


Рис. 1.8. Схема двухступенчатой конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  под давлением  $29,4 \cdot 10^4$ – $39,2 \cdot 10^4$  Па:  
 1 – компрессор; 2 – подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений;  
 4 – адсорберы сероводорода; 5 – дымовая труба; 6 – трубчатая печь; 7 – шахтный конвертор;  
 8, 10 – котлы-утилизаторы; 9 – увлажнитель; 11 – конвертор  $\text{CO}$  первой ступени;  
 12 – котел-утилизатор; 13 – подогреватель;  
 14 – конвертор  $\text{CO}$  второй ступени; 15 – охладитель

Дымовые газы после вспомогательной печи направляются в конвекционную зону печи и выбрасываются через дымовую трубу 5.

После трубчатой печи конвертированная парогазовая смесь по футерованному соединительному трубопроводу подается в шахтный конвертор метана второй ступени 7. Конверсия остаточного метана в нем осуществляется паром и воздухом на никелевом катализаторе.

В верхней части шахтного конвертора расположен смеситель, в который через центральную трубу поступает паровоздушная смесь с температурой 485°C, а по кольцевому пространству – парогазовая смесь с температурой 870°C. Воздух в конвертор подается центробежным компрессором с приводом от конденсационной паровой турбины. Он не должен содержать соединений серы и хлора.

Объем воздуха для процесса подбирают таким образом, чтобы перед отделением синтеза обеспечить соотношение  $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2$ , равное 3,1 : 1,0. Перед подачей в конвертор метана в воздух постоянно дозируется пар с давлением 4,1 МПа и температурой 370°C. Соотношение пар : воздух составляет 0,1 : 1,0.

После смесителя парогазовоздушная смесь поступает на никелевый катализатор. Для предохранения от перегрева и обеспечения нормальной работы катализатора над ним в конверторе метана имеется свободный объем, в котором происходит горение части газа с кислородом воздуха. Затем парогазовая смесь проходит последовательно через шестигранные огнеупорные плитки, служащие для равномерного распределения газового потока по сечению конвертора, слой термостойкого алюмохромового катализатора и никелевого катализатора. Процесс конверсии метана осуществляется при температуре на выходе 1000°C и объемной скорости 3500 ч<sup>-1</sup>. Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе составляет 0,3% об.

Конвертированная парогазовая смесь после шахтного конвертора метана охлаждается в котлах-утилизаторах I ступени 10, II ступени 8 и с температурой 470°C направляется через увлажнитель 9 на конверсию оксида углерода (II).

После увлажнителя конвертированная смесь с соотношением пар : газ, равным 0,57, поступает в конвертор I ступени 11, в котором на среднетемпературном железохромовом катализаторе при температуре на выходе 350°C, объемной скорости до 2000 ч<sup>-1</sup> протекает реакция конверсии оксида углерода (II) с водяным паром. Остаточное содержание оксида углерода (II) после конвертора I ступени составляет 3,5% (в пересчете на сухой газ).

После конвертора I ступени теплота парогазовой смеси используется для получения насыщенного пара с давлением 10,5 МПа в котле-утилизаторе 12. При этом парогазовая смесь охлаждается до 330°C.

Затем парогазовая смесь охлаждается до температуры 220°C в подогревателе 13, нагревая при этом очищенный от CO<sub>2</sub> конвертированный газ перед метанированием до 300°C. После подогревателя парогазовая смесь с температурой 220°C и соотношением пар : газ, равным 0,45, поступает в конвертор CO II ступени 14. В нем на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000 ч<sup>-1</sup> и температуре на выходе 250°C происходит конверсия оксида углерода (II) с водяным паром до содержания CO в конвертированном газе 0,15–0,5% об. Далее конвертированный газ поступает в охладитель 15, где охлаждается, после чего направляется в отделение абсорбции CO<sub>2</sub>.

**Расчет материального и теплового балансов трубчатой печи.** Расчеты ведем на 100 м<sup>3</sup> поступающего на конверсию природного газа (табл. 1.6). Для гидрирования устойчивых органических соединений серы в H<sub>2</sub>S к 1 м<sup>3</sup> природного газа добавляем 0,1 м<sup>3</sup> азотоводородной смеси.

Сумма C<sub>1</sub> в углеводородах смешанного газа:

$$93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + \\ + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = 105,47.$$

Таблица 1.6

**Характеристики газов на входе в трубчатую печь**

Компоненты	Природный газ, м <sup>3</sup> (об. %)	Азотоводородная смесь		Смешанный газ		
		м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	кг
CO <sub>2</sub>	0,08	–	–	0,08	0,07	0,16
CH <sub>4</sub>	93,70	0,100	1,00	93,80	85,27	67,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	–	–	3,20	2,90	4,29
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	–	–	1,14	1,04	2,24
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	–	–	0,32	0,29	0,83
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	–	–	0,09	0,08	0,29
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	–	–	0,02	0,02	0,08
H <sub>2</sub>	–	7,416	74,16	7,416	6,74	0,66
Ar	–	0,030	0,30	0,03	0,03	0,05
N <sub>2</sub>	1,45	2,454	24,54	3,904	3,56	4,88
<i>Итого</i>	100	10,0	100	110,0	100	80,48

*Исходные данные.* Давление парогазовой смеси: на входе в печь составляет  $37,265 \cdot 10^5$  Па, на выходе –  $32,362 \cdot 10^5$ – $33,343 \cdot 10^5$  Па. Объемное отношение пар : природный газ равно  $3,7 : 1,0$ . Температура парогазовой смеси на входе  $525^\circ\text{C}$ . Содержание  $\text{CH}_4$  в сухом газе на выходе 9%. Гомологи  $\text{CH}_4$  разлагаются нацело. Температура на выходе из реакционных труб: равновесная –  $805^\circ\text{C}$ , фактическая –  $825^\circ\text{C}$ . Соотношение между содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в выходящем газе соответствует состоянию равновесия реакции (1.4) при  $825^\circ\text{C}$ . Температура дымовых газов на выходе из печи составляет  $1040^\circ\text{C}$ .

Обозначим (в  $\text{м}^3$ ):  $V$  – объем сухого газа на выходе;  $a$  – содержание  $\text{CO}_2$  в выходящем газе;  $b$  – содержание  $\text{CO}$  в выходящем газе;  $c$  – содержание  $\text{H}_2$  в выходящем газе;  $d$  – объем водяного пара, вступившего в реакцию с углеводородами;  $x$  – объем сжигаемого в печи природного газа.

Составляем балансовые уравнения по элементам во влажном газе на входе и выходе из трубчатой печи.

***Материальный баланс.***

*Баланс по С:*

$$0,08 + 93,8 + 3,2 \cdot 2 + 1,14 \cdot 3 + 0,32 \cdot 4 + 0,09 \cdot 5 + 0,02 \cdot 6 = \\ = a + b + 0,09V; \quad (1.6)$$

$$105,55 = a + b + 0,09V. \quad (1.7)$$

*Баланс по  $\text{H}_2$ :*

$$7,416 + 93,8 \cdot 2 + 3,2 \cdot 3 + 1,14 \cdot 4 + 0,32 \cdot 5 + 0,09 \cdot 6 + \\ + 0,02 \cdot 7 + 370 = c + 2 \cdot 0,09V + (370 - d); \quad (1.8)$$

$$d = c + 0,18V - 211,456. \quad (1.9)$$

*Баланс по  $\text{O}_2$ :*

$$0,08 + 0,5 \cdot 370 = a + 0,5b + 0,5 \cdot (370 - d); \quad (1.10)$$

$$0,08 = a + 0,5b - 0,5d. \quad (1.11)$$

Объем сухого газа на выходе будет равен

$$V = a + b + c + 0,09V + 0,03 + 3,904; \quad (1.12)$$

$$-3,934 = a + b + c - 0,91V. \quad (1.13)$$

Равновесие реакции (1.4) при  $825^\circ\text{C}$  запишется уравнением

$$K_4 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{ac}{b(370 - d)} = 0,95. \quad (1.14)$$

Определяем  $c$ , вычитая уравнение (1.13) из уравнения (1.7):

$$105,55 = a + b + 0,09V - (3,934 + a + b + c - 0,91V); \quad (1.15)$$

$$c = V - 109,484. \quad (1.16)$$

Подставляя значение  $c$  в уравнение (1.9), получим

$$d = (V - 109,484) + 0,18V - 211,456; \quad (1.17)$$

$$d = 1,18V - 320,94. \quad (1.18)$$

Решаем совместно уравнения (1.7) и (1.11):

$$a + b + 0,09V - 105,55 = a + 0,5b - 0,5d - 0,08; \quad (1.19)$$

$$105,47 = 0,5b + 0,09V + 0,5d. \quad (1.20)$$

Подставляем сюда значение  $d$  из уравнения (1.18):

$$105,47 = 0,5b + 0,09V + 0,5 \cdot (1,18V - 320,94); \quad (1.21)$$

$$b = 531,88 - 1,36V. \quad (1.22)$$

После подстановки в уравнение (1.13) значений  $b$  из уравнения (1.22) и  $c$  из уравнения (1.16) получаем

$$3,934 = a + (531,88 - 1,36V) + (V - 109,484) - 0,91V; \quad (1.23)$$

$$a = 1,27V - 426,33. \quad (1.24)$$

Подставляя в уравнение равновесия реакции (1.14) значения  $a$  из уравнения (1.24),  $c$  из уравнения (1.16),  $b$  из уравнения (1.22) и  $d$  из уравнения (1.18), получаем

$$K_4 = \frac{(1,27V - 426,33) \cdot (V - 109,484)}{(531,88 - 1,36V) \cdot (370 - 1,18V + 320,94)} = 0,95;$$

$$V_1 = 364,06, \quad V_2 = 3264,05,$$

откуда  $V = 364,06$ .

Подставляя найденное значение  $V$  в уравнения (1.16), (1.18), (1.22), (1.24), определяем объемы всех компонентов конвертированного газа:

$$a = 36,026; \quad b = 36,76; \quad c = 254,576; \quad d = 108,65.$$

Правильность решения уравнений проверяем подстановкой значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в уравнение (1.14). Получаем  $K_4 = 0,955$ , что достаточно хорошо совпадает с табличным значением константы равновесия реакции водяного

газа (1.4) при 825°C ( $K_4 = 0,95$ ). Материальный баланс трубчатой печи представлен в табл. 1.3.

Таблица 1.7

Материальный баланс трубчатой печи

Компоненты	Приход			Расход					
	смешанный газ			влажный газ			сухой газ		
	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг	м <sup>3</sup>	об. %	кг
CO <sub>2</sub>	0,08	0,02	0,16	36,026	5,76	70,77	36,026	9,89	70,77
CO	—	—	—	36,760	5,88	45,95	36,760	10,10	45,95
H <sub>2</sub>	7,416	1,55	0,66	254,576	40,70	22,73	254,576	69,93	22,73
CH <sub>4</sub>	93,80	19,54	67,00	32,764	5,24	23,40	32,764	9,00	23,40
N <sub>2</sub>	3,904	0,81	4,88	3,904	0,62	4,88	3,904	1,07	4,88
Ar	0,03	0,01	0,05	0,030	0,01	0,05	0,030	0,01	0,05
H <sub>2</sub> O	370	77,08	297,32	261,350	41,79	210,01	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	0,67	4,29	—	—	—	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	0,24	2,24	—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	0,07	0,83	—	—	—	—	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	0,02	0,29	—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	0,01	0,08	—	—	—	—	—	—
<i>Итого</i>	480	100	377,80	625,41	100	377,79	364,06	100	167,78

Отношение пар : газ на выходе из печи (табл. 1.3) равно

$$X_1 = \frac{\Pi_1}{\Gamma_1} = \frac{370 - d}{V}, \quad (1.25)$$

где  $\Pi_1$  – объем пара в газе после трубчатой печи, м<sup>3</sup>;

$\Gamma_1$  – объем газа после трубчатой печи, м<sup>3</sup>.

$$X_1 = \frac{370 - 108,65}{364,06} = 0,7179.$$

Степень конверсии CH<sub>4</sub> (по C<sub>1</sub> в углеводородах смешанного газа), %:

$$\frac{(105,47 - 32,764) \cdot 100}{105,47} = 68,9.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса трубчатой печи следующее:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе в печь, кДж;



$Q_2$  – тепло, выделяющееся при сжигании  $x$  м<sup>3</sup> природного газа, кДж;

$Q_3$  – расход тепла на реакции, кДж;

$Q_4$  – тепло парогазовой смеси на выходе из печи, кДж;

$Q_5$  – тепло дымовых газов на выходе из печи, кДж;

$Q_6$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

*Приход тепла:*

$$Q_1 = 110 \cdot 2,1717 \cdot 525 + 370 \cdot 1,5960 \cdot 525 = 435\,430,$$

где 110 – объем природного газа, поступающего на конверсию с добавкой азотоводородной смеси, м<sup>3</sup>;

2,1717 – средняя теплоемкость сухого смешанного газа от 0 до 525°C, кДж/(м<sup>3</sup>·°C);

370 – общий объем водяного пара, поступившего в печь (261,35 + 108,65), м<sup>3</sup>;

1,5960 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 525°C, кДж/(м<sup>3</sup>·°C).

Для определения теплотворной способности природного газа принимаем следующие значения теплотворной способности отдельных углеводородов (кДж/м<sup>3</sup>): CH<sub>4</sub> – 35 840; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 63 760; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 91 020; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 118 650; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 146 080.

Низшую теплотворную способность 1 м<sup>3</sup> природного газа можно рассчитать, используя данные табл. 1.2 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> приплюсован к C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), кДж:

$$0,937 \cdot 35\,840 + 0,032 \cdot 63\,760 + 0,0114 \cdot 91\,020 + 0,0032 \cdot 118\,650 + \\ + 0,0011 \cdot 146\,080 = 37\,180.$$

Температуру природного газа и воздуха, поступающих на сжигание в горелках, принимаем равной 0°C.

Тогда

$$Q_2 = 37\,180x.$$

Всего тепла поступает, кДж,

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 = 435\,430 + 37\,180x.$$

*Расход тепла.* Тепловой эффект реакции согласно закону Гесса определяем из разности

$$Q_3 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{н}},$$

где  $\sum Q_{\text{к}}$  – алгебраическая сумма теплот образования соединений в конечной парогазовой смеси, кДж;

$\sum Q_n$  – алгебраическая сумма теплот образования соединений в начальной парогазовой смеси, кДж.

Принимаем следующие значения теплот образования ( $\Delta H$ ) соединений при 0°C (кДж/м<sup>3</sup>): CO<sub>2</sub> – 17 547; CO – 4932; H<sub>2</sub>O – 10 789; CH<sub>4</sub> – 3295; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 3697; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 4517; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 5489; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 6364.

Тогда расход тепла с учетом табл. 1.3 будет

$$Q_3 = 36,026 \cdot 17\,547 + 36,76 \cdot 4932 + 32,764 \cdot 3295 + 261,35 \cdot 10\,789 - 0,08 \cdot 17\,547 - 93,8 \cdot 3295 - 3,2 \cdot 3697 - 1,14 \cdot 4517 - 0,32 \cdot 5489 - 0,11 \cdot 6364 - 370 \cdot 10\,789 = -580\,800;$$

$$Q_4 = 625,41 \cdot 1,5814 \cdot 825 = 815\,900,$$

где 625,41 – объем влажного газа на выходе из печи, м<sup>3</sup>;

1,5814 – средняя теплоемкость влажного газа на выходе от 0 до 825°C, кДж/(м<sup>3</sup>·°C).

Для вычисления  $Q_5$  определяем количество и состав дымовых газов при сжигании 1 м<sup>3</sup> природного газа до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Теоретический расход O<sub>2</sub> на сжигание, м<sup>3</sup>:

$$0,937 \cdot 2 + 0,03 \cdot 3,5 + 0,0114 \cdot 5 + 0,0032 \cdot 6,5 + 0,0009 \cdot 8 + 0,0002 \cdot 9,5 = 2,073.$$

Расход воздуха на сжигание при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha$ , равном 1,25, м<sup>3</sup>:

$$\frac{2,073 \cdot 1,25}{0,21} = 12,34,$$

в том числе N<sub>2</sub> = 12,34 · 0,78 = 9,625 м<sup>3</sup>; Ar = 12,34 · 0,01 = 0,123 м<sup>3</sup>; O<sub>2</sub> = 12,34 · 0,21 = 2,592 м<sup>3</sup>.

Объем и состав дымовых газов, образующихся при сжигании 1 м<sup>3</sup> природного газа при  $\alpha = 1,25$ , представлен в табл. 1.4. При сжигании  $x$  м<sup>3</sup> природного газа образуется 13,374 м<sup>3</sup> (см. табл. 1.4) дымовых газов. Средняя теплоемкость влажных дымовых газов от 0 до 1040°C равна 1,5180 кДж/(м<sup>3</sup>·°C).

Таблица 1.8

Состав дымовых газов при сжигании 1 м<sup>3</sup> природного газа

Компоненты	м <sup>3</sup>	об. %
CO <sub>2</sub>	1,055	7,90
O <sub>2</sub>	0,519	3,88
N <sub>2</sub>	9,639	72,07
Ar	0,123	0,91
H <sub>2</sub> O	2,038	15,24
<i>Итого</i>	13,374	100

Отсюда, кДж:

$$Q_5 = 13,374x \cdot 1,5180 \cdot 1040 = 21\,127x.$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_6$  по практическим данным принимаем равными 83 740 кДж на 100 м<sup>3</sup> природного газа, подвергаемого конверсии.

Всего тепла расходуется, кДж,

$$Q_{\text{расх}} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 580\,800 + 815\,900 + 21\,127x + 83\,740 = 1\,480\,440 + 21\,127x.$$

Уравнение теплового баланса печи:

$$435\,430 + 37\,180x = 1\,480\,440 + 21\,127x,$$

откуда

$$x = 65,1 \text{ м}^3.$$

Из сводного теплового баланса трубчатой печи (табл. 1.5) видно, что теплота сгорания природного газа составляет около 85% от общего прихода тепла. Значительное количество тепла, выносимого дымовыми газами (48% от общего расхода тепла), используется в блоке теплоиспользующей аппаратуры, расположенном в радиантной секции трубчатой печи и имеющей с ней общие металлоконструкции. Здесь дымовые газы охлаждаются с 1040 до 160°С.

Таблица 1.9

**Тепловой баланс трубчатой печи**

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
1. Со смесью природного газа и водяного пара при 525°С	435 430	15,3	1. С парогазовой смесью на выходе из печи при 825°С	815 900	28,6
2. Теплота сгорания природного газа	2 420 410	84,7	2. С дымовыми газами на выходе из печи при 1040°С	1 375 400	48,2
			3. Теплота реакций при 0°С	580 800	20,3
			4. Потери в окружающую среду	83 740	2,9
<i>Итого</i>	2 855 840	100	<i>Итого</i>	2 855 840	100

**Расчет материального и теплового баланса конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени.** Расчеты ведем на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа после трубчатой печи, что соответствует следующему объему природного газа,  $\text{м}^3$ :

$$\text{ПГ} = \frac{\Gamma_2}{3,6406}, \quad (1.26)$$

где  $3,6406 = \frac{V}{100}$  – увеличение объема сухого газа в результате конверсии углеводородов в трубчатой печи;

$\Gamma_2$  – принятый объем сухого газа после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ .

$$\text{ПГ} = \frac{100}{3,6406} = 27,47 \text{ м}^3.$$

В линию подачи воздуха (в конвертор II ступени) для безопасности непрерывно добавляется водяной пар:  $15 \text{ м}^3$  пара на  $100 \text{ м}^3$  конвертируемого природного газа.

На  $100 \text{ м}^3$  сухого газа после трубчатой печи добавляется водяного пара,  $\text{м}^3$ ,

$$\text{П}_д = \frac{\text{ПГ} \cdot 15}{\Gamma_2} = \frac{27,47 \cdot 15}{100} = 4,12. \quad (1.27)$$

С учетом этого пара отношение пар : газ перед конвертором  $\text{CH}_4$  II ступени составляет

$$X_2 = \frac{\text{П}_2 + \text{П}_д}{\Gamma_2} = \frac{71,79 + 4,12}{100} = 0,7591, \quad (1.28)$$

где  $\text{П}_2$  – объем пара после трубчатой печи, приходящийся на  $100 \text{ м}^3$  конвертируемого природного газа  $((41,79 \cdot 100) / (100 - 41,79))$ ,  $\text{м}^3$ .

*Исходные данные.* На входе в конвертор температура парогазовой смеси  $815^\circ\text{C}$  (с учетом ее охлаждения в трубопроводе); температура воздуха –  $480^\circ\text{C}$ ; температура добавляемого пара –  $480^\circ\text{C}$ .

На выходе из конвертора: давление  $31,381 \cdot 10^5 - 32,362 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$ ; содержание  $\text{CH}_4$  в сухом газе  $0,3\%$ ; температура равновес-

ная –  $970^\circ\text{C}$ , фактическая –  $1000^\circ\text{C}$ .

Соотношение между содержанием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в конвертированном газе соответствует состоянию равновесия реакции (1.4) при  $1000^\circ\text{C}$ .

Обозначим (в м<sup>3</sup>):  $d$  – объем водяного пара, вступившего в реакцию с  $\text{CH}_4$ , минус количество водяного пара, образовавшегося при сгорании  $\text{H}_2$ ;  $y$  – расход воздуха.

Обозначения  $V, a, b, c$  – те же, что для трубчатой печи.

**Материальный баланс.** Составляем балансовые уравнения по элементам для парогазовой смеси на входе и выходе, учитывая данные табл. 1.3.

*Баланс по С:*

$$9,89 + 10,1 + 9 = a + b + 0,003V; \quad (1.29)$$

$$28,99 = a + b + 0,003V. \quad (1.30)$$

*Баланс по H<sub>2</sub>:*

$$69,93 + 9 \cdot 2 + 75,91 = c + 0,003V \cdot 2 + (75,91 - d); \quad (1.31)$$

$$87,93 = c + 0,006V - d. \quad (1.32)$$

*Баланс по O<sub>2</sub>:*

$$9,89 + 0,5 \cdot 10,1 + 0,5 \cdot 75,91 + 0,21y = a + 0,5b + 0,5(75,91 - d); \quad (1.33)$$

$$14,94 = a + 0,5b - 0,5d - 0,21y. \quad (1.34)$$

Объем сухого газа на выходе из конвертора:

$$V = a + b + c + 0,003V + 1,07 + 0,01 + 0,78y + 0,01y. \quad (1.35)$$

Соотношение водорода к азоту должно быть 3, на практике берем 3,14, т. е.

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + c}{1,07 + 0,78y} = 3,14. \quad (1.36)$$

Уравнение равновесия реакции (1.4) при 1000°C:

$$K_4 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{a \cdot c}{b \cdot (75,91 - d)} = 0,58. \quad (1.37)$$

Это значение соответствует табличному.

Вычитая уравнение (1.35) из уравнения (1.30), получаем

$$28,99 = a + b + 0,003V - (a + b + c + 0,003V + 1,07 + 0,01 + 0,78y + 0,01y - V); \quad (1.38)$$

$$V = 30,07 + c + 0,79y. \quad (1.39)$$

Определяем значение  $b$  из уравнения (1.36):

$$b = 3,3598 - c + 2,4492y. \quad (1.40)$$

Подставляем в уравнение (1.30) значения  $b$  из уравнения (1.40) и  $V$  из уравнения (1.39):

$$28,99 = a + (3,3598 - c + 2,4492y) + 0,003 \cdot (30,07 + c + 0,79y); \quad (1.41)$$

$$a = 25,54 + 0,997c - 2,45157y. \quad (1.42)$$

В уравнение (1.32) подставляем значение  $V$  из уравнения (1.39):

$$87,93 = c + 0,006 \cdot (30,07 + c + 0,79y) - d; \quad (1.43)$$

$$d = 1,006c + 0,00474y - 87,7496. \quad (1.44)$$

После подстановки найденных значений  $a$ ,  $b$  и  $d$  в уравнение (1.34) находим

$$14,94 = (25,54 + 0,997c - 2,45157y) + 0,5 \times (3,3598 - c + 2,4492y) - \\ - 0,5 \cdot (1,006c + 0,00474y - 87,7496) - 0,21y; \quad (1.45)$$

$$y = 39,014 - 0,0041685c. \quad (1.46)$$

Аналогично, подставляя значения  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и  $y$  в уравнение равновесия реакции (1.37), определяем  $c$ :

$$K_4 = \frac{(25,54 + 0,997c - 2,45157y) \cdot c}{(3,3598 - c + 2,4492y) \cdot (75,91 - (1,006c + 0,00474y - 87,7496))} = \\ = 0,58; \\ c = 80,219.$$

Далее подставляем  $c$  в уравнения (1.40), (1.42), (1.44), (1.46) и определяем объем всех компонентов конвертированного газа, м<sup>3</sup>:

$$a = 10,689; b = 17,878;$$

$$d = -6,866; y = 38,681.$$

Отрицательное значение величины  $d$  означает, что объем водяного пара, образовавшегося при сжигании Н<sub>2</sub> с О<sub>2</sub> воздуха, превышает расход пара на реакцию с СН<sub>4</sub>.

Подстановка значений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  в уравнение (1.37) дает величину  $K_4 = 0,579$  (табличное значение  $K_4$  при 1000°С равно 0,58), что подтверждает правильность решения всех уравнений.

Материальный баланс шахтного конвертора представлен в табл. 1.6.

Отношение пар : газ на выходе из конвертора СН<sub>4</sub>II ступени:

$$X_3 = \frac{\Pi_3}{\Gamma_3}, \quad (1.47)$$

где  $\Pi_3$  – объем пара на выходе из конвектора  $\text{CH}_4$  II ступени,  $\text{м}^3$ ;  
 $\Gamma_3$  – объем газа на выходе из конвектора  $\text{CH}_4$  II ступени,  $\text{м}^3$ .

$$X_3 = \frac{82,776}{140,85} = 0,588.$$

Таблица 1.10

**Материальный баланс шахтного конвертора**

Компо- ненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг	$\text{м}^3$	об. %	кг
$\text{CO}_2$	9,935	4,63	19,52	10,689	4,77	20,99	10,689	7,59	20,99
$\text{CO}$	10,097	4,71	12,62	17,878	7,98	22,35	17,878	12,69	22,35
$\text{H}_2$	69,927	32,59	6,24	80,219	35,91	7,16	80,219	56,96	7,16
$\text{CH}_4$	8,999	4,19	6,43	0,423	0,19	0,30	0,423	0,30	0,30
$\text{N}_2$	31,243	14,56	39,05	31,241	13,96	39,05	31,241	22,18	39,05
$\text{Ar}$	0,356	0,17	0,64	0,400	0,18	0,71	0,400	0,28	0,71
$\text{H}_2\text{O}$	75,91	35,37	60,99	82,776	37,01	66,52	–	–	–
$\text{O}_2$	8,123	3,79	11,60	–	–	–	–	–	–
<i>Итого</i>	214,59	100	157,09	223,626	100	157,08	140,85	100	90,56

*Примечание.* 0,423 рассчитываем исходя из условия содержания  $\text{CH}_4$  в сухом газе 0,3% на выходе из конвертора II ступени; 31,241 – по соотношению  $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = 3,14$ ;  
0,400 – содержание  $\text{Ar}$ , составляющее 1% от поступающего воздуха; объем водяного пара определяется с учетом образовавшегося при сжигании  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  воздуха  $82,766 = 75,91 + 6,866$ .

Степень конверсии  $\text{CH}_4$  (по  $\text{C}_1$  в углеводородах смешанного газа на входе в трубчатую печь), %:

$$\frac{105,47 - 0,423 \cdot 3,6406}{105,47} \cdot 100 = 98,54.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса конвертора  $\text{CH}_4\text{II}$  ступени имеет вид

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе, кДж;  
 $Q_2$  – тепловой эффект реакций при  $0^\circ\text{C}$ , кДж;  
 $Q_3$  – тепло воздуха на входе, кДж;  
 $Q_4$  – тепло парогазовой смеси на выходе, кДж;  
 $Q_5$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

Приход тепла, кДж:

$$Q_1 = 100 \cdot 1,5135 \cdot 815 + 71,79 \cdot 1,646 \cdot 815 + 4,12 \cdot 1,5847 \cdot 480 = 224\,240,$$

где 100 – объем сухого газа, поступающего в конвертор после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ ;

1,5135 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до  $815^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

71,79 – количество водяного пара, поступающего в конвертор с газом после трубчатой печи,  $\text{м}^3$ ;

1,6467 и 1,5847 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до  $815^\circ\text{C}$  и от 0 до  $480^\circ\text{C}$  соответственно,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

4,12 – количество водяного пара, добавляемого в конвертор,  $\text{м}^3$ .

Тепловой эффект реакций определяем из разности, кДж,

$$Q_2 = \sum Q_{\text{к}} - \sum Q_{\text{н}} = 10,689 \cdot 17\,547 + 17,878 \cdot 4932 + \\ + 0,423 \cdot 3295 + 82,776 \cdot 10\,789 - 9,89 \cdot 17\,547 - \\ - 10,1 \cdot 4932 - 9 \cdot 3295 - 75,91 \cdot 10\,789 = 98\,430;$$

$$Q_3 = 38,681 \cdot 1,3398 \cdot 480 = 24\,830,$$

где 38,681 – объем воздуха, поступившего в конвертор ( $\nu$ ),  $\text{м}^3$ ;

1,3398 – средняя теплоемкость воздуха от 0 до  $480^\circ\text{C}$ ,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$ ;

480 – температура,  $^\circ\text{C}$ .

Всего приход тепла составляет, кДж,

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 224\,240 + 98\,430 + 24\,830 = 347\,500.$$

Потери тепла в окружающую среду  $Q_5$  принимаем равными 5% от всего прихода тепла, кДж:

$$Q_5 = 347\,500 \cdot 0,05 = 17\,375.$$

Тепло парогазовой смеси на выходе следующее:

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_5,$$

$$Q_4 = 224\,240 + 98\,430 + 24\,830 - 17\,375 = 330\,125.$$

Следовательно, находим температуру на выходе парогазовой смеси,  $^\circ\text{C}$ :



$$T = \frac{330\,125}{223,626 \cdot 1,535} = 961,72,$$

где 223,626 – объем влажной парогазовой смеси на выходе, м<sup>3</sup>;  
1,535 – средняя теплоемкость парогазовой смеси от 0 до 1000°С,  
кДж/(м<sup>3</sup>·°С).

Всего расход тепла будет, кДж,

$$330\,125 + 17\,375 = 347\,500.$$

Таблица 1.11

**Тепловой баланс конвертора СН<sub>4</sub> II ступени**

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
1. С парогазовой смесью после трубчатой печи при 815°С	224 240	64,54	1. С парогазовой смесью при 961,72°С 2. Потери в окружающую среду	330 125	95
2. С воздухом при 480°С	24 830	7,14		17 375	5
3. Теплота реакций при 0°С	98 430	28,32			
<i>Итого</i>	347 500	100	<i>Итого</i>	347 500	100

**Расчет материального и теплового балансов конвертора СО I ступени. Исходные данные.** Температура парогазовой смеси на выходе 440°С; степень достижения равновесия 0,9; отношение пар : газ на входе 0,588; давление газа на выходе –  $27,459 \cdot 10^5$  Па. Расчеты ведем на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, поступающего в конвертор СО I ступени.

**Материальный баланс.** Обозначим через  $x$  количество прореагировавшего СО при достижении равновесия, м<sup>3</sup>.

Константу равновесия реакции (1.4) при температуре 440°С, равную 8,2, можно записать следующим образом:

$$K_4 = \frac{(7,59 + x) \cdot (56,96 + x)}{(12,69 - x) \cdot (58,8 - x)} = 8,2,$$

$$K_4 = \frac{432,32 + x^2 + 64,55x}{746,17 + x^2 - 71,49x} = 8,2,$$

$$432,32 + x^2 + 64,55x = 6118,59 + 8,2x^2 - 586,22x,$$

$$7,2x^2 - 650,77x + 5686,27 = 0,$$

$$x = 9,81 \text{ м}^3,$$

где 7,59 – объем CO<sub>2</sub>, выходящий из конвертора СН<sub>4</sub>II ступени, в пересчете на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, м<sup>3</sup>;

56,96 – объем Н<sub>2</sub>, выходящий из конвертора СН<sub>4</sub>II ступени, в пересчете на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, м<sup>3</sup>;

12,69 – объем СО, выходящий из конвертора СН<sub>4</sub>II ступени, в пересчете на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, м<sup>3</sup>;

58,8 – объем Н<sub>2</sub>О, выходящий из конвертора СН<sub>4</sub>II ступени, в пересчете на 100 м<sup>3</sup> сухого газа, м<sup>3</sup>.

Фактически прореагировало СО, м<sup>3</sup>,

$$x_{\text{факт}} = 9,81 \cdot 0,9 = 8,83.$$

Материальный баланс конвертора СО I ступени представлен в табл. 1.8.

Таблица 1.12

**Материальный баланс конвертора СО I ступени**

Компо- ненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	м <sup>3</sup>	об.%	кг	м <sup>3</sup>	об.%	кг	м <sup>3</sup>	об.%	кг
СО <sub>2</sub>	7,59	4,78	14,91	16,42	10,34	32,25	16,42	15,09	32,25
СО	12,69	7,99	15,86	3,86	2,43	4,83	3,86	3,55	4,83
Н <sub>2</sub>	56,96	35,87	5,09	65,79	41,43	5,87	65,79	60,45	5,87
СН <sub>4</sub>	0,30	0,19	0,21	0,30	0,19	0,21	0,30	0,27	0,21
Н <sub>2</sub>	22,18	13,97	27,73	22,18	13,97	27,72	22,18	20,38	27,72
Ar	0,28	0,18	0,5	0,28	0,17	0,50	0,28	0,26	0,50
Н <sub>2</sub> О	58,80	37,03	47,25	49,97	31,47	40,15	–	–	–
<i>Итого</i>	158,8	100	111,55	158,80	100	111,53	108,83	100	71,38

Отношение пар : газ после конвертора СО I ступени равно

$$X_4 = \frac{\Pi_4}{\Gamma_4}, \quad (1.48)$$

где  $\Pi_4$  – объем пара на выходе из конвертора СО I ступени,  $\text{м}^3$ ;

$\Gamma_4$  – объем газа на выходе из конвертора СО I ступени,  $\text{м}^3$ .

$$X_4 = \frac{49,97}{108,83} = 0,459.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса конвертора СО I ступени следующее:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где  $Q_1$  – тепло парогазовой смеси на входе, кДж;

$Q_2$  – тепловой эффект реакции, кДж;

$Q_3$  – тепло парогазовой смеси на выходе, кДж;

$Q_4$  – потери тепла в окружающую среду, кДж.

Обозначим температуру парогазовой смеси на входе через  $t_{\text{вх}}$ . Тогда, учитывая данные табл. 1.8, можно записать:

$$Q_1 = (100 \cdot 1,3574 + 58,8 \cdot 1,5608)t_{\text{вх}} = 227,5t_{\text{вх}} \text{ (кДж)},$$

где 1,3574 – предполагаемая теплоемкость газа при температуре  $t_{\text{вх}}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

58,8 – объем водяного пара, поступающего в конвертор,  $\text{м}^3$ ;

1,5608 – предполагаемая теплоемкость водяного пара при температуре  $t_{\text{вх}}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ).

$$Q_2 = \frac{8,83 \cdot 41\,000}{22,4} = 16\,170 \text{ (кДж)};$$

$$Q_3 = (108,83 \cdot 1,4076 + 49,97 \cdot 1,5770) \cdot 440 = 102\,030 \text{ (кДж)},$$

где 108,83 – объем сухого газа после конвертора СО I ступени,  $\text{м}^3$ ;

1,4076 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до  $440^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

49,97 – количество водяного пара,  $\text{м}^3$ ;

1,5776 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до  $440^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

440 – температура газа на выходе из конвертора,  $^\circ\text{C}$ .

$Q_4$  принимаем равным 500 кДж на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа, поступающего в конвертор СО I ступени.

Уравнение теплового баланса будет

$$227,5t_{\text{вх}} + 16\,170 = 102\,030 + 500,$$

откуда

$$t_{\text{вх}} = 380^{\circ}\text{C}.$$

**Расчет материального и теплового балансов конвертора СОІ ступени.** *Исходные данные.* Температура парогазовой смеси на выходе  $250^{\circ}\text{C}$ ; степень достижения равновесия – 0,93; отношение пар : газ на входе равно 0,459; давление газа на выходе –  $25,497 \cdot 10^5$  Па. Расчет ведем на  $100 \text{ м}^3$  сухого газа, поступающего в конвертор СО І ступени, т. е. на  $108,83 \text{ м}^3$  сухого газа, образовавшегося после конвертора СО І ступени.

**Материальный баланс.** Обозначим через  $x$  количество прореагировавшего СО при достижении равновесия,  $\text{м}^3$ .

Константу равновесия реакции (1.4), равную при  $250^{\circ}\text{C}$  96, можно записать так:

$$K_4 = \frac{(16,42 + x) \cdot (65,79 + x)}{(3,86 - x) \cdot (49,97 - x)} = 96,$$

$$K_4 = \frac{1080,27 + x^2 + 82,21x}{192,88 + x^2 - 53,83x} = 96,$$

$$1080,27 + x^2 + 82,21x = 18516,48 + 96x^2 - 5167,68x,$$

$$95x^2 - 5249,89x + 17436,21 = 0,$$

$$x = 3,55,$$

где 16,42 – объем  $\text{CO}_2$ , выходящий из конвертора СОІ ступени,  $\text{м}^3$ ;

65,79 – объем  $\text{H}_2$ , выходящий из конвертора СОІ ступени,  $\text{м}^3$ ;

3,86 – объем СО, выходящий из конвертора СОІ ступени,  $\text{м}^3$ ;

49,97 – объем  $\text{H}_2\text{O}$ , выходящий из конвертора СОІ ступени,  $\text{м}^3$ .

Фактически прореагировало СО,  $\text{м}^3$ :

$$x_{\text{факт}} = 3,55 \cdot 0,93 = 3,30.$$

Материальный баланс конвертора СО ІІ ступени представлен в табл. 1.9.

Таблица 1.13

**Материальный баланс конвертора СО ІІ ступени**

Компоненты	Приход			Расход					
	сухой газ			влажный газ			сухой газ		
	$\text{м}^3$	об.%	кг	$\text{м}^3$	об.%	кг	$\text{м}^3$	об.%	кг
$\text{CO}_2$	16,42	10,34	32,25	19,72	12,42	38,74	19,72	17,58	38,74
СО	3,86	2,43	4,83	0,56	0,35	0,70	0,56	0,50	0,70

H <sub>2</sub>	65,79	41,43	5,87	69,09	43,51	6,17	69,09	61,61	6,17
CH <sub>4</sub>	0,30	0,19	0,21	0,30	0,19	0,21	0,30	0,27	0,21
N <sub>2</sub>	22,18	13,97	27,72	22,18	13,96	27,73	22,18	19,78	27,73
Ar	0,28	0,17	0,50	0,28	0,18	0,50	0,28	0,26	0,50
H <sub>2</sub> O	49,97	31,47	40,15	46,67	29,39	37,50	–	–	–
<i>Итого</i>	158,8	100	111,53	158,80	100	111,55	112,13	100	74,05

Отношение пар : газ после конвертора СО II ступени равно

$$X_5 = \frac{\Pi_5}{\Gamma_5}, \quad (1.49)$$

где  $\Pi_5$  – объем пара на выходе из конвертора СО II ступени, м<sup>3</sup>;

$\Gamma_5$  – объем газа на выходе из конвертора СО II ступени, м<sup>3</sup>.

$$X_5 = \frac{46,67}{112,13} = 0,416.$$

**Тепловой баланс.** Уравнение теплового баланса для конвертора СО II ступени будет

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где обозначения  $Q_1$ – $Q_4$  те же, что и для конвертора СО I ступени.

Учитывая данные табл. 1.8, можно записать:

$$Q_1 = (108,83 \cdot 1,3787 + 49,97 \cdot 1,5280)t_{\text{вх}} = 226,4t_{\text{вх}} \text{ (кДж)},$$

где 108,83 – объем газа, поступающего в конвертор, м<sup>3</sup>;

1,3787 – предполагаемая теплоемкость газа при температуре  $t_{\text{вх}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

49,97 – объем водяного пара, поступающего в конвертор, м<sup>3</sup>;

1,5280 – предполагаемая теплоемкость водяного пара при  $t_{\text{вх}}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

$t_{\text{вх}}$  – температура парогазовой смеси на входе, °С.

$$Q_2 = \frac{3,3 \cdot 41\,000}{22,4} = 6046 \text{ (кДж)};$$

$$Q_3 = (112,13 \cdot 1,3796 + 46,67 \cdot 1,5324) \cdot 250 = 56\,550 \text{ (кДж)},$$

где 112,13 – объем сухого газа после конвертора СО II ступени, м<sup>3</sup>;

1,3796 – средняя теплоемкость сухого газа от 0 до 250°С, кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

46,67 – объем водяного пара после конвертора СО II ступени, м<sup>3</sup>;

1,5324 – средняя теплоемкость водяного пара от 0 до 250°С, кДж/(м<sup>3</sup>·°С);

250 – температура на выходе из конвертора, °С.

$Q_4$  принимаем равным 420 кДж.

Тогда уравнение теплового баланса можно записать так:

$$226,4t_{\text{вх}} + 6046 = 56\,550 + 420,$$

откуда

$$t_{\text{вх}} = 225^{\circ}\text{C}.$$

В табл. 1.10 приведен сводный газовый баланс по стадиям конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  на  $100\text{ м}^3$  природного газа и на  $1\text{ т NH}_3$ . Теоретический расход  $\text{H}_2$  на  $1\text{ т NH}_3$  равен  $1980\text{ м}^3$ . Учитывая, что в дальнейших стадиях подготовки азотоводородной смеси и в процессе синтеза  $\text{NH}_3$  при принятой технологической схеме производства теряется около 13%  $\text{H}_2$ , расход  $\text{H}_2$  на  $1\text{ т NH}_3$  принят равным,  $\text{м}^3$ ,

$$Q(\text{H}_2) = 1980 \cdot 1,13 = 2240,$$

считая на  $\text{H}_2$ , содержащийся в газе после конверсии  $\text{CO}$  II ступени.

Из табл. 1.10 видно, что из  $100\text{ м}^3$  природного газа, идущего на технологический процесс, после конверсии  $\text{CO}$  II ступени получается  $354,28\text{ м}^3\text{ H}_2$ . Отсюда расход природного газа на технологический процесс для получения  $1\text{ т NH}_3$  будет,  $\text{м}^3$ ,

$$Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) = \frac{Q(\text{H}_2) \cdot V_{\text{T}}(\text{ПГ})}{V_{\text{конв2}}(\text{H}_2)} = \frac{2240 \cdot 100}{354,28} = 632,3,$$

где  $Q(\text{H}_2)$  – расход  $\text{H}_2$  на производство  $1\text{ т NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{конв2}}(\text{H}_2)$  – объем  $\text{H}_2$ , получаемого после конверсии  $\text{CO}$  II ступени,  $\text{м}^3$ ;

$V_{\text{T}}(\text{ПГ})$  – объем природного газа, идущего на технологический процесс,  $\text{м}^3$ .

На обогрев трубчатой печи в расчете на  $1\text{ т NH}_3$  необходимо сжигать природного газа,  $\text{м}^3$ ,

$$Q_0(\text{ПГ}) = \frac{Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) \cdot V_0(\text{ПГ})}{V_{\text{T}}(\text{ПГ})} = \frac{632,3 \cdot 65,1}{100} = 411,6,$$

где  $V_0(\text{ПГ})$  – объем природного газа, идущего на обогрев печи,  $\text{м}^3$ .

Суммарный расход природного газа на  $1\text{ т NH}_3$  следующий,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{сум}} = 632,3 + 411,6 = 1043,9.$$

**Расчет основных аппаратов.** Производительность одного агрегата принимаем равной  $1500\text{ т NH}_3$  в сутки. Расход природного газа на технологический процесс будет,  $\text{м}^3/\text{сут}$ ,

$$\begin{aligned} Q_{\text{тч}} &= Q_{\text{T}}(\text{ПГ}) \cdot \Pi_{\text{аг}} = 632,3 \cdot 1500 = \\ &= 948\,450 \text{ (или } 39\,500\text{ м}^2/\text{ч}), \end{aligned}$$

где  $\Pi_{\text{ар}}$  – производительность одного агрегата, м<sup>3</sup>/в сут.

Таблица 1.14

**Газовый баланс при двухстадийной конверсии природного газа  
под давлением  $39,227 \cdot 10^5$  Па**

Компоненты	Природный газ, м <sup>3</sup>		Смешанный газ на входе в трубчатую печь		Газ после трубчатой печи		Газ после кон- версии CH <sub>4</sub> II ступени		Газ после кон- версии CO I ступени		Газ после кон- версии CO II ступени	
	на техноло- гический процесс	на обогрев трубчатой печи	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %	м <sup>3</sup>	об. %
CO <sub>2</sub>	0,08	0,05	0,08	0,07	36,026	9,89	38,914	7,59	84,198	15,09	101,120	17,58
CO	–	–	–	–	36,760	10,10	65,087	12,69	19,793	3,55	2,872	0,50
H <sub>2</sub>	–	–	7,12	6,74	254,57	69,93	292,015	56,96	337,357	60,45	354,278	61,61
CH <sub>4</sub>	93,70	61,19	93,80	85,27	32,764	9,00	1,540	0,30	1,538	0,27	1,538	0,27
N <sub>2</sub>	1,45	0,95	3,90	3,56	3,904	1,07	113,736	22,18	113,734	20,38	113,734	19,78
Ar	–	–	0,03	0,03	0,030	0,01	1,456	0,28	1,436	0,26	1,436	0,26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,20	2,09	3,20	2,90	–	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,14	0,74	1,14	1,04	–	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	0,21	0,32	0,29	–	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,09	0,06	0,09	0,08	–	–	–	–	–	–	–	–
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02	0,01	0,02	0,02	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Итого</i>	100	65,1	110	100	364,06	100	512,778	100	558,056	100	574,978	100
На 1 т NH <sub>3</sub>	632,3	411,6	695,5	–	2301,9	–	3242,3	–	3528,6	–	3635,6	–



**Стадия конверсии  $\text{CH}_4$  I ступени (трубчатая печь).** Количество тепла, передаваемого через стенки реакционных труб, на основании теплового баланса трубчатой печи (см. табл. 1.5) составит, кДж/ч,

$$Q_{\text{тр}} = (815\,900 + 580\,800 - 435\,430) \cdot 395 = 379,7 \cdot 10^6.$$

Принимаем температуру стенок реакционных труб  $950^\circ\text{C}$ , а тепловое напряжение в расчете на внутреннюю поверхность труб  $314 \cdot 10^3$  кДж/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ).

Тогда необходимая внутренняя поверхность нагрева реакционных труб составит, м,

$$S_{\text{вн}} = \frac{Q_{\text{р.тр}}}{\varphi} = \frac{379,7 \cdot 10^7}{314 \cdot 10^3} = 1209,2,$$

где  $\varphi$  – тепловое напряжение в расчете на внутреннюю поверхность труб, кДж/( $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ).

Принимаем реакционные трубы внутренним диаметром  $d_{\text{вн}} = 71$  мм, наружным диаметром  $d_{\text{н}} = 114$  мм (толщина стенки труб  $h_{\text{ст}} = 21,5$  мм и длиной облучаемой части  $l_0 = 9,7$  м).

Необходимое количество реакционных труб, шт., составит

$$n = \frac{S_{\text{вн}}}{\pi \cdot d_{\text{вн}} \cdot l_0} = \frac{1209,2}{3,14 \cdot 0,071 \cdot 9,7} = 560.$$

Материал труб – жаропрочная сталь типа X25H20C2. Принимаем трубчатую печь из четырех реакционных камер по 140 труб к каждой камере.

Общий объем никелевого катализатора в трубах,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot l_0 \cdot n = 0,785 \cdot 0,071^2 \cdot 9,7 \cdot 560 = 21,5.$$

Объемная скорость в расчете на природный газ при  $0^\circ\text{C}$  и  $0,1$  МПа,  $\text{ч}^{-1}$ ,

$$W = \frac{Q_{\text{тч}}}{h_{\text{ст}}} = \frac{39\,500}{21,5} = 1800.$$

Расход природного газа на обогрев трубчатой печи,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$Q_{\text{оч}} = 65,1 \cdot 395 = 25714,5.$$

**Стадия конверсии  $\text{CH}_4$  II ступени (шахтный конвертор).** В верхней части конвертора шахтного типа расположен смеситель воздуха и

парогазовой смеси. Воздух поступает по 12 трубкам, парогазовая смесь – двумя тангенциальными вводами. Горение газа с воздухом происходит в верхнем свободном объеме конвертора над катализатором.

Расход  $O_2$ , вводимого с воздухом,  $m^3/ч$ ,

$$Q(O_2) = 38,681 \cdot 3,6406 \cdot 395 \cdot 0,21 = 11\,681,2,$$

где 38,681 – расход воздуха ( $\gamma$ ) из материального баланса шахтного конвертора,  $m^3$ ;

3,6406 – увеличение объема сухого газа в результате конверсии углеводородов в трубчатой печи.

Количество тепла, выделяющегося при взаимодействии  $H_2$  с  $O_2$  по реакции



равно,  $кДж/ч$ ,

$$Q_{\text{реак}} = 11681,2 \cdot 2 \cdot 10\,790 = 252 \cdot 10^6.$$

Тепловое напряжение незаполненного объема над катализатором принимаем равным  $10,5 \cdot 10^6$   $кДж/м^3$ . Тогда свободный объем в верхней конической части конвертора составит,  $m^3$ ,

$$V_{\text{св}} = \frac{Q_{\text{реак}}}{\varphi_{\text{н.о}}} = \frac{252}{10,5} = 24,$$

где  $\varphi_{\text{н.о}}$  – тепловое напряжение незаполненного объема над катализатором,  $кДж/м^3$ .

Для каталитической зоны конвертора принимаем объемную скорость  $3300 \text{ ч}^{-1}$  по сухому газу после трубчатой печи.

Необходимый объем никелевого катализатора,  $m^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{сух. газа}} \cdot 395}{W} = \frac{364,06 \cdot 395}{3300} = 43,6,$$

где  $V_{\text{сух. газа}}$  – объем сухого газа на выходе из трубчатой печи,  $m^3$ .

При внутреннем диаметре реакционной зоны конвертора 3,8 м высота слоя катализатора составит, м,

$$H_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{кат}} \cdot 4}{\pi \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{43,6 \cdot 4}{3,14 \cdot 3,8^2} = 3,8.$$

Конвертор изнутри футерован огнеупорным кирпичом. Для безопасности наружный корпус конвертора защищен водяной рубашкой. Давление на выходе из конвертора  $32,362 \cdot 10^5$  Па.

**Котел-утилизатор.** В качестве примера приводим расчет котла-утилизатора на конвертированном газе после конвертора  $\text{CH}_4$  второй ступени. Котел предназначен для охлаждения конвертированного газа от  $1000$  до  $380^\circ\text{C}$  с получением водяного пара следующих параметров:  $P = 103,46 \cdot 10^5$  Па,  $t = 314^\circ\text{C}$ .

Количество сухого газа, выходящего из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, на  $100 \text{ м}^3$  природного газа составляет  $512,778 \text{ м}^3$  (см. табл. 1.10). Отношение пар : газ равно  $0,588$ .

Уравнение теплового баланса с учетом  $1\%$  потерь тепла в окружающую среду в расчете на  $100 \text{ м}^3$  природного газа

$$0,99 \cdot (Q_1 - Q_2) = g \cdot (Q_3 - Q_4),$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  – тепло парогазовой смеси соответственно на входе и выходе из котла, кДж;

$g$  – количество образующегося пара, кг;

$Q_3$  – энтальпия пара (при  $P = 103,46 \cdot 10^5$  Па,  $t = 314^\circ\text{C}$  равна  $2716,8$  кДж/кг);

$Q_4$  – энтальпия питательной воды (при  $P = 117,68 \cdot 10^5$  Па,  $t = 299,4^\circ\text{C}$  равна  $1253,5$  кДж/кг).

Учитывая данные табл. 1.10, определяем, кДж,

$$Q_1 = (512,778 \cdot 1,5353 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,6328) \cdot 1000 = \\ = 127,96 \cdot 10^4;$$

$$Q_2 = (512,778 \cdot 1,3574 + 512,778 \cdot 0,588 \cdot 1,5608) \times \\ \times 380 = 486\,210,$$

где  $1,5353$  – средняя теплоемкость парогазовой смеси от  $0$  до  $1000^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

$1,6328$ ,  $1,3574$  – средние теплоемкости водяного пара от  $0$  до  $1000^\circ\text{C}$  и от  $0$  до  $380^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ );

$1,5608$  – средняя теплоемкость сухого газа от  $0$  до  $380^\circ\text{C}$ , кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ).

Количество передаваемого тепла с учетом  $1\%$  потерь, кДж,

$$Q_{\text{перед}} = 0,99 \cdot (127,96 \cdot 10^4 - 48,62 \cdot 10^4) = \\ = 78,5 \cdot 10^4.$$

Количество пара, снимаемого с котла-утилизатора, в расчете на  $100 \text{ м}^3$  природного газа, кг, будет

$$g = \frac{Q_{\text{перед}}}{Q_3 - Q_4} = \frac{78,5 \cdot 10^4}{2716,8 - 1253,5} = 545,7.$$

При производительности агрегата по природному газу  $39\,500 \text{ м}^3/\text{ч}$  тепловая нагрузка котла-утилизатора ( $Q$ ), кДж/ч, и общий объем пара  $G$ , т/ч, составят

$$Q = 78,5 \cdot 10^4 \cdot 395 = 315,5 \cdot 10^6;$$

$$G = 545,7 \cdot 395 = 215\,550 \text{ (кг/ч)} = 215,5.$$

**Стадия конверсии СО I ступени (СТК).** Загружен среднетемпературным железохромовым катализатором. Объемную скорость по сухому газу, поступающему в конвертор СО, принимаем равной  $2000 \text{ ч}^{-1}$ .

Тогда необходимый объем катализатора составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{конв 1}} \cdot 395}{W} = \frac{512,778 \cdot 395}{2000} = 101,3,$$

где  $V_{\text{конв 1}}$  – объем сухого газа, выходящего из конвертора  $\text{CH}_4$  II ступени, на  $100 \text{ м}^3$  природного газа,  $\text{м}^3$ .

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа  $3,8 \text{ м}$  (толщина стенки корпуса  $90 \text{ мм}$ ) высота слоя составит  $8,8 \text{ м}$ . Катализатор располагается в двух корзинах, высота слоя в каждой из которых  $4,4 \text{ м}$ . Конвертор СО может быть и радиального типа.

**Стадия конверсии СО II ступени (НТК).** Загружен низкотемпературным цинкхроммедным катализатором. При объемной скорости  $2800 \text{ ч}^{-1}$  по сухому газу, поступающему в конвертор СО II ступени, необходимый объем катализатора составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{конв 2}} \cdot 395}{W} = \frac{558,056 \cdot 395}{2800} = 78,7,$$

где  $V_{\text{конв 2}}$  – объем сухого газа после конвертора СО I ступени из  $100 \text{ м}^3$  природного газа (см. табл. 1.10).

При внутреннем диаметре конвертора полочного типа  $3,8 \text{ м}$  (толщина стенки корпуса  $60 \text{ мм}$ ) общая высота слоя катализатора составит  $7 \text{ м}$ . Катализатор загружается в две корзины с высотой слоя в каждой  $3,5 \text{ м}$ . Конвертор может быть и радиальной конструкции. Давление газа после конвертора СО II ступени  $25,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

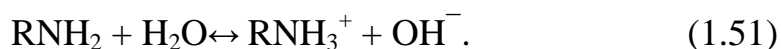
### 1.3. Расчет установки по очистке конвертированного газа от CO<sub>2</sub>

Газовые смеси очищают от CO<sub>2</sub> методами физической абсорбции и хемосорбции. При физической абсорбции в качестве абсорбентов используют воду, метиловый спирт, пропиленкарбонат, т. е. вещества, в которых взаимодействие молекул CO<sub>2</sub> в растворе обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. При хемосорбции используют в качестве абсорбентов этаноламины, аммиак, щелочь, поташ, т. е. вещества, реагирующие с CO<sub>2</sub>.

Выбор метода очистки газовых смесей от CO<sub>2</sub> определяется содержанием CO<sub>2</sub> и дальнейшими стадиями их переработки. Так, промывка газов конверсии углеводородов от остаточных количеств CO жидким N<sub>2</sub> хорошо сочетается с очисткой исходных смесей от CO<sub>2</sub> метиловым спиртом при пониженных температурах. Для коксового газа, содержащего 2% CO<sub>2</sub>, при селективной очистке целесообразно применять аммиачную воду. Водные растворы моноэтаноламина широко используют для очистки от CO<sub>2</sub> под давлением и без давления газов конверсии углеводородов. Тонкая очистка (до 2–5 см<sup>3</sup>CO<sub>2</sub> на 1 см<sup>3</sup> газа) газовых смесей, подвергаемых низкотемпературному разделению, осуществляется 8–10%-ным раствором едкого натра.

В каждом отдельном случае выбор абсорбента должен быть обоснован технико-экономическим расчетом.

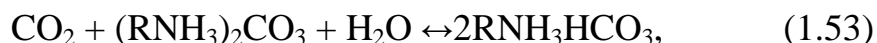
**Стадия этаноламиновой очистки.** Очистка газа от CO<sub>2</sub> этаноламинами – типичный процесс хемосорбции. С водой этаноламины смешиваются в любых отношениях. Для очистки газовых смесей CO<sub>2</sub> в промышленности преимущественно применяется водный раствор моноэтаноламина (МЭА) и метилдиэтаноламина (МДЭА) с концентрацией 10–30 вес.%. В водном растворе МЭА устанавливается равновесие:



В результате взаимодействия CO<sub>2</sub> и МЭА возможно образование как карбоната



такибикарбоната моноэтаноламмония:



где R – группа OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

Однако признано, что при небольших степенях карбонизации CO<sub>2</sub> реагирует с водным раствором МЭА главным образом с образованием замещенной карбаминовой кислоты



которая почти полностью диссоциирует в растворе



и образует карбамат моноэтаноламмония:



Из приведенных выше реакций следует, что на 1 моль  $\text{CO}_2$  расходуется 2 моля МЭА:



т. е. стехиометрический коэффициент равен 2.

С увеличением содержания МЭА плотность водного раствора растет и достигает максимального значения при 60%-ной концентрации. Значительное влияние на плотность раствора оказывает степень его карбонизации.

На рис. 1.2–1.5 представлены необходимые для расчета процесса зависимости плотности, вязкости, поверхностного натяжения и теплопроводности водных растворов МЭА от температуры.

При абсорбции  $\text{CO}_2$  часть МЭА расходуется на побочные процессы, причем образующиеся продукты не регенерируются, они засоряют аппаратуру и способствуют коррозии.

Потери МЭА вызывают примеси  $\text{O}_2$  в технологических газах, которые в конечной стадии приводят к образованию щавелевой кислоты. Возможно также образование комплексов железа с МЭА хелатного типа.

Установлено, что скорости химической деградации МЭА и коррозии зависят от концентраций примесей, содержание которых следует снижать, подвергая часть регенерированного раствора специальной разгонке. Рост агрессивности растворов МЭА характеризуется изменением его цвета, увеличением вязкости и концентрации ионов муравьиной кислоты. Исходя из корродирующего действия на углеродистые стали рекомендуется применять примерно 20%-ный раствор МЭА, а концентрацию  $\text{CO}_2$  не превышать 0,1 моль/моль МЭА.

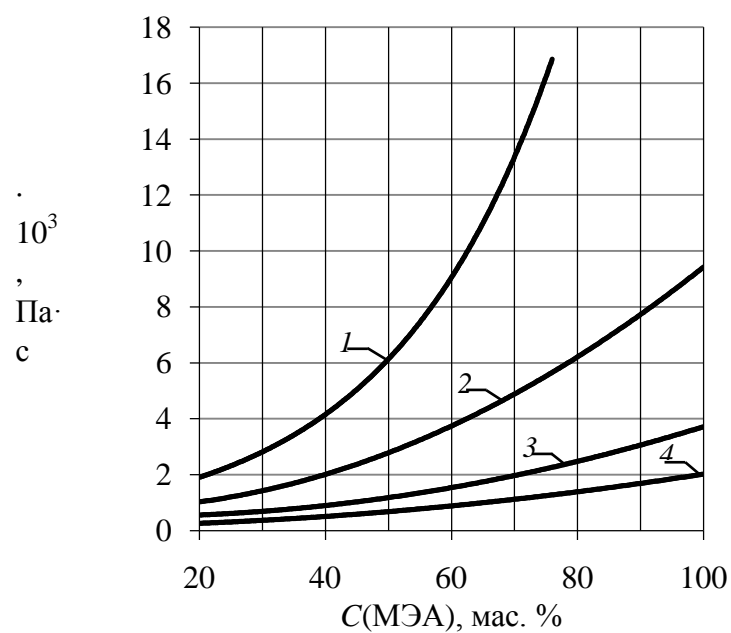


Рис. 19. Зависимость вязкости МЭА от концентрации раствора и его температуры:  
 1 – при 20°C; 2 – при 50°C; 3 – при 80°C; 4 – при 100°C (вязкость  $10^{-3}$  Па·с)

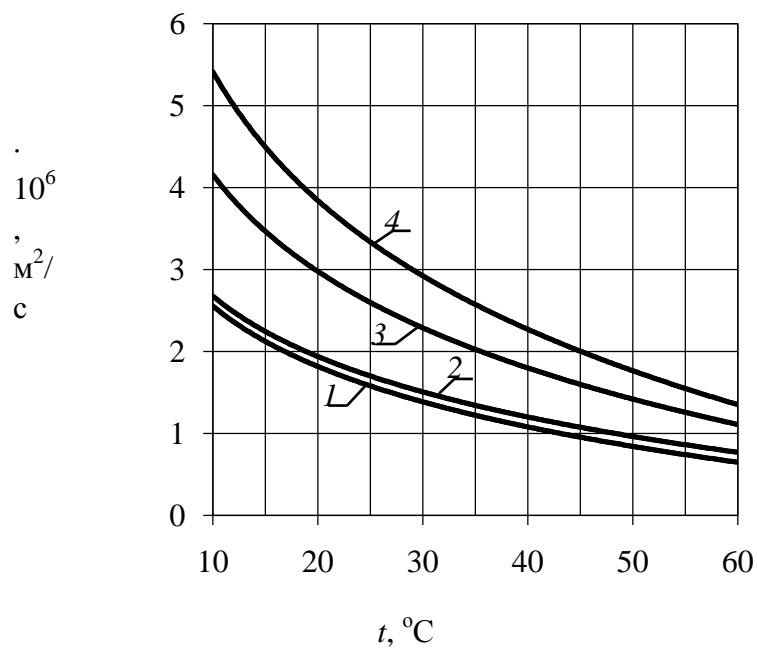


Рис. 1.10. Зависимость вязкости растворов м.ЭА от температуры:  
 1 – 15% МЭА; 2 – 15% МЭА + 0,4 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА; 3 – 30% МЭА;  
 4 – 30% МЭА + 0,4 моль  $\text{CO}_2$ /моль МЭА (вязкость  $10^{-6}$  м²/с)

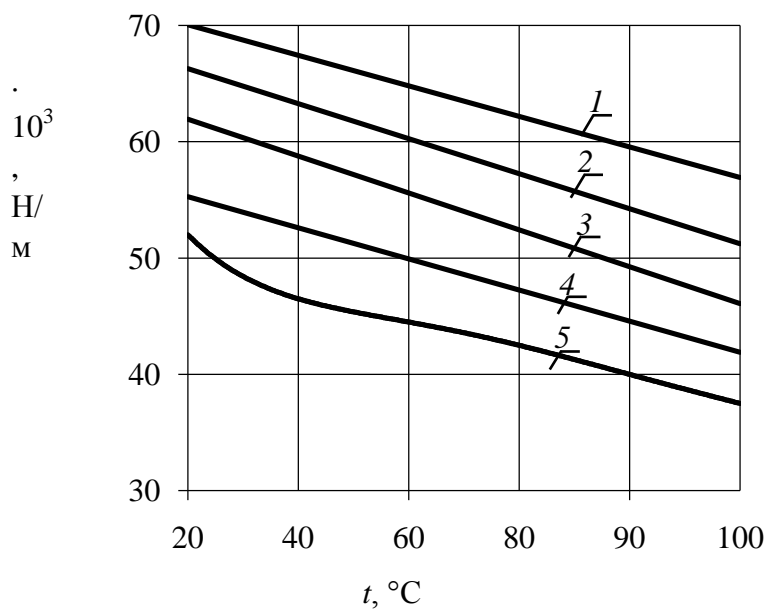


Рис. 1.11. Зависимость поверхностного натяжения МЭА и его водных растворов от температуры:  
 1 – 10% МЭА; 2 – 25% МЭА; 3 – 50% МЭА; 4 – 75% МЭА; 5 – 100% МЭА

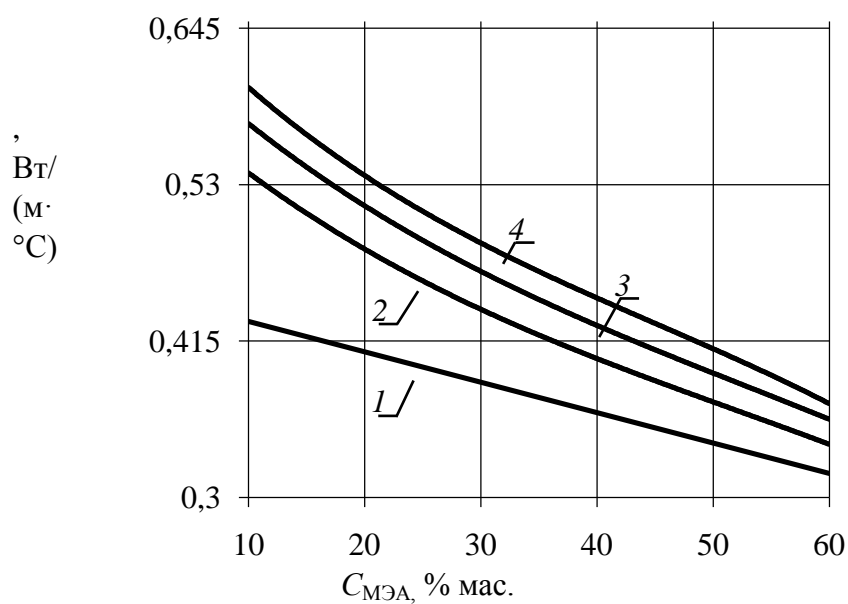


Рис. 1.12. Зависимость коэффициента теплопроводности растворов МЭА от температуры:  
 1 – 10°C; 2 – 30°C; 3 – 50°C; 4 – 70°C

Больше всего корродируют теплообменник, кипятильник, регенератор и конденсатор флегмы. По этой причине температура в кипятильнике не



должна превышать 130°C, причем желательно избегать в нем десорбции CO<sub>2</sub>. Для предотвращения эрозии скорости раствора в теплообменнике рекомендуется применять не выше 1 м/с, а во избежание коррозии не следует раствор в нем доводить до кипения. В целях облегчения чистки теплообменной аппаратуры регенерированный раствор необходимо пропускать по трубному пространству, так как по мере охлаждения растворимость примесей в нем снижается, в результате чего примеси выпадают в виде коллоидного раствора и забивают поверхность теплообмена.

Растворимость CO<sub>2</sub> в водных растворах МЭА для давлений 2,92 · 10<sup>5</sup>–39,2 · 10<sup>5</sup> Па может быть определена по формуле

$$\alpha_{\text{CO}_2} = a - bt, \quad (1.58)$$

где  $\alpha_{\text{CO}_2}$  – количество молей CO<sub>2</sub>, растворяющихся в 1 кг растворителя;  
 $a$  и  $b$  – коэффициенты, учитывающие влияние давления CO<sub>2</sub>, вид этаноламина и его концентрацию (табл. 1.11);  
 $t$  – температура, °С.

Таблица 1.11

**Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для МЭА при различной концентрации МЭА**

$P \cdot 10^{-5}$ , Па	0,5 н.		2 н.		5 н.	
	$a$	$b$	$a$	$b$	$a$	$b$
2,94	0,7	0,0035	3,37	0,010	5,95	0,023
4,9	0,8	0,0042	2,54	0,010	6,30	0,024
9,81	0,92	0,0052	2,70	0,010	6,85	0,026
19,62	1,17	0,0062	3,04	0,11	7,60	0,031
29,42	1,33	0,0078	3,25	0,012	7,90	0,032
39,24	1,65	0,0093	3,49	0,013	8,20	0,0032

Увеличение растворимости CO<sub>2</sub> при повышении давления процесса абсорбции по сравнению со стехиометрическим соотношением вызвано ростом физической его растворимости в растворителе (воде). На рис. 1.6 сплошные кривые характеризуют суммарную растворимость CO<sub>2</sub> в водном растворе МЭА, а пунктирные – количество CO<sub>2</sub>, химически связанного с МЭА. Как видно из рисунка, влияние давления на эту величину сказывается до 1,96 · 10<sup>5</sup> Па. Повышение концентрации МЭА в растворе ведет к снижению удельной растворимости CO<sub>2</sub>.

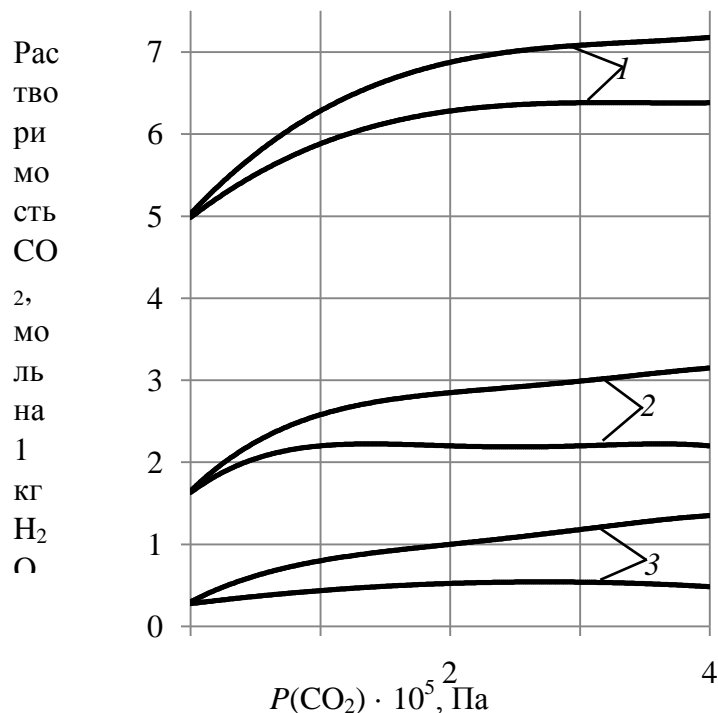


Рис. 1.13. Соотношение между общей растворимостью  $\text{CO}_2$  и содержанием химически связанного  $\text{CO}_2$  в растворах МЭА при  $25^\circ\text{C}$ :  
 1 – 5 н. раствор МЭА; 2 – 1 н. раствор МЭА;  
 3 – 0,5 н. раствор МЭА

В равных условиях значение коэффициентов массопередачи для растворов МЭА в 2,0–2,5 раза больше, чем для ДЭА и в 20–25 раз больше, чем для ТЭА той же концентрации. Скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами смесей этаноламинов равна сумме скоростей поглощения  $\text{CO}_2$  индивидуальными этаноламинами.

Равновесные давления  $\text{CO}_2$  над растворами МЭА при давлениях  $P < 9,806 \cdot 10^4 \text{ Па}$  и различных степенях карбонизации приведены на рис. 1.7.

Необходимые для расчета процесса регенерации данные о зависимости глубины регенерации раствора МЭА от температуры даны на рис. 1.8. При допустимых и принятых на практике температурах полная регенерация раствора невозможна.

Абсорбция  $\text{CO}_2$  водным раствором МЭА осложняется химической реакцией в жидкой фазе, которая, ускоряя поглощение  $\text{CO}_2$ , влияет на коэффициент массопередачи и движущую силу процесса.

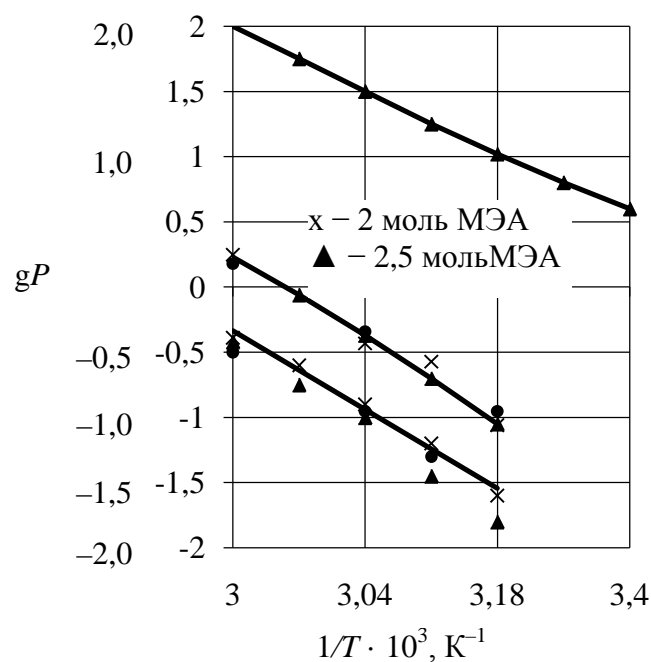


Рис. 1.14. Логарифмическая зависимость равновесного давления  $CO_2$  над растворами МЭА от температуры:  
 $1$  – степень карбонизации  $\alpha = 0,1$ ;  $2$  –  $\alpha = 0,2$ ;  $3$  –  $\alpha = 0,487$

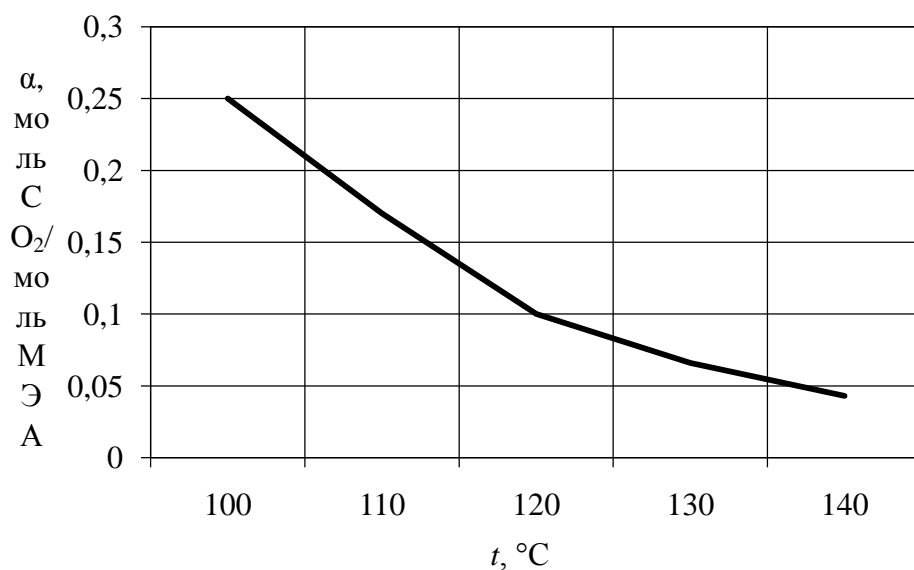


Рис. 1.15. Зависимость глубины регенерации раствора МЭА от температуры

**Расчет необходимого количества поглотителя и греющего пара. Исходные данные.** Расчет ведется из условия, что суточная производительность агрегата 1650 т (68,75 т/ч). В соответствии с данными табл. 1.10 на очистку от  $CO_2$  поступают 249 950  $nm^3/ч$  конвертированного газа с давлени-

ем 3 МПа и температурой 30°C. Процесс абсорбции проводится под давлением 3 МПа. Начальное содержание CO<sub>2</sub> – 17,58%, конечное – 0,03%. Степень карбонизации раствора  $\alpha_1 = 0,65$ , температура его регенерации – 120°C.

Определить необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА и расход водяного пара на регенерацию отработанного раствора.

Количество CO<sub>2</sub>, содержащееся в конвертированном газе после очистки, нм<sup>3</sup>,

$$\frac{V_{\text{CO}_2}}{249\,950 \cdot (1 - 0,1758) + V_{\text{CO}_2}} = 0,0003,$$

$$V_{\text{CO}_2} = 61,82.$$

Количество CO<sub>2</sub>, поглощаемое раствором МЭА, нм<sup>3</sup>,

$$V'_{\text{CO}_2} = 0,1758 \cdot 249\,950 - 61,82 = 43\,879,39.$$

Растворимость CO<sub>2</sub> в водном растворе МЭА при  $P = 3$  МПа и  $t = 30^\circ\text{C}$  определяем по формуле (1.58):

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CO}_2} &= a - bt = 3,25 - 0,012 \cdot 30 = \\ &= 2,89 \text{ (кмоль CO}_2 \text{ на } 1000 \text{ кг H}_2\text{O)}. \end{aligned}$$

Остаточная концентрация CO<sub>2</sub> в регенерированном растворе при 120°C составляет  $\alpha'_{\text{CO}_2} = 0,1$  кмоль CO<sub>2</sub> / кмоль МЭА (рис. 1.8).

Необходимое количество 2 н. водного раствора МЭА для абсорбции 43 879,39 нм<sup>3</sup>/ч CO<sub>2</sub> при  $\alpha_1 = 0,65$ , м<sup>3</sup>,

$$L_p = \frac{V'_{\text{CO}_2}}{22,4(\alpha_1 \cdot \alpha_{\text{CO}_2} - 2\alpha'_{\text{CO}_2})} = \frac{43\,879,39}{22,4(0,65 \cdot 2,89 - 2 \cdot 0,1)} = 1167,05.$$

Температура водного раствора МЭА после абсорбции, °C,

$$\begin{aligned} t_a &= t_n + \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 1507,48}{V_m \cdot L_p \cdot 1000 \cdot 3,684} = 30 + \\ &+ \frac{43\,879,39 \cdot 44 \cdot 1507,48}{22,4 \cdot 1167,05 \cdot 1000 \cdot 3,684} = 60,2. \end{aligned}$$

Давление паров воды над раствором и МЭА мало зависит от содержания в них  $\text{CO}_2$ . Из справочных данных известно, что равновесное давление паров воды над растворами МЭА на 10–15% меньше давления насыщенных паров воды при этих температурах. Таким образом, равновесное давление паров воды внизу регенератора (в кипятильнике при температуре кипения раствора  $120^\circ\text{C}$ ) составит  $P_{\text{вн}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,9 \cdot 1,986 \cdot 10^5 = 1,784 \cdot 10^5$  Па (где  $1,986 \cdot 10^5$  Па –

давление насыщенного водяного пара при  $120^\circ\text{C}$ ). Принимаем общее давление внизу регенератора равным  $1,863 \cdot 10^5$  Па.

Насыщенный (отработанный) раствор в теплообменнике подогревается до  $105^\circ\text{C}$  (регенерированный раствор охлаждается в нем на  $60^\circ\text{C}$ ). Принимаем, что парогазовая смесь поступает в отбойный слой с температурой  $110^\circ\text{C}$ , которой соответствует давление паров воды  $P_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,85 \cdot 1,461 = 1,28$  атм. Гидравлические потери в регистраторе обычно составляют  $1,96 \cdot 10^4$  Па, т. е. остаточное давление парогазовой смеси равно  $18,63 \cdot 10^4 - 1,96 \cdot 10^4 = 16,67 \cdot 10^4$  Па. Отсюда количество парогазовой смеси, поступающей в отбойный слой, равно,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V_{\text{см}} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{вн}}(\text{CO}_2)}{P_{\text{вн}}(\text{CO}_2) - P_0(\text{CO}_2)} = \frac{43\,879,39 \cdot 1,784}{1,784 - 1,28} = 155\,319,1,$$

а содержание в ней водяного пара равно,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G_{\text{в.п}} = V_{\text{см}} \cdot \frac{P_0(\text{CO}_2)}{P_{\text{вн}}(\text{CO}_2)} \cdot w_{\text{пар}} = 155\,319,1 \cdot \frac{1,28}{1,784} \cdot 0,73 = 81\,351,$$

где  $w_{\text{пар}}$  – доля пара в парогазовой смеси, поступающей в отбойный слой,  $\text{кг}/\text{кг}$ .

Количество водяных паров, содержащихся в  $\text{CO}_2$  при  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G = V_{\text{CO}_2} \cdot w_{\text{п}} = 43\,879,39 \cdot 0,03 = 1316,38,$$

где  $w_{\text{п}}$  – содержание водяных паров в  $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ .

Количество конденсированных водяных паров,  $\text{кг}/\text{ч}$ ,

$$G' = G_{\text{в.п}} - G = 81\,351 - 1316,38 = 80\,034,62.$$

Количество тепла, отводимого в конденсаторе (с учетом подогрева флегмы в отбойном слое),  $\text{кДж}$ ,

$$Q_{\text{к}} = G' \cdot (i_{\text{п}} - i_{\text{ж}}) + V'_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{п}} \cdot (t_{\text{н}} - t_{\text{к}}) =$$

$$= 80\,034,62 \cdot (2685,8 - 438,6) + \\ + 43\,879,39 \cdot 1,256 \cdot (378 - 303) = 183\,987\,236,6.$$

Количества тепла, расходуемого на десорбцию  $\text{CO}_2$ , кДж,

$$Q_d = \frac{V_{\text{CO}_2}}{22,4} \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 1507,25 = \\ = \frac{43\,879,39}{22,4} \cdot 44 \cdot 1507,25 = 129\,912\,377,92.$$

Недорекуперация тепла регенерированного раствора, кДж,

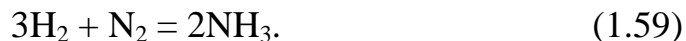
$$Q_n = 1\,167\,050 \cdot 3,68 \cdot 15 = 64\,421\,160.$$

Расход греющего пара при  $4,9 \cdot 10^4$  Па с учетом 5% потерь тепла в окружающую среду, т/ч,

$$G_{г.п} = \frac{Q_k + Q_d + Q_n}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = \\ = \frac{183\,987\,236,6 + 129\,912\,377,92 + 64\,421\,160}{2118,5 \cdot 1000} \cdot 1,05 = 187,5.$$

#### 1.4. Расчет установки для синтеза $\text{NH}_3$

Технология синтеза  $\text{NH}_3$  состоит из двух стадий. Первая связана с процессом образования  $\text{NH}_3$  и определяется реакцией



Вторая стадия производства связана с выделением  $\text{NH}_3$  из газовой фазы и удаления жидкого  $\text{NH}_3$  из цикла. Сейчас создаются крупнотоннажные установки единичной мощностью 1360–4700 т в сутки под давлением 26–34 МПа.

Типовая технологическая схема синтеза аммиака представлена на рис. 1.9. Свежая азотоводородная смесь, сжатая во II ступени центробежного компрессора до давления  $320 \cdot 10^5$  Па, после охлаждения в воздушном холодильнике поступает в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных количеств  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Очистку осуществляют барботажом газа через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака.

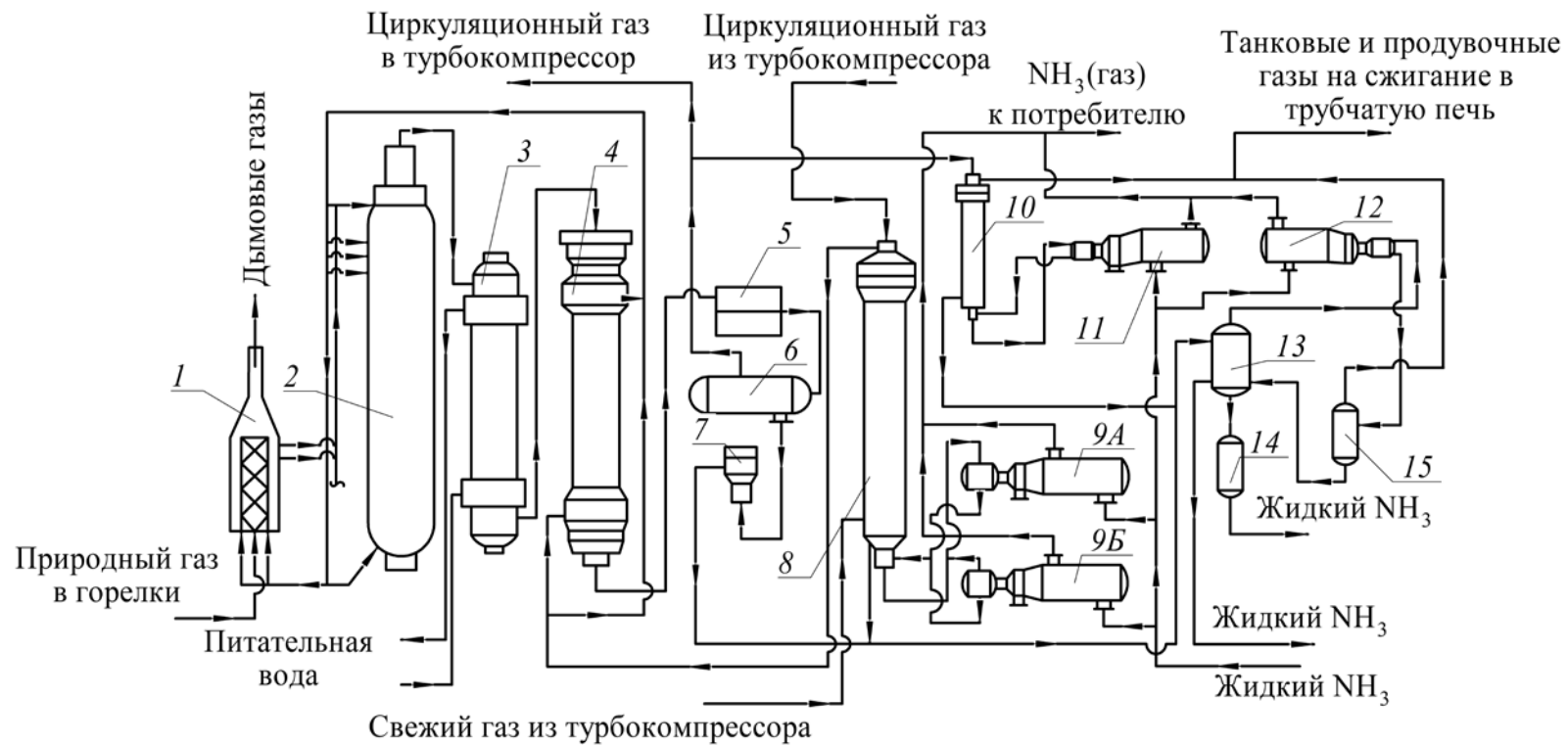


Рис. 1.9. Технологическая схема синтеза аммиака:

- 1 – подогреватель газа; 2 – колонна синтеза; 3 – подогреватель воды;  
 4 – выносной теплообменник; 5 – воздушный холодильник; 6 – сепаратор;  
 7 – магнитные фильтры; 8 – конденсационная колонна; 9А, 9Б – аммиачные холодильники;  
 10 – конденсационная колонна продувочных газов;  
 11, 12 – аммиачные холодильники на линиях продувочных и танковых газов;  
 13 – сборник жидкого аммиака;  
 14 – промежуточная емкость; 15 – сепаратор

Пройдя слой жидкого аммиака, свежая азотоводородная смесь насыщается аммиаком до 3–5% и смешивается с циркуляционным газом.

Смесь свежего и циркуляционного газов проходит по трубам теплообменника конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника 4, в котором нагревается до температуры не выше 195°C за счет тепла газа, выходящего из колонны синтеза. Из выносного теплообменника циркуляционный газ поступает в колонну синтеза 2, проходя снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки, а затем в межтрубное пространство внутреннего теплообменника, размещенного сверху в горловине корпуса колонны.

В теплообменнике газ нагревается до 400–440°C за счет тепла газа, выходящего из катализаторной коробки, последовательно проходит четыре слоя катализатора, на которых осуществляется синтез аммиака. Температурный режим перед каждой полкой поддерживают подачей холодного байпасного газа между полками, который отбирают из потока перед колонной с температурой до 190°C.

Пройдя четвертый, нижний слой катализатора, азотоводородоаммиачная смесь с содержанием аммиака ~15% и температурой 500–515°C по центральной трубе поднимается вверх, входит в трубки внутреннего теплообменника, охлаждаясь до температуры 330°C, и выходит из колонны синтеза. Далее газовая смесь проходит трубное пространство подогревателя питательной воды 3, охлаждаясь до температуры 215°C. После прохождения трубного пространства выносного теплообменника 4 она охлаждается входящим циркуляционным газом до 65°C, затем до 40°C – в аппаратах воздушного охлаждения 5 (узел первичной конденсации), где из газа конденсируется часть аммиака. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 6, а газовая смесь, содержащая 10–12% NH<sub>3</sub>, поступает в азотоводородный компрессор, где сжимается еще раз до  $320 \cdot 10^5$  Па.

Циркуляционный газ с температурой 50°C поступает в систему вторичной конденсации, состоящую из конденсационной колонны 8 и испарителей жидкого аммиака 9. Газ подается в конденсационную колонну сверху, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь до 18°C газом, идущим по трубкам. Далее поступает в испаритель жидкого аммиака, где, проходя по U-образным трубкам высокого давления, охлаждается до –5°C за счет кипения аммиака при температуре –10°C в межтрубном пространстве испарителя. Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя направляется в холодильную установку для сжижения аммиака и возврата в испарители.



Из трубного пространства испарителя смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, в которой происходит отделение жидкого аммиака от газа. Здесь же свежий газ смешивается с циркуляционным. Далее газовая смесь проходит корзину, заполненную полуфарфоровыми кольцами, отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам теплообменника конденсационной колонны и направляется в выносной теплообменник, а затем – в колонну синтеза аммиака. Так циркуляционный цикл замыкается.

Жидкий аммиак после первичного сепаратора с температурой 40°C, пройдя магнитные фильтры 7, очищается от катализаторной пыли, дросселируется до давления  $20 \cdot 10^5$  Па и поступает в сборник жидкого аммиака 13, куда также под давлением  $20 \cdot 10^5$  Па поступает аммиак из конденсационной колонны. За счет дросселирования жидкого аммиака с высокого давления до давления  $20 \cdot 10^5$  Па происходит выделение растворенных в жидком аммиаке газов  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $CH_4$ . Эти газы, называемые танковыми, содержат около 16%  $NH_3$ . Утилизация аммиака из танковых газов производится путем его конденсации в испарителе 12 на линии танковых газов при температуре от –20 до –25°C.

Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 15, в котором жидкий аммиак отделяется и подается в сборник жидкого аммиака 13. Для поддержания в циркуляционном газе содержания инертных в пределах 14–18% производят постоянный отбор части газа после первичной конденсации. Количество продувочных газов зависит от содержания инертных примесей в свежем газе, давления в системе синтеза, активности катализатора и колеблется в пределах 3–8 тыс. м<sup>3</sup>. Аммиак из продувочных газов выделяется при температуре (–25)–(–30)°C в конденсационной колонне 10 и испарителе 11. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ, для чего она направляется на сжигание в блок риформинга метана.

*Исходные данные.* Расчет ведем на 25 т аммиака, объемная скорость газовой смеси на входе в колонну –  $25\,000\text{ ч}^{-1}$ . Состав свежей азотоводородной смеси с отдельными допущениями принимаем после стадии гидрирования кислородсодержащих соединений (об. %):  $H_2$  – 74,25;  $N_2$  – 24,75; Ar – 0,25;  $CH_4$  – 0,75.

*Расчет содержания  $NH_3$  в газовой смеси.* Равновесный процент  $NH_3$  для стехиометрической азотоводородной смеси может быть вычислен из следующего уравнения:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 \cdot C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \sqrt{K_p}}{P_{\text{эф}}} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0, \quad (1.60)$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  – равновесная концентрация  $\text{NH}_3$ , об. %;

$K_p$  – константа равновесия реакции синтеза  $\text{NH}_3$ ;

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

Эффективное (полезное) давление азотоводородной смеси определяется по формуле

$$P_{\text{эф}} = P(1 - I), \quad (1.61)$$

где  $P$  – давление в колонне синтеза, равное  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат);

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

Подставляем значение величин в уравнение (1.61):

$$P_{\text{эф}} = 34,33 \cdot 10^6 \cdot (1 - 0,1) = 27,81 \cdot 10^6 \text{ (Па)} = 283,5.$$

Синтез  $\text{NH}_3$  происходит по реакции (1.59), для которой можно записать

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,49431 \cdot \lg T + \beta \cdot T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + J, \quad (1.62)$$

где  $T$  – средняя температура контактирования на выходе ( $T = 538^\circ\text{C}$ ), К;

$\beta = 1,256 \cdot 10^4$  при  $34,33 \cdot 10^6$  Па = 350 ат;

$J$  – интегральная константа, равная 2,1986.

$$\begin{aligned} \lg \sqrt{K_p} = & -\frac{2074,8}{783} + 2,49431 \cdot \lg 783 + 1,256 \cdot 10^{-4} \cdot 783 - \\ & -1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot 783^2 + 2,1986, \end{aligned}$$

откуда

$$\sqrt{K_p} = 226,0.$$

Подставляя значение  $P_{\text{эф}}$  и  $\sqrt{K_p}$  в уравнение (1.60), определяем равновесную концентрацию  $\text{NH}_3$  для стехиометрической азотоводородной смеси при  $27,81 \cdot 10^6$  Па (283,5 ат) и  $237^\circ\text{C}$ :

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200 \cdot C_{\text{NH}_3} - \frac{308 \cdot 226,0}{283,5} \cdot C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0,$$

$$C_{\text{NH}_3} = 23,67\%.$$

Процентное содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси после конденсации определяем по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1852 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (1.63)$$

где  $P$  – общее давление в аппарате, ат;

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

Содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси после водяного конденсатора, %,

$$\lg C''_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{332}} - \frac{1099,544}{303} = 0,8854,$$

$$C''_{\text{NH}_3} = 7,681,$$

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

На выходе испарителя содержание  $\text{NH}_3$ , %,

$$\lg C'''_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{325}} - \frac{1099,544}{270} = 0,4346,$$

$$\lg C'''_{\text{NH}_3} = 2,72,$$

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

Содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси на выходе из колонны синтеза определяем по формуле Волкова:

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{K}} = A \cdot \nu^{-0,278}, \quad (1.64)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от давления и температуры (при  $29,43 \cdot 10^6$  Па (300 ат) и  $510^\circ\text{C}$  равен 302);

$\nu$  – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза, равная  $25\,000 \text{ ч}^{-1}$ .

Подставляем значение величин в формулу (1.64):

$$C_{\text{NH}_3}^{\text{K}} = 302 \cdot 25\,000^{-0,278} = 18,090.$$

По формуле (1.64) выход  $\text{NH}_3$  несколько завышен. Поэтому вводится коэффициент в пределах 0,75–0,85. С учетом поправки, равной 0,83, процентное содержание  $\text{NH}_3$  в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$C'_{\text{NH}_3} = 0,83 \cdot 18,09 = 15,0.$$

Образование  $\text{NH}_3$  в колонне синтеза следующее, %:

$$a = \frac{C'_{\text{NH}_3} - C'''_{\text{NH}_3}}{100 + C'''_{\text{NH}_3}} \cdot 100 = \frac{15 - 2,72}{100 + 2,72} \cdot 100 = 11,88. \quad (1.65)$$

Сокращение объема газовой смеси вследствие синтеза  $\text{NH}_3$  в колонне определяем по формуле

$$\sigma = \frac{100 + C'''_{\text{NH}_3}}{100 + C'_{\text{NH}_3}} = \frac{100 + 2,72}{100 + 15} = 0,8932. \quad (1.66)$$

Производительность колонны синтеза, отнесенную к  $1 \text{ м}^3$  катализатора, определяем по формуле, кг/ч,

$$q = 0,771 \cdot \nu \cdot a \cdot \sigma = 0,771 \cdot 25\,000 \cdot 0,1188 \cdot 0,8932 = 2046,4, \quad (1.67)$$

где  $0,771$  – плотность газообразного  $\text{NH}_3$ , кг/м<sup>3</sup>;

$\nu$  – объемная скорость газовой смеси, ч<sup>-1</sup>;

$a$  – образование  $\text{NH}_3$  в колонне, в долях единицы.

Определим необходимый объем катализатора для синтеза  $25 \text{ т}$   $\text{NH}_3$  в час, м<sup>3</sup>:

$$V_{\text{кат}} = \frac{Q_{\text{к}} \cdot 1000}{q} = \frac{25 \cdot 1000}{2046,45} = 12,2163,$$

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

Производительность колонны синтеза в сутки, т,

$$G = q \cdot V_{\text{кат}} \cdot 24 = 2046,45 \cdot 12,2163 \cdot 10^{-3} \cdot 24 = 600.$$

**Материальный баланс цикла синтеза  $\text{NH}_3$ .** Общий объем газовой смеси на входе в колонну синтеза за 1 ч будет, м<sup>3</sup>,

$$V = \nu \cdot V_{\text{кат}} = 25\,000 \cdot 12,2163 = 305\,407,5,$$

в том числе, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{NH}_3} = 305\,407,5 \cdot 0,0272 = 8305,0 \text{ (или } 2,72\%);$$

$$V_{\text{H}_2} = 305\,407,5 \cdot 0,6546 = 199\,912,25 \text{ (или } 65,46\%);$$

$$V_{\text{N}_2} = 305\,407,5 \cdot 0,2182 = 66\,627,25 \text{ (или } 21,82\%);$$

$$V_{\text{Ar}} = 305\,407,5 \cdot 0,025 = 7640,75 \text{ (или } 2,5\%);$$

$$V_{\text{CH}_4} = 305\,407,5 \cdot 0,075 = 22\,922,25 \text{ (или 7,5\%)}$$

Всего – 305 407,5 (или 100,0%).

Содержание инертв в газовой смеси на входе в колонну синтеза принято равным 10%. Общее количество газовой смеси на выходе из колонны синтеза за 1 ч, м<sup>3</sup>,

$$V_1 = V \cdot \sigma = 305\,407,5 \cdot 0,8932 = 271\,957,5.$$

Процентное содержание инертв в газовой смеси на выходе из колонны синтеза составляет, %,

$$\frac{10}{0,8932} = 11,23.$$

При соотношении Ar : CH<sub>4</sub>, равном 1 : 3, содержание Ar в смеси будет равно 2,81%, а CH<sub>4</sub>, соответственно, 8,42%.

Рассчитываем объем и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>:

$$\text{NH}_3 - 271\,957,5 \cdot 0,15 = 40\,805,0 \text{ (или 15,0\%);}$$

$$\text{H}_2 - 271\,957,5 \cdot 0,5533 = 150\,442,0 \text{ (или 5,33\%);}$$

$$\text{N}_2 - 271\,957,5 \cdot 0,1844 = 50\,147,5 \text{ (или 18,44\%);}$$

$$\text{Ar} - 271\,957,5 \cdot 0,0281 = 7\,640,75 \text{ (или 2,81\%);}$$

$$\text{CH}_4 - 271\,957,5 \cdot 0,0842 = 22\,922,25 \text{ (или 8,42\%)}$$

Всего – 271 957,50 (или 100,0%).

Производительность водяного конденсатора, м<sup>3</sup>/ч,

$$V'_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3} (C'_{\text{NH}_3} - C''_{\text{NH}_3}) \cdot 100}{C'_{\text{NH}_3} (100 - C''_{\text{NH}_3})} = \frac{40\,805 \cdot (15,0 - 7,681) \cdot 100}{15,0 \cdot (100 - 7,681)} = 21\,566,75. \quad (1.68)$$

В пересчете на жидкий NH<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>/ч,

$$V'_{\text{NH}_3(\text{ж})} = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot V'_{\text{NH}_3}}{\rho(\text{NH}_3) \cdot 22,049} = \frac{17,03 \cdot 21\,566,75}{595 \cdot 22,049} = 28,01,$$

где  $\rho(\text{NH}_3)$  – плотность жидкого  $\text{NH}_3$  при  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{кг/м}^3$ ;

$M(\text{NH}_3)$  – молярная масса аммиака,  $\text{кг/кмоль}$ .

Определяем объем растворившихся компонентов газовой смеси в жидком  $\text{NH}_3$ , сконденсировавшемся в водяном конденсаторе. При  $30^\circ\text{C}$  и  $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$  (1 ат) их растворимость:  $\text{H}_2 - 0,072 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{N}_2 - 0,081 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{Ar} - 0,109 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{CH}_4 - 0,22 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . График растворимости газов в жидком  $\text{NH}_3$  приведен на рис. 1.10.

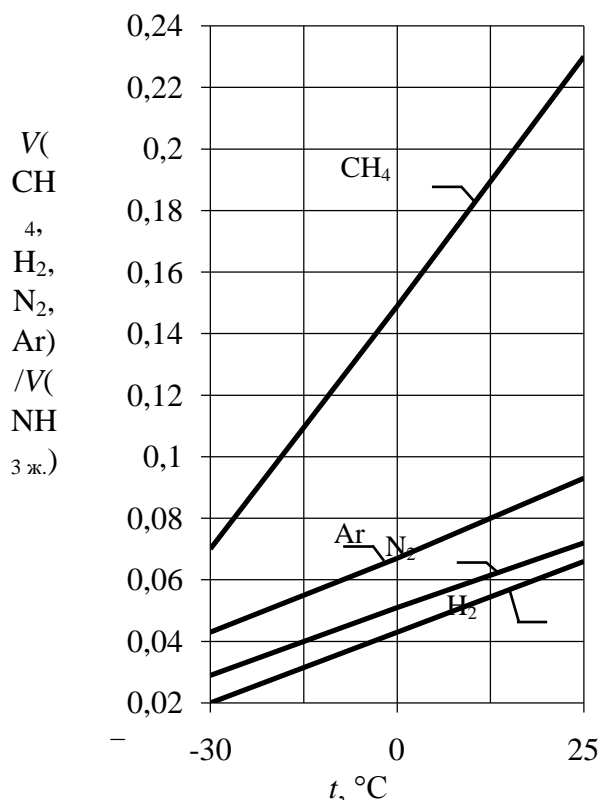


Рис. 1.10. Зависимость растворимости газов в жидком  $\text{NH}_3$  от температуры

Если в азотоводородной смеси есть  $\text{CH}_4$ , его растворимость в  $\text{NH}_3$  можно определить по уравнению

$$S = K \cdot P, \quad (1.69)$$

где  $S$  – количество  $\text{CH}_4$ , растворившегося в жидком  $\text{NH}_3$ ,  $\text{см}^3\text{CH}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  и  $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$  на  $1 \text{ г NH}_3$ ;

$P$  – парциальное давление  $\text{CH}_4$  в циркулирующем газе,  $\text{Па}$ ;

$K$  – коэффициент, значение которого приведено ниже.

Температура конденсации NH <sub>3</sub> , °C	-10	0	10	20	25	30
Коэффициент K	0,15	0,19	0,22	0,256	0,311	0,357

В жидком NH<sub>3</sub>, сконденсировавшемся в водяном конденсаторе при 32,86 · 10<sup>6</sup> Па (335 ат), растворяются еще следующие газы, м<sup>3</sup>:

$$\text{H}_2 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,5533 \cdot \frac{0,072}{9,81 \cdot 10^4} = 374,50;$$

$$\text{N}_2 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,1844 \cdot \frac{0,081}{9,81 \cdot 10^4} = 140,50;$$

$$\text{Ar} - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0281 \cdot \frac{0,109}{9,81 \cdot 10^4} = 28,75;$$

$$\text{CH}_4 - 32,86 \cdot 10^6 \cdot 28,01 \cdot 0,0842 \cdot \frac{0,22}{9,81 \cdot 10^4} = 176,75.$$

Всего – 720,5.

Объем и состав газовой смеси после водяного конденсатора и сепаратора будет, м<sup>3</sup>,

$$\text{NH}_3 - 40\,805,00 - 21\,566,75 = 19\,238,25 \text{ (или 7,7\%);}$$

$$\text{H}_2 - 150\,506,00 - 374,50 = 150\,067,5 \text{ (или 60,11\%);}$$

$$\text{N}_2 - 50\,158 - 140,50 = 50\,007,0 \text{ (или 20,03\%);}$$

$$\text{Ar} - 7640,75 - 28,75 = 7612,0 \text{ (или 3,05\%);}$$

$$\text{CH}_4 - 22\,922,93 - 167,43 = 22\,745,5 \text{ (или 9,11\%).}$$

Всего – 249 670,25 (или 100,0%).

Определяем объем продувочных газов и механических потерь:

$$V_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{св}} V_{\text{св}} - V_{\text{раств}}}{I_{\text{прод}}}, \quad (1.70)$$

где  $I_{\text{св}}$  – содержание инертных примесей в свежей азотоводородной смеси (1,0%);

$I_{\text{прод}}$  – содержание инертных примесей в продувочных газах (12,16%);

$V_{\text{св}}$  – часовой расход свежей азотоводородной смеси, м<sup>3</sup>;

$V_{\text{раств}}$  – объем инертных примесей, растворенных в жидком NH<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>.

Теоретический объем свежей азотоводородной смеси, необходимый для получения 25 т за 1 ч, составляет, м<sup>3</sup>,

$$V_T = \frac{2 \cdot Q_k \cdot 1000 \cdot 22,4}{M(\text{NH}_3)} = \frac{2 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 22,4}{17,0} = 65\,881,95.$$

Часовой расход азотоводородной смеси с учетом растворимости газов в NH<sub>3</sub> равен, м<sup>3</sup>,

$$Q_{\text{см}} = V_T + V_{\text{г конд}} + V_{\text{г исп}} = 65\,881,95 + 720,5 + 213,69 = 66\,753,74,$$

где  $V_{\text{г конд}}$  – объем газов, растворяющихся в жидком NH<sub>3</sub> водяного конденсатора, м<sup>3</sup>;

$V_{\text{г исп}}$  – объем газов, растворяющихся в жидком NH<sub>3</sub> аммиачного испарителя, м<sup>3</sup> (определяется далее).

Часовой расход продувочных газов с учетом потерь NH<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>,

$$V'_{\text{пр}} = \frac{w_{\text{св}} \cdot Q_{\text{см}} - V_{\text{ин}}}{w_{\text{пр}}} = \frac{0,01 \cdot 66\,753,74 - 257,83}{0,1216} = 3376,35,$$

где  $V_{\text{ин}}$  – объем инертных, растворившихся в жидком NH<sub>3</sub> водяного конденсатора и аммиачного испарителя, м<sup>3</sup>;

$w_{\text{пр}}$  – доля Ar и CH<sub>4</sub> в газе во время продувки;

$w_{\text{св}}$  – доля инертных примесей в свежем газе.

Объем продувочных газов без учета потерь NH<sub>3</sub> (7,7%), м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{пр}} = V'_{\text{пр}} (1 - 0,077) = 3376,35 \cdot 0,923 = 3241,4.$$

Общее количество свежей азотоводородной смеси, подаваемой в систему, будет, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{св. общ}} = Q_{\text{см}} + V_{\text{пр}} = 66\,753,74 + 3241,4 = 69\,995,13.$$

Состав продувочных газов, м<sup>3</sup>:

$$\text{NH}_3 - 3376,35 \cdot 0,077 = 264,99;$$

$$\text{H}_2 - 3376,35 \cdot 0,6011 = 2010,62;$$

$$\text{N}_2 - 3376,35 \cdot 0,2003 = 658,56;$$

$$\text{Ar} - 3376,35 \cdot 0,005 = 139,1;$$

$$\text{CH}_4 - 3376,35 \cdot 0,0911 = 303,07.$$

$$\text{Всего} - 3376,35.$$



Перед холодным теплообменником добавляется свежая азотоводородная смесь состава, м<sup>3</sup>,

$$\text{H}_2 - 69\,995,13 \cdot 0,7425 = 51\,971,38;$$

$$\text{N}_2 - 69\,955,13 \cdot 0,2475 = 17\,323,79;$$

$$\text{Ar} - 69\,995,13 \cdot 0,2475 = 17\,323,79;$$

$$\text{CH}_4 - 69\,995,13 \cdot 0,0075 = 524,96.$$

Всего – 69 995,13.

Тогда объем и состав газа на входе в холодный теплообменник будет, м<sup>3</sup>,

$$\text{NH}_3 - 19\,238,25 - 264,99 = 18\,973,26 \text{ (или } 6,00\%);$$

$$\text{H}_2 - 150\,067,5 - 2010,62 + 51\,971,38 = 200\,029,29 \text{ (или } 63,24\%);$$

$$\text{N}_2 - 50\,007,0 - 658,56 + 17\,323,79 = 66\,671,51 \text{ (или } 21,07\%);$$

$$\text{Ar} - 7612 - 139,1 + 174,99 = 7647,9 \text{ (или } 2,43\%);$$

$$\text{CH}_4 - 22\,745,5 - 303,07 + 524,96 = 22\,967,43 \text{ (или } 7,26\%).$$

Всего – 316 289,41 (или 100%).

Газ, проходя холодный теплообменник, охлаждается до 16,5°C и поступает в аммиачный испаритель. Объем и состав газа на входе в аммиачный испаритель те же.

Часовая производительность аммиачного испарителя, м<sup>3</sup>/ч,

$$V''_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3}^{\text{хт}} \cdot (C_{\text{NH}_3} - C'''_{\text{NH}_3}) \cdot 100}{C_{\text{NH}_3} \cdot (100 \cdot C'''_{\text{NH}_3})} =$$

$$= \frac{18\,973,28 \cdot (6,0 - 2,72) \cdot 100}{6,0 \cdot (100 \cdot 2,73)} = 10\,668,28,$$

или в пересчете на жидкий NH<sub>3</sub>, м<sup>3</sup>,

$$V''_{\text{NH}_3(\text{ж})} = \frac{M(\text{NH}_3) \cdot V''_{\text{NH}_3}}{22,049 \cdot \rho(\text{NH}_3)} = \frac{17,03 \cdot 10\,668,28}{22,049 \cdot 642,5} = 12,83,$$

где  $\rho(\text{NH}_3)$  – плотность жидкого NH<sub>3</sub> при –3°C, кг/м<sup>3</sup>.

Растворимость компонентов газовой смеси в жидком NH<sub>3</sub> испарителя при 9,81 · 10<sup>4</sup> Па (1 ат) и –3°C следующая: H<sub>2</sub> – 0,041 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; N<sub>2</sub> – 0,049 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; Ar –

$0,069 \text{ м}^3/\text{м}^3$ ;  $\text{CH}_4 - 0,125 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . С учетом этого определяем количество компонентов, растворяющихся в жидком  $\text{NH}_3$  испарителя,  $\text{м}^3$ ,

$$\text{H}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,6324 \cdot \frac{0,041}{9,81 \cdot 10^4} = 117,04;$$

$$\text{N}_2 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,2107 \cdot \frac{0,049}{9,81 \cdot 10^4} = 44,32;$$

$$\text{Ar} - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0243 \cdot \frac{0,069}{9,81 \cdot 10^4} = 7,15;$$

$$\text{CH}_4 - 32,18 \cdot 10^6 \cdot 12,83 \cdot 0,0726 \cdot \frac{0,125}{9,81 \cdot 10^4} = 45,18.$$

Всего – 213,69,

где  $32,18 \cdot 10^6 \text{ Па}$  (328 ат) – давление в трубках испарителя.

Объем и состав газовой смеси на выходе из испарителя будет следующим,  $\text{м}^3$ :

$$\text{NH}_3 - 18\,973,28 - 10\,668,3 = 8305,0 \text{ (или } 2,72\%);$$

$$\text{H}_2 - 200\,029,29 - 117,04 = 199\,912,25 \text{ (или } 65,46\%);$$

$$\text{N}_2 - 66\,671,51 - 44,32 = 66\,627,25 \text{ (или } 21,82\%);$$

$$\text{Ar} - 7647,90 - 7,15 = 7640,75 \text{ (или } 2,5\%);$$

$$\text{CH}_4 - 22\,967,43 - 45,18 = 22\,922,25 \text{ (или } 7,5\%).$$

Всего – 305 407,5 (или 100,0%).

**Расчет объема и состава танковых газов.** Объем танковых газов, выделяющихся из сборников жидкого  $\text{NH}_3$  после сепараторов,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{т.г.с}} = \frac{V_{\text{т.г.}} \cdot P_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}} - P_{\text{уп.1}}} = \frac{720,5 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 10,225) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 970,0,$$

где  $P_{\text{общ}}$  – общее давление газа, Па;

$P_{\text{уп.1}}$  – упругость паров  $\text{NH}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ , Па.

Количество танковых газов, выделяющихся из сборников  $\text{NH}_3$  после конденсационной системы,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{т.г.с}} = \frac{V_{\text{т.исп}} \cdot P_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}} - P_{\text{уп.2}}} = \frac{213,69 \cdot 40 \cdot 9,81 \cdot 10^4}{(40 - 3,923) \cdot 9,81 \cdot 10^4} = 148,0,$$

где  $P_{\text{уп.2}}$  – упругость паров  $\text{NH}_3$  при  $-3^\circ\text{C}$ , Па.  
Общее количество танковых газов,  $\text{м}^3$ ,

$$\begin{aligned} V_{\text{т.г}} &= V_{\text{т.г.с}} + V_{\text{т.г.к}} = \\ &= 970,0 + 148,0 = 1118,0. \end{aligned}$$

Материальный баланс агрегата сведен в табл. 1.12.

**Тепловые расчеты цикла синтеза  $\text{NH}_3$ . Тепловой расчет колонны.**  
Приход тепла в колонну синтеза складывается из суммы тепла поступающего газа ( $Q_{\text{вх}}$ ) и тепла реакции ( $Q_{\text{р}}$ ):

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вх}} + Q_{\text{р}}. \quad (1.71)$$

Тепловой эффект реакции синтеза  $\text{NH}_3$ , зависящий от температуры и давления, можно вычислить по уравнению

$$\begin{aligned} q &= 9157,1 + \left( 0,545 + \frac{840,6}{T} + \frac{459\,734\,000}{T^3} \right) \times \\ &\times P + 5,34 \cdot T + 2,525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,692 \cdot 10^{-6} T^3, \end{aligned}$$

где  $T$  – абсолютная температура ( $510^\circ\text{C}$ ), К;  
 $P$  – давление  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат), ат.

$$\begin{aligned} q &= 9157,1 + 901,95 + 4186,7 + 154,8 + 812,72 = \\ &= 13\,587,83 \text{ (ккал/кмоль)} = 56\,797,13 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

$$Q_{\text{р}} = S \cdot q, \quad (1.72)$$

где  $S$  – производительность колонны синтеза, кмоль;

$q$  – тепловой эффект реакции синтеза  $\text{NH}_3$  при  $510^\circ\text{C}$  и  $34,33 \times 10^6$  Па (350 ат).

$$Q_{\text{р}} = \frac{25\,000}{17,03} \cdot 56\,797,12 = 83\,491\,590 \text{ (кДж/ч)};$$

$$Q_{\text{вх}} = S_{\text{вх}} \cdot C_{\text{рвх}} \cdot t_{\text{вх}} = \frac{305\,407,5}{22,4} \cdot 33,92 \cdot 170 = 78\,573\,881 \text{ (кДж/ч)},$$

где  $S_{\text{вх}}$  – количество газовой смеси на входе в колонну синтеза, кмоль;

$C_{p_{\text{вх}}}$  – молярная теплоемкость газовой смеси на входе в колонну синтеза при 170°C, кДж/(кмоль·°C).

Таблица 1.12

## Материальный баланс агрегата производительностью 25 т

Наименование компонента	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %
	Вход в колонну синтеза					Выход из колонны синтеза				
NH <sub>3</sub>	8 305,00	370,76	2,72	6 403,16	4,65	40 805,00	1 821,65	15,00	31 460,28	22,84
H <sub>2</sub>	199 912,25	8 924,65	65,46	17 966,11	13,04	150 442,00	6 716,20	55,33	13 520,22	9,81
N <sub>2</sub>	66 627,25	2 974,43	21,82	83 330,02	60,49	50 147,50	2 238,70	18,44	62 719,48	45,53
Ar	7 640,75	341,10	2,50	13 630,33	9,89	7 640,75	341,10	2,41	13 630,33	9,89
CH <sub>4</sub>	22 922,25	1 023,31	7,50	16 430,67	11,93	22 922,25	1 023,31	8,42	16 430,37	11,93
<i>Итого</i>	305 407,50	13 634,25	100,00	137 760,97	100,00	271 957,50	12 140,96	100,00	137 760,97	100,00
	Производительность водяного конденсатора					Выход из водяного конденсатора				
NH <sub>3</sub>	21 566,75	962,80	100,00	16 627,96	100,00	19 238,25	858,85	7,71	14 832,32	12,28
H <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	150 067,50	6 699,48	60,10	13 486,56	11,17
N <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	50 007,00	2 332,43	20,03	62 543,76	51,80
Ar	–	–	–	–	–	7 612,00	339,82	3,05	13 579,05	11,25
CH <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	22 745,50	1 015,42	9,11	16 303,97	13,50
<i>Итого</i>	21 566,75	962,80	100,00	16 627,96	100,00	249 670,25	11 146,00	100,00	120 745,67	100,00
Жидкий р-р										
NH <sub>3</sub>	28,01									
H <sub>2</sub>	374,5	16,72	–	33,66	–	–	–	–	–	–
N <sub>2</sub>	140,5	6,27	–	175,72	–	–	–	–	–	–
Ar	28,75	1,28	–	51,29	–	–	–	–	–	–
CH <sub>4</sub>	176,75	7,89	–	126,69	–	–	–	–	–	–
<i>Итого</i>	720,50	32,16	–	387,36	–	–	–	–	–	–

Продолжение табл. 1.12

Наименование компонента	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %
	Продувочные газы					Свежий газ				
NH <sub>3</sub>	264,99	11,83	7,71	203,92	12,18	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub>	2 010,62	89,76	60,10	180,60	10,79	51 971,38	2 320,15	74,25	4 670,67	17,20
N <sub>2</sub>	658,56	29,40	20,03	824,57	49,24	17 323,79	773,38	24,75	21 666,87	80,17
Ar	139,19	6,21	3,05	248,14	14,82	174,99	7,81	0,25	312,18	1,16
CH <sub>4</sub>	303,07	13,53	9,11	217,22	12,97	524,96	23,44	0,75	376,30	1,39
<i>Итого</i>	3376,35	150,73	100,00	167,45	100,00	69 995,13	3 124,78	100,00	27026,02	100,00
	Вход в холодный теплообменник					Вход в аммиачный испаритель				
NH <sub>3</sub>	18 973,26	847,02	6,00	14 628,40	10,01	18 973,26	847,02	6,00	14 628,40	10,01
H <sub>2</sub>	200 029,29	8 929,87	63,24	17 976,63	12,30	200 029,29	8 929,87	63,24	17 876,63	12,30
N <sub>2</sub>	66 671,51	2 976,41	21,07	83 386,06	57,08	66 671,51	2 976,41	21,07	83 386,06	57,08
Ar	7 647,90	341,42	2,43	13 642,09	9,34	7 647,90	341,42	2,43	13 643,09	9,34
CH <sub>4</sub>	22 967,43	1 025,33	7,26	16 463,05	11,27	22 967,43	1 025,33	7,26	16 463,05	11,27
<i>Итого</i>	316 289,41	14 120,07	100,00	146 097,23	100,00	316 289,41	14 120,07	100,00	146 097,23	100,00
	Производительность аммиачного испарителя					Выход из аммиачного испарителя				
NH <sub>3</sub>	10668,28	476,26	100,00	8 225,24	100,00	8 305,00	370,76	2,72	6 403,16	4,65
H <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	199 912,25	8 924,65	65,46	17 966,11	13,04
N <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	66 627,25	2 974,43	21,82	83 330,70	60,49
Ar	–	–	–	–	–	7 640,75	341,10	2,50	13 630,33	9,89
CH <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	22 922,25	1 023,31	7,50	16 430,67	11,93

00,00

Окончание табл. 1.12

Наименование компонента	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %	нм <sup>3</sup>	кмоль	об. %	кг	мас. %
Жидкий р-р NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ar CH <sub>4</sub>	Производительность аммиачного испарителя					Выход из аммиачного испарителя				
	12,83									
	117,04	5,23	—	10,52	—	—	—	—	—	—
	44,32	1,98		55,43						
	7,15	0,32		12,75						
	45,18	2,02		32,39						
<i>Итого</i>	213,69	9,55	—	111,09	—	—	—	—	—	—

Теплоемкость определяется с учетом составляющих компонентов и их доли в газовой смеси при 170°C, кДж/кмоль:

$$C_{p_{\text{вх}}}^{\text{NH}_3} = 108,31 \cdot 0,0272 = 2,946;$$

$$C_{1p_{\text{вх}}}^{\text{H}_2} = 29,66 \cdot 0,6546 = 19,415;$$

$$C_{1p_{\text{вх}}}^{\text{H}_2} = 29,66 \cdot 0,6546 = 19,415;$$

$$C_{1p_{\text{вх}}}^{\text{N}_2} = 32,82 \cdot 0,2182 = 7,16;$$

$$C_{p_{\text{вх}}}^{\text{Ar}} = 26,3 \cdot 0,025 = 0,526;$$

$$C_{p_{\text{вх}}}^{\text{CH}_3} = 51,71 \cdot 0,075 = 3,878;$$

$$C_{p_{\text{вх}}} = 33,92.$$

$$Q_{\text{пр}} = 83\,491\,590 + 78\,573\,881 = 162\,065\,471 \text{ (кДж)}.$$

Потери тепла в окружающую среду принимаем 1,25% от общего прихода тепла в колонне, тогда количество тепла на выходе из колонны составляет, кДж,

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{пр}} \cdot 0,9875 = 162\,065\,471 \cdot 0,9875 = 160\,034\,653.$$

Температура газовой смеси на выходе из колонны синтеза, °С,

$$t_{\text{вых}} = \frac{Q_{\text{вых}}}{C_{p_{\text{вых}}} \cdot N_{\text{см}}} = \frac{160\,034\,653}{34,69 \cdot 12\,140,96} = 380,$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество газовой смеси на выходе из колонны, кмоль/ч;

$C_{p_{\text{вых}}}$  – теплоемкость газовой смеси на выходе из колонны, кДж/(кмоль·°С).

Теплоемкость газовой смеси при 380°C рассчитывается подобно теплоемкости при 170°C, кДж/кмоль:

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{NH}_3} = 51,37 \cdot 0,15 = 7,706;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{H}_2} = 29,60 \cdot 0,5533 = 16,378;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{N}_2} = 31,275 \cdot 0,1844 = 5,76;$$

$$C_{p_{\text{вых}}}^{\text{Ar}} = 24,5 \cdot 0,0241 = 0,50;$$



$$C_{P_{\text{ВЫХ}}}^{\text{CH}_4} = 51,498 \cdot 0,0842 = 4,34;$$

$$C_{P_{\text{ВЫХ}}} = 34,69.$$

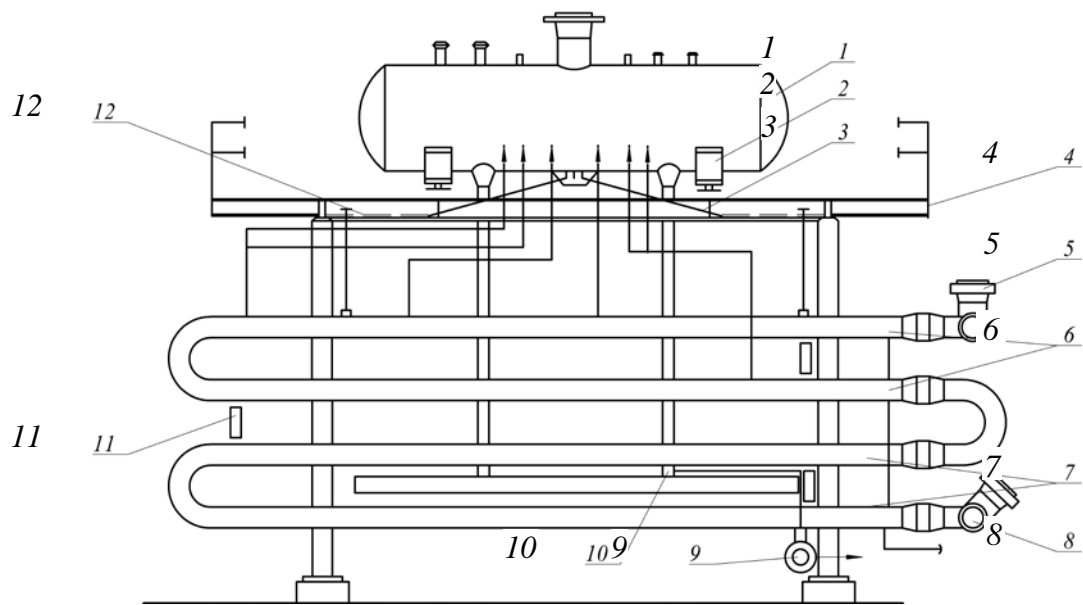
**Определение перепада давления по системе.** Давление в системе синтеза  $\text{NH}_3$  изменяется от  $34,32 \cdot 10^6$  (350 ат) до  $31,87 \times 10^6$  Па (325 ат) за счет сопротивления прохождения газа по системе, а также конденсации газообразного  $\text{NH}_3$ .

Ввиду незначительного изменения давления на участках колонны синтеза, парового котла-утилизатора, горячего теплообменника с некоторой погрешностью принимаем давление  $34,32 \cdot 10^6$  Па, в водяном теплообменнике –  $32,85 \cdot 10^6$  Па (335 ат), в холодном теплообменнике –  $32,55 \cdot 10^6$  Па (332 ат), а после межтрубного пространства холодного теплообменника –  $31,87 \cdot 10^6$  Па (325 ат). С этим давлением газ поступает на компримирование до давления  $34,32 \cdot 10^6$  Па.

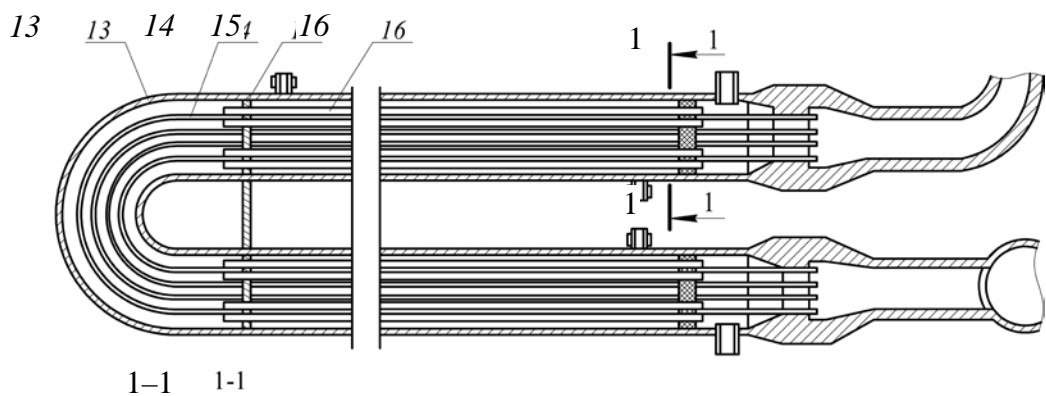
**Расчет котла-утилизатора.** Паровой котел-утилизатор служит для охлаждения циркуляционного газа, выходящего из колонны синтеза  $\text{NH}_3$ , и получения пара. Котел горизонтальный, газотрубный, состоит из четырех параллельных вертикально расположенных секций-испарителей с экономайзерами и паросборника над секциями (рис. 1.11).

В каждой секции экономайзер и испаритель состоят из  $U$ -образных трубок, расположенных в  $U$ -образных корпусах. Экономайзер соединен с испарителем по ходу газа калачом, а по ходу воды – трубой, имеющей форму лирообразного компенсатора. Камеры верхнего ряда трубных решеток соединены с коллектором входа газа, а нижнего – с коллектором выхода газа из котла. Межтрубные пространства нижнего ряда соединены с коллектором питания котла водой. Отводы из этого коллектора в котел изогнуты для пространственной компенсации.

Нижние два ряда секций служат экономайзером, а верхние два – испарителем. Испаритель в отличие от экономайзера соединен с паросборником системой труб для термосифонной циркуляции воды в котле. Кроме того, у испарителя нет циркуляционных трубок на горизонтальных участках  $U$ -образных трубок. На паросборнике установлены два предохранительных клапана, а на  $U$ -образных элементах – предохранительные разрывные пластины, рассчитанные на повышение давления в котле не больше  $5,88 \cdot 10^6$  Па (60 ат) при одновременном разрыве двух газовых трубок.



*a*



*б*

Рис. 1.11. Паровой котел:

*a* – внешний вид; *б* – разрезы:

- 1 – паросборники; 2 – подвижная опора; 3 – тяга; 4 – каркас котла;
- 5 – коллектор входа газа; 6 – U-образные испарители; 7 – U-экономайзеры;
- 8 – коллектор выхода газа; 9 – коллектор питательной воды;
- 10 – трубы системы циркуляции воды; 11 – подвески;
- 12 – камеры; 13 – корпус; 14 – U-образные трубки;
- 15 – перегородка; 16 – циркуляционные трубки

**Техническая характеристика.** В трубном пространстве находится азотодородоаммиачная смесь, в межтрубном пространстве и в паросборнике – вода и пар. Давление в трубном пространстве  $34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат), в межтрубном пространстве и паросборнике  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат). Температура в трубном пространстве  $380^\circ\text{C}$ , а в межтрубном пространстве и паросборнике  $250^\circ\text{C}$ . Поверхность теплообмена одной секции, включающей экономайзер и испаритель, составляет  $63,5 \text{ м}^2$ . Газ с температурой  $380^\circ\text{C}$  поступает в котел-утилизатор, в котором охлаждается до  $190^\circ\text{C}$ . За счет отдачи тепла питательная вода, поступающая в котел с температурой  $100^\circ\text{C}$ , превращается в пар с давлением  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат) и температурой  $250^\circ\text{C}$ .

Количество тепла, идущее на образование пара, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= N_{\text{см}} \cdot (t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}} - t_{\text{вых}} \cdot C_{\text{вых}}) = \\ &= 12\,140,96 \cdot (380 \cdot 34,69 - 190 \cdot 42,96) = \\ &= 60\,945\,191 \text{ (или } 16\,929\,219 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество по газовой смеси, поступающей в трубки, кмоль;

$t_{\text{вх}}, t_{\text{вых}}$  – температуры газа на входе и выходе,  $^\circ\text{C}$ ;

$C_{\text{вх}}, C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси на входе и выходе из котла, (кДж/кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

Примем, что теплотери составляют 5% от количества тепла, кДж:

$$Q_{\text{пот}} = 609\,451,91 \cdot 0,05 = 3\,047\,259,5 \text{ (или } 846\,460,95 \text{ Вт)}.$$

Количество тепла, идущее на получение пара, составит, кДж

$$Q_{\text{пар}} = 609\,451,91 \cdot 0,95 = 57\,891\,935 \text{ (или } 16\,082\,759 \text{ Вт)}.$$

Определяем количество пара  $G$ , кг:

$$G = \frac{Q_{\text{пар}}}{i_{\text{п}} - i_{\text{в}}} = \frac{57\,897\,935}{2790,2 - 418,7} = 24\,414,05 \text{ (или } 24,414 \text{ т)},$$

где  $i_{\text{п}} = 2790,2$  – энтальпия водяного пара при  $3,97 \cdot 10^6$  Па (40,55 ат) и  $250^\circ\text{C}$ , кДж/кг;

$i_{\text{в}} = 418,7$  – энтальпия воды при  $100^\circ\text{C}$ , кДж/кг.

Количество воды, поступающее на питание парового котла, соответствует количеству пара.

**Определение поверхности теплообмена котла-утилизатора.** Объем газа, проходящего по трубкам при  $P = 34,33 \cdot 10^6$  Па (350 ат) и средней температуре

$$t_{\text{cp}} = \frac{380 + 190}{2} = 285$$

составляет, м<sup>3</sup>,

$$V_1'' = \frac{V_{\text{вх к-у}} \cdot T}{P \cdot T_0} \cdot 2,253 = \frac{271957,5 \cdot (273 + 285)}{350 \cdot 273} \cdot 2,253 = 3571,$$

где  $V_{\text{вх к-у}}$  – количество газовой смеси на входе в котел-утилизатор, м<sup>3</sup>;

2,253 – коэффициент сжимаемости смеси при данных условиях.

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$w_2 = \frac{V_1''}{3600 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot n \cdot m} = \frac{3571}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 4 \cdot 24} = 30,06,$$

где  $d_{\text{вн}}$  – внутренний диаметр газовой трубы, м;

$n$  – число секций;

$m$  – число трубок в секции.

Плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$$\rho = \frac{m_{\text{вх к-у}}}{V_1''} = \frac{137\,760,97}{3571} = 38,58,$$

где  $m_{\text{вх к-у}}$  – масса газовой смеси, поступающей в котел-утилизатор, кг.

Вязкость газовой смеси при  $P = 34,33 \cdot 10^6$  Па и  $t_{\text{cp}} = 285^\circ\text{C}$  равна  $\mu = 22,81 \cdot 10^{-6}$  Н·с/м<sup>2</sup>. Теплопроводность смеси при этих же условиях  $\lambda = 137 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°C). Теплоемкость газовой смеси  $C_{P285}$  можно рассчитать, суммируя теплоемкости компонентов, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{P285}^{\text{NH}_3} = 79,38 \cdot 0,15 = 11,90;$$

$$C_{P285}^{\text{H}_2} = 29,6 \cdot 0,5533 = 16,37;$$

$$C_{P285}^{\text{N}_2} = 31,9 \cdot 0,1844 = 5,88;$$

$$C_{P285}^{\text{Ar}} = 24,9 \cdot 0,0241 = 0,50;$$

$$C_{P285}^{\text{CH}_4} = 51,50 \cdot 0,0842 = 4,35;$$

$$C_{P285} = 39,0.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}. \quad (1.73)$$

Критерий Нуссельта

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}.$$

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{w_2 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{30,06 \cdot 0,021 \cdot 38,58}{22,81 \cdot 10^{-6}} = 1\,067\,690.$$

Критерий Прандтля

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,44 \cdot 10^3 \cdot 22,81 \cdot 10^{-6}}{137 \cdot 10^{-3}} = 0,573.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна, кДж/(кг·°С),

$$C_p = \frac{C_{p285}}{M} = \frac{39,0}{11,35} = 3,44,$$

где  $M$  – молярная масса газовой смеси.

$$Nu = 0,023 \cdot 1\,067\,690^{0,8} \cdot 0,573^{0,4} = 1226,47.$$

Коэффициент теплоотдачи в трубках, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$\alpha_1 = \frac{1226,47 \cdot 137 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8001.$$

Средняя температура воды на линии насыщения, °С,

$$t_{cp} = \frac{250 + 100}{2} = 175.$$

Средняя разность температур в котле-утилизаторе, °С,

$$\Delta t_{\delta} = 130 \quad \begin{array}{ccc} 380 & \text{газ} \rightarrow & 190 \\ 250 & \leftarrow \text{вода} & 100 \end{array} \quad \Delta t_M = 90$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{130 + 90}{2} = 110.$$

Коэффициенты теплоотдачи для испарительной и экономайзерной зон в межтрубном пространстве по практическим данным соответственно равны  $\alpha_2^И = 12\,400$  Вт/(м<sup>2</sup>·°С) и  $\alpha_2^Э = 5700$  Вт/(м<sup>2</sup>·°С). При этом общие коэффициенты теплопередачи рассчитываются по формуле

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{ст}} + r + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где  $\delta$  – толщина стенки, м;

$\lambda_{ст}$  – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·К);

$r$  – термические сопротивления загрязнений внутренней и наружной стенок, (м<sup>2</sup>·К)/Вт (примем значение 0,00086).

И составляют для испарителя, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K_{и} = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00086 + \frac{1}{12\,400}} = 754,3;$$

для экономайзера, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K_{э} = \frac{1}{\frac{1}{8001} + \frac{0,045}{16,86} + 0,00036 + \frac{1}{5700}} = 704,0.$$

Для расчета принимаем среднее значение общего коэффициента теплопередачи, равное 729,8 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

Необходимая поверхность теплообмена в котле-утилизаторе, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{ср}} = \frac{16\,929\,129}{729,2 \cdot 110} = 211,06,$$

где 110 – средняя разность температур в котле-утилизаторе, °С.

В принятом котле-утилизаторе поверхность теплообмена составляет 254 м<sup>2</sup>.

Запас поверхности равен, %,

$$E = \frac{F_{ст} - F}{F_{ст}} = \frac{254 - 211,06}{254} \cdot 100\% = 16,9.$$

**Расчет поверхности горячего теплообменника.** После парового котла основной газ проходит горячий теплообменник и, охлаждаясь со 190°C до 60°C, нагревает газ, поступающий в колонну синтеза после компрессора, до 170°C.

Температурный режим в горячем теплообменнике

$$\Delta t_m = 20^\circ\text{C} \quad \begin{array}{l} 190 \text{ в водяной конденсатор} \rightarrow 60 \\ 170 \leftarrow \text{в колонну синтеза} \quad 28 \end{array} \quad \Delta t_0 = 32^\circ\text{C}$$

Количество тепла, отдаваемое циркуляционному газу в теплообменнике, равно, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= N_{\text{см}} (t_{\text{вх}} \cdot C_{\text{вх}} - t_{\text{вых}} \cdot C_{\text{вых}}) = \\ &= 12\,140,96 \cdot (190 \cdot 42,96 - 60 \cdot 37,4) = \\ &= 72\,117\,302 \text{ (или } 20\,032\,583 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где  $N_{\text{см}}$  – количество газовой смеси, кмоль;

$t_{\text{вх}}$  и  $t_{\text{вых}}$  – температура входа и выхода основного газа, °C;

$C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси при 60°C, кДж/(кмоль·°C);

$C_{\text{вх}}$  – теплоемкость газовой смеси при 190°C, кДж/(кмоль·°C).

Теплоемкость газовой смеси можно определить, зная теплоемкости компонентов и температуру. Например, рассчитаем  $C_{\text{вых}}$  при 60°C, кДж/(кмоль·°C),

$$C_{\text{P60}}^{\text{NH}_3} = 56,65 \cdot 0,15 = 8,50;$$

$$C_{\text{P60}}^{\text{H}_2} = 29,89 \cdot 0,5533 = 16,54;$$

$$C_{\text{P60}}^{\text{N}_2} = 36,55 \cdot 0,1844 = 6,74;$$

$$C_{\text{P60}}^{\text{Ar}} = 31,3 \cdot 0,0241 = 0,75;$$

$$C_{\text{P60}}^{\text{CH}_4} = 53,6 \cdot 0,0842 = 4,51;$$

$$C_{\text{P60}} = 37,04.$$

Средняя разность температур, °C,

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{20 + 32}{2} = 26.$$

Газ проходит по трубкам диаметром 10×1 мм, число трубок 3205, диаметр корпуса – 1064×107 мм, поверхность теплообменника – 910 м<sup>2</sup>. Опре-

деляем коэффициент теплоотдачи от горячего газа к стенкам трубок по формуле (1.73).

Критерий Рейнольдса

$$Re = \frac{\omega_3 \cdot d \cdot \rho}{\mu}$$

где  $\omega_3$  – скорость газовой смеси в трубках, м/с.

Средняя температура газа, проходящего по трубкам, °С,

$$t_{cp} = \frac{190 + 60}{2} = 125.$$

Объем газа при  $t_{cp} = 125^\circ\text{C}$  и  $P = 33,16 \cdot 10^6$  Па (338 ат) составляет, м<sup>3</sup>,

$$V = \frac{V_{\text{ВЫХ}}^{\text{к.с}} \cdot 1,5153 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{271\,957,5 \cdot 1,5153 \cdot (273 + 125)}{338 \cdot 273} = 1778,$$

где 1,5153 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях;

$V_{\text{ВЫХ}}^{\text{к.с}}$  – объем газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>.

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$\omega_3 = \frac{V}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{ВН}}^2 \cdot m \cdot 3600} = \frac{1778}{0,785 \cdot 0,008^2 \cdot 3205 \cdot 3600} = 3,06,$$

где  $d_{\text{ВН}}^2$  – внутренний диаметр газовой трубы, м;

$m$  – количество трубок, шт.

Плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$$\rho = \frac{m_{\text{СМ}}}{V} = \frac{137\,760,97}{1778} = 77,5,$$

где  $m_{\text{СМ}}$  – масса газовой смеси на входе в колонну синтеза, кг.

Вязкость газовой смеси при  $t_{cp} = 125^\circ\text{C}$  равна  $\mu = 26,19 \times 10^{-6}$  Па·с. Теплопроводность смеси  $\lambda = 175,7 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°С).

Определяем критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{3,06 \cdot 0,008 \cdot 77,5}{26,19 \cdot 10^{-6}} = 72\,440.$$



Теплоемкость газовой смеси при 125°C можно рассчитать, суммируя теплоемкости компонентов, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{P125}^{\text{NH}_3} = 88,79 \cdot 0,15 = 13,32;$$

$$C_{P125}^{\text{H}_2} = 29,80 \cdot 0,5533 = 16,49;$$

$$C_{P125}^{\text{N}_2} = 34,92 \cdot 0,1844 = 6,44;$$

$$C_{P125}^{\text{Ar}} = 27,23 \cdot 0,0241 = 0,65;$$

$$C_{P125}^{\text{CH}_4} = 51,70 \cdot 0,0842 = 4,35;$$

$$C_{P125} = 41,25.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси, кДж/(кг·°C),

$$C_{P125} = \frac{41,25}{11,35} = 3,63,$$

где 11,35 – масса 1 моль газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,63 \cdot 10^3 \cdot 26,19 \cdot 10^{-6}}{175,7 \cdot 10^{-3}} = 0,541.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 72\,440^{0,8} \cdot 0,541^{0,4} = 138,99;$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{138,99 \cdot 175,7 \cdot 10^{-3}}{0,008} = 3052 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C}).$$

Определим коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d},$$

где присутствуют следующие критерии:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4};$$

$$Re = \frac{\omega_4 \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu};$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda}.$$

Средняя температура газа, °С,

$$t_{cp} = \frac{170 + 28}{2} = 99.$$

Объем газа при  $P = 350$  ат ( $34,32 \cdot 10^6$  Па) и  $99^\circ\text{C}$  составляет,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V = \frac{V_{\text{вх}}^{\text{к.с}} \cdot 1,5153 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{305\,407,5 \cdot 1,584 \cdot (273 + 99)}{350 \cdot 273} = 1883,4,$$

где 1,584 – коэффициент сжимаемости при данных условиях;

$V_{\text{вх}}^{\text{к.с}}$  – объем газовой смеси на входе в котел-утилизатор,  $\text{м}^3$ .

Плотность газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V} = \frac{137\,760,97}{1883,4} = 73,14.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства,  $\text{м}^2$ ,

$$F = \frac{\pi D^2}{4} - n \frac{\pi d^2}{4} = \\ = 0,785 \cdot (0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2) = 0,316.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - nd^2}{D + nd} = \frac{0,85^2 - 3205 \cdot 0,01^2}{0,85 + 3205 \cdot 0,01} = 0,0122.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве, м/с,

$$\omega_4 = \frac{V}{3600 \cdot F} = \frac{1883,4}{3600 \cdot 0,316} = 1,65.$$

Вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве, Па·с,

$$\mu = 18,74 \cdot 10^{-6}.$$

Теплопроводность смеси, Вт/(м·°С),

$$\lambda = 191,10^{-3};$$

$$Re = \frac{1,65 \cdot 0,0122 \cdot 73,14}{18,74 \cdot 10^{-6}} = 78\,565.$$

Теплоемкость газовой смеси при 99°C и  $P = 34,32 \cdot 10^6$  Па (350 ат) можно подсчитать, суммируя теплоемкости всех компонентов, кДж/(кмоль·°C):

$$C_{p99}^{\text{NH}_3} = 87,0 \cdot 0,0272 = 2,37;$$

$$C_{p99}^{\text{H}_2} = 29,88 \cdot 0,6546 = 19,56;$$

$$C_{p99}^{\text{N}_2} = 35,04 \cdot 0,2182 = 7,65;$$

$$C_{p99}^{\text{Ar}} = 29,35 \cdot 0,025 = 0,73;$$

$$C_{p99}^{\text{CH}_4} = 51,75 \cdot 0,075 = 3,88;$$

$$C_{p99} = 34,19.$$

Теплоемкость 1 кг смеси, кДж/(кг·°C),

$$C_p = \frac{34,19}{10,1} = 3,38,$$

где 10,1 – масса 1 моля газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{18,74 \cdot 10^{-6} \cdot 3,38 \cdot 10^3}{191,10^{-3}} = 0,33.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 78\,565^{0,8} \cdot 0,33^{0,4} = 121,7.$$

Коэффициент теплоотдачи газа в межтрубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3} = \frac{121,7 \cdot 191 \cdot 10^{-3}}{0,0122} = 1905,3.$$

Коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3052} + 0,00017 + \frac{0,001}{46,5} + \frac{1}{1905,3}} = 955,7,$$

где 0,001 – толщина стенки трубки, м;

46,5 – коэффициент теплопроводности материала стенки, Вт/(м·К);  
 0,00017 – термическое сопротивление загрязнений стенок, Вт/(м·°С)  
 Необходимая поверхность теплообмена в теплообменнике, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}} = \frac{20\,032\,583}{9557 \cdot 26} = 806,2.$$

Запас поверхности, %,

$$E_2 = \frac{F_{ст} - F}{F_{ст}} =$$

$$= \frac{910 - 806,2}{910} \cdot 100 = 11,41,$$

где 910 – принятая поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>.

**Расчет водяного конденсатора.** Температурный режим в водяном конденсаторе

$\Delta t_6 = 25^\circ\text{C}$	60	газ основной →	30	$\Delta t_m = 5^\circ\text{C}$
	35	вода ←	25	

Температура начала конденсации NH<sub>3</sub> определяется из уравнения

$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{P} - \frac{1099,544}{273 + t_{\text{конд}}},$$

$$t_{\text{конд}} = 56,4^\circ\text{C},$$

где  $C_{\text{NH}_3}$  – концентрация аммиака в газовой смеси после конденсации, % (равна концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза);

$P$ – общее давление в системе, ат;

$t_{\text{конд}}$  – температура конденсации, °С.

Температуру конденсации NH<sub>3</sub> из газовой смеси принимаем равной средней температуре между температурами начала и конца конденсации, °С:

$$t_{\text{ср. конд}} = \frac{56,4 + 30}{2} = 43,2.$$

Уравнение теплового баланса зоны конденсации и охлаждения

$$Q_{\text{конд}} = i_{60} - i_{30} + Q_{\text{конд}43,2} - Q_{\text{ж}30}, \quad (1.74)$$

где  $i_{60}$  – энтальпия газовой смеси при  $60^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па;

$i_{30}$  – энтальпия газовой смеси при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па;

$Q_{\text{конд}43,2}$  – тепло конденсации аммиака (при  $43,2^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па

равно  $1086,18$  кДж/кг);

$Q_{\text{ж}30}$  – тепло жидкого  $\text{NH}_3$  (при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па равно  $141,68$  кДж/кг).

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при  $30^\circ\text{C}$  и  $32,85 \cdot 10^6$  Па, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ):

$$C_{\text{P}30}^{\text{NH}_3} = 57,7 \cdot 0,0771 = 4,45;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{H}_2} = 29,97 \cdot 0,601 = 18,01;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{N}_2} = 37,7 \cdot 0,2003 = 7,55;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{Ar}} = 33,1 \cdot 0,0305 = 1,01;$$

$$C_{\text{P}30}^{\text{CH}_4} = 54,85 \cdot 0,0911 = 4,99;$$

$$C_{\text{P}30} = 36,01.$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд}} &= 12\,140,96 \cdot 37,04 \cdot 60 - 11\,146,0 \cdot 36,01 \cdot 30 + \\ &+ 21\,566,75 \cdot 0,771 \cdot (1086,18 - 141,68) = \\ &= 30\,646\,324 \text{ кДж (или } 8\,512\,867,7 \text{ Вт)}, \end{aligned}$$

где  $0,771$  – плотность газообразного при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;

$12\,140,96$  – количество газа, поступившего в водяной конденсатор, кмоль;

$11\,146,0$  – количество газа, ушедшего из водяного конденсатора, кмоль;

$21\,566,75$  – объем сконденсировавшегося  $\text{NH}_3$ , м<sup>3</sup>.

Расход воды при нагреве на  $10^\circ\text{C}$ , м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{воды}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{C_{\text{в}} \cdot 1000 \cdot t_{\text{в}}} = \frac{30\,646\,324}{4,1868 \cdot 1000 \cdot 10} = 732,$$

где  $1000$  – масса  $1 \text{ м}^3$  воды, кг;

$C_{\text{в}}$  – теплоемкость воды, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

Водяной конденсатор – кожухотрубчатый двухходовой теплообменник с  $U$ -образными трубками, расположенными в шахматном порядке. Трубки размером  $30 \times 4,5$  мм, число трубок –  $255$ , наружный диаметр аппарата –  $1070$  мм, толщина стенок –  $10$  мм. Газ проходит в трубном про-

странстве, а вода – в межтрубном, которое разделено продольной и поперечными перегородками.

Средняя разность температур в зоне конденсации, °С,

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{25 - 5}{2,3 \cdot \lg \frac{25}{5}} = 12,42.$$

Средняя температура газовой смеси, °С,

$$t_{\text{cp}} = \frac{60 + 30}{2} = 45.$$

Объем газа, проходящего по трубкам конденсатора за 1 ч при  $32,86 \cdot 10^6$  Па (335 ат) и  $t_{\text{cp}} = 45^\circ\text{C}$ , составляет, м<sup>3</sup>,

$$V_5 = \frac{V_{\text{ВЫХ. К. С}} \cdot 1,2771 \cdot T}{P \cdot T_0} = \\ = \frac{271957,5 \cdot 1,2771 \cdot (273 + 45)}{335 \cdot 273} = 1207,66,$$

где 1,2771 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при  $32,85 \cdot 10^6$  Па (335 ат) и  $45^\circ\text{C}$ .

Скорость газовой смеси в трубках, м/с,

$$\omega_6 = \frac{V_5}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{ВН}}^2 \cdot 3600 \cdot m} = \\ = \frac{1207,66}{0,785 \cdot 0,021^2 \cdot 3600 \cdot 225} = 3,80,$$

где  $d_{\text{ВН}}^2$  – внутренний диаметр трубок, м;

$m$  – количество трубок конденсатора, шт.

Плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$$\rho = \frac{m_{\text{СМ}}}{V_5} = \frac{137\,760,97}{1207,66} = 114,07,$$

где  $m_{\text{СМ}}$  – масса смеси, кг;

$V_5$  – объем газовой смеси при  $32,85 \cdot 10^6$  Па и  $45^\circ\text{C}$ , м<sup>3</sup>.

При данных условиях вязкость газовой смеси  $\mu = 11,05 \cdot 10^{-6}$  Па·с и теплопроводность  $\lambda = 120,5 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°С). Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации:

– критерий

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} Pr^{0,4};$$

– критерий

$$Re = \frac{\omega_6 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{3,80 \cdot 0,021 \cdot 114,07}{11,05 \cdot 10^{-6}} = 823\,780.$$

Рассчитываем теплоемкость газовой смеси при данных условиях, кДж/(кмоль·°С):

$$C_{p45}^{NH_3} = 58,0 \cdot 0,0771 = 4,47;$$

$$C_{p45}^{H_2} = 29,89 \cdot 0,601 = 17,96;$$

$$C_{p45}^{N_2} = 36,48 \cdot 0,2003 = 7,31;$$

$$C_{p45}^{Ar} = 33,05 \cdot 0,0305 = 1,00;$$

$$C_{p45}^{CH_4} = 54,43 \cdot 0,0911 = 4,96;$$

$$C_{p45} = 35,70.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси, кДж/(кг·°С),

$$C_p = \frac{35,70}{11,35} = 3,145,$$

где 11,35 – масса 1 моля газовой смеси, проходящей по трубкам конденсатора, кг.

Критерий

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda} = \frac{11,05 \cdot 10^{-6} \cdot 3,145 \cdot 10^3}{120,5 \cdot 10^{-3}} = 0,288.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 823\,780^{0,8} \cdot 0,288^{0,4} = 859,97.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке в зоне конденсации, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{859,97 \cdot 120,5 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 4934,6.$$

Определяем коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде:

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3}.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  при  $Re = 200 - 2 \cdot 10^5$  и шахматном расположении труб применимо следующее уравнение:

$$Nu_{ж} = 0,40 \cdot \varepsilon_{\varphi} \cdot Re_{ж}^{0,60} \cdot Pr_{ж}^{0,36} \cdot \left( \frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}} \right)^{25},$$

где  $\varepsilon_{\varphi}$  – коэффициент, учитывающий влияние угла атаки (при угле атаки  $60^\circ$   $\varepsilon_{\varphi} = 0,94$ );

$\frac{Pr_{ж}}{Pr_{ст}}$  – поправка, учитывающая направление теплового потока;

$Pr_{ст} = 3,8$  при средней температуре стенки, равной  $45^\circ\text{C}$ .

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства в связи с продольной перегородкой равна

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \left( \frac{D^2}{2} - n \cdot d^2 \right),$$

где  $D$  – внутренний диаметр аппарата, м;

$d$  – наружный диаметр газовых труб, м;

$n$  – число трубок.

$$F_{\text{мтр}} = 0,785 \cdot \left( \frac{1,05^2}{2} - 255 \cdot 0,03^2 \right) = 0,252 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Эквивалентный диаметр для межтрубного пространства, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - 2n \cdot d^2}{D + 2n \cdot d^2} = \frac{1,05^2 - 510 \cdot 0,03^2}{1,05 + 510 \cdot 0,03^2} = 0,03935.$$

Скорость воды, м/с,



$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{732}{0,252 \cdot 3600} = 0,807.$$

Средняя температура воды, °С,

$$t_{\text{cp}} = \frac{35 + 25}{2} = 30.$$

Плотность воды при 30°С равна 996 кг/м<sup>3</sup>. Вязкость воды при этих условиях равна 800,7 · 10<sup>-6</sup> Па·с.

Критерий

$$\begin{aligned} Re_{\text{ж}} &= \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu} = \\ &= \frac{0,807 \cdot 0,03935 \cdot 996}{800,7 \cdot 10^{-6}} = 39\,501. \end{aligned}$$

Критерий

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{\lambda}.$$

Теплоемкость воды при 30°С  $C_p = 4,174$  кДж/(кг·°С), теплопроводность воды  $\lambda = 61,75 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м·°С).

$$Pr_{\text{ж}} = \frac{4,174 \cdot 10^3 \cdot 800 \cdot 10^{-6}}{61,76 \cdot 10^{-2}} = 5,41.$$

Критерий

$$Nu_{\text{ж}} = 0,40 \cdot 0,94 \cdot 39\,501^{0,60} \cdot 5,41^{0,36} \left( \frac{5,41}{3,8} \right)^{25} = 431,2.$$

Коэффициент теплоотдачи от стенок труб к воде, Вт/(м·°С),

$$\alpha_2 = \frac{Nu_{\text{ж}} \cdot \lambda}{d_3} = \frac{431,2 \cdot 61,75 \cdot 10^{-2}}{0,03935} = 6766,6.$$

Коэффициент теплопередачи в водяном конденсаторе, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda_{\text{ст}}} + r + \frac{1}{\alpha_2}},$$

где  $\delta$  – толщина стенки трубки, равная 0,0045 м;

$r$  – термическое сопротивление загрязнений, равное  $0,0002 \text{ м}^2 \cdot \text{°C}/\text{Вт}$ ;  
 $\lambda_{\text{ст}}$  – теплопроводность стали, равная  $46,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C})$ .

$$K = \frac{1}{\frac{1}{4931,6} + \frac{0,0045}{46,5} + 0,0002 + \frac{1}{6766,6}} = 1544,8.$$

Поверхность теплопередачи водяного конденсатора равна,  $\text{м}^2$ ,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{8\,512\,867,7}{1544,8 \cdot 12,42} = 443,7.$$

Принятый водяной конденсатор имеет поверхность теплопередачи  $490 \text{ м}^2$ .

Запас поверхности теплопередачи, %,

$$E_3 = \frac{F_{\text{ст}} - F}{F} = \frac{(490 - 443,7) \cdot 100\%}{443,7} = 10,4.$$

**Расчет холодного теплообменника.** Газ после водяного конденсатора продувается до определенного содержания инертных в смеси. Продувочные газы присоединяются к танковым газам и направляются в систему улавливания. Перед холодным теплообменником добавляется свежий газ, смешивается с циркуляционным и с  $t = 30^\circ\text{C}$  поступает в трубное пространство, а выходит с  $t = 16,5^\circ\text{C}$ .

Газ из аммиачного испарителя проходит сепаратор для отделения жидкого  $\text{NH}_3$ , с температурой  $0^\circ\text{C}$  входит в межтрубное пространство и выходит с температурой  $20^\circ\text{C}$ .

Определим поверхность теплообмена в холодном теплообменнике. Температурный режим,  $^\circ\text{C}$ ,

$$\Delta t_{\text{м}} = 10^\circ\text{C} \quad \begin{array}{l} 30 \text{ в испаритель} \rightarrow 16,5 \\ 20 \leftarrow \text{из испарителя} \quad 0 \end{array} \quad \Delta t_{\text{г}} = 16,5^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{16,5 + 10}{2} = 13,25.$$

Средняя температура газовой смеси в трубках,  $^\circ\text{C}$ ,

$$t_{\text{cp}} = \frac{30 + 16,5}{2} = 23,25.$$

Холодный теплообменник кожухотрубчатый, внутренний диаметр – 684 мм. Теплообменные трубки диаметром 20×2 мм в количестве 505 расположены в шахматном порядке, поверхность теплообмена – 197 м<sup>2</sup>. Объем газа, м<sup>3</sup>, проходящего по трубкам за 1 ч при 32,55 · 10<sup>6</sup> Па (332 ат) и температуре 23°С

$$V_7 = \frac{V_{\text{вх. а. и}} \cdot T \cdot 1,428}{P \cdot T_0} = \frac{316\,289,6 \cdot (273 + 23) \cdot 1,428}{332 \cdot 273} = 1289,11,$$

где  $V_{\text{вх. а. и}}$  – объем газа, м<sup>3</sup>/ч;

1,428 – коэффициент сжимаемости смеси.

Скорость газа, м/с,

$$\omega_8 = \frac{V_7}{\frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2 \cdot m \cdot 3600} = \frac{1289,11}{0,785 \cdot 0,016^2 \cdot 505 \cdot 3600} = 3,53,$$

где  $d_{\text{вн}}^2$  – внутренний диаметр трубок, м;

$m$  – количество трубок.

Плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V_7} = \frac{146\,097,23}{1289,11} = 113,33,$$

где  $m_{\text{см}}$  – масса смеси, кг;

$V_7$  – объем газовой смеси при 32,55 · 10<sup>6</sup> Па и 23°С, м<sup>3</sup>.

Вязкость газовой смеси при 23°С равна  $\mu = 24,16 \cdot 10^{-6}$  Па·с; теплопроводность смеси  $\lambda = 158,3 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·°С).

Критерий

$$Re = \frac{\omega_8 \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{3,53 \cdot 0,016 \cdot 113,33}{24,16 \cdot 10^{-6}} = 264\,940.$$

Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при 23°С и 32,55 × × 10<sup>6</sup> Па, кДж/(кмоль·°С):

$$C_{p23}^{\text{NH}_3} = 56,0 \cdot 0,06 = 3,36;$$

$$C_{p23}^{\text{H}_2} = 29,93 \cdot 0,6324 = 18,93;$$

$$C_{p23}^{\text{N}_2} = 38,53 \cdot 0,2108 = 8,12;$$

$$C_{p23}^{\text{Ar}} = 33,1 \cdot 0,0242 = 0,80;$$

$$C_{p23}^{CH_4} = 55,26 \cdot 0,0726 = 4,01;$$

$$C_{p23} = 35,22.$$

Теплоемкость газовой смеси в трубках, кДж/(кг·°С):

$$C_p = \frac{C_{p23} \cdot n_{см}}{m_{см}} = \frac{35,22 \cdot 14\,120,07}{146\,097,23} = 3,40,$$

где  $n_{см}$  – количество газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кмоль;

$m_{см}$  – масса газовой смеси, поступающей в холодный теплообменник, кг.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,40 \cdot 10^3 \cdot 24,16 \cdot 10^{-6}}{158,3 \cdot 10^{-3}} = 0,519.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot 264\,940^{0,8} \cdot 0,519^{0,4} = 385,6.$$

Коэффициент теплоотдачи для газа в трубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°С),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{385,6 \cdot 158,3 \cdot 10^{-3}}{0,016} = 3815,03.$$

По межтрубному пространству проходит газ после сепаратора. Средняя температура газа, °С,

$$t_{ср} = \frac{0 + 20}{2} = 10.$$

Площадь поперечного сечения межтрубного пространства, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{\pi}{4}(D^2 - n \cdot d^2) = 0,785 \cdot (0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2) = 0,2087.$$

Эквивалентный диаметр, м,

$$d_3 = \frac{D^2 - n \cdot d^2}{D + n \cdot d} = \frac{0,684^2 - 505 \cdot 0,02^2}{0,684 + 505 \cdot 0,02} = 0,0246.$$

Скорость газа в межтрубном пространстве, м/с,

$$\omega_9 = \frac{V}{P \cdot F} \cdot \frac{(273+10) \cdot 1,143}{3600 \cdot 273},$$

где 1,143 – коэффициент сжимаемости при  $t = 10^\circ\text{C}$  и  $P = 31,78 \times 10^6$  Па (325 ат);

$V$  – объем газа, проходящего по межтрубному пространству,  $\text{м}^3$ .

$$\omega_9 = \frac{305\,407,5 \cdot 1,143 \cdot (273+10)}{325 \cdot 0,2087 \cdot 3600 \cdot 273} = 1,48.$$

Плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{m_{\text{ВЫХ. К. С}} \cdot P \cdot 273}{V \cdot 1,143 \cdot (273+10)} = \\ &= \frac{137\,760,97 \cdot 325 \cdot 273}{305\,407,5 \cdot 1,143 \cdot (273+10)} = 123,72, \end{aligned}$$

где  $m_{\text{ВЫХ. К. С}}$  – масса газовой смеси, поступающей из колонны синтеза, кг.

Вязкость газовой смеси в межтрубном пространстве  $\mu = 17,17 \cdot 10^{-6}$  Па·с.

Критерий

$$Re = \frac{\omega_9 \cdot d_3 \cdot \rho}{\mu} = \frac{1,48 \cdot 0,0246 \cdot 123,72}{17,17 \cdot 10^{-6}} = 263\,341.$$

Теплопроводность смеси в межтрубном пространстве  $\lambda = 154,1 \times 10^{-3}$  Вт/(м·°C). Рассчитаем теплоемкость газовой смеси при  $10^\circ\text{C}$  и  $31,87 \cdot 10^6$  Па (325 ат), кДж/(кг·°C):

$$C_{p10}^{\text{NH}_3} = 55,50 \cdot 0,0272 = 1,51;$$

$$C_{p10}^{\text{H}_2} = 29,93 \cdot 0,6546 = 19,60;$$

$$C_{p10}^{\text{N}_2} = 39,15 \cdot 0,2182 = 8,54;$$

$$C_{p10}^{\text{Ar}} = 33,1 \cdot 0,025 = 0,83;$$

$$C_{p10}^{\text{CH}_4} = 55,06 \cdot 0,075 = 4,14;$$

$$C_{p10} = 34,62.$$

Теплоемкость 1 кг газовой смеси равна, кДж/(кг·°C):

$$C_p = \frac{34,62}{10,1} = 3,427,$$

где 10,1 – масса 1 кмоль газовой смеси.

Критерий

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,427 \cdot 10^3 \cdot 17,17 \cdot 10^{-6}}{154,1 \cdot 10^{-3}} = 0,382.$$

Критерий

$$Nu = 0,40 \cdot \varepsilon_\varphi \cdot Re^{0,60} \cdot Pr^{0,36} \cdot \left( \frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{25},$$

$\varepsilon_\varphi$  примем равным 0,6.

Для газов

$$\frac{Pr}{Pr_{ст}} = 1;$$

$$Nu = 0,40 \cdot 0,6 \cdot 263\,341^{0,6} \cdot 0,382^{0,36} = 303,3.$$

Коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве, Вт/(м<sup>2</sup>·°C),

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_3} = \frac{303,3 \cdot 154,1 \cdot 10^{-3}}{0,0246} = 1900,2.$$

Коэффициент теплопередачи, Вт/(м·°C),

$$K = \frac{1}{\frac{1}{3815,03} + \frac{0,002}{46,5} + 0,0004 + \frac{1}{1900,2}} = 812,1,$$

где 0,0004 – термическое сопротивление загрязнений, м<sup>2</sup>·°C/Вт.

Общая поверхность теплообмена

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{cp}},$$

где  $Q$  – количество тепла, идущее на нагревание газа, поступающего в компрессор на дожатие и далее в межтрубное пространство горячего теплообменника, Вт.

$$Q = n_{см} \cdot (t_{вх} \cdot C_{вх} - t_{вых} \cdot C_{вых}) = 14\,120,07 \cdot (30 \cdot 35,25 - 16,5 \cdot 34,65) =$$

$$= 6\,859\,177,0 \text{ кДж (или } 1\,905\,326,9 \text{ Вт)},$$

где  $n_{\text{см}}$  – количество газовой смеси, кмоль/ч;

$t_{\text{вх}}$  и  $t_{\text{вых}}$  – температура входящей и уходящей газовой смеси, °С;

$C_{\text{вх}}$  и  $C_{\text{вых}}$  – теплоемкость газовой смеси соответственно при 30 и 16°С, кДж/(кмоль·°С).

Поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{1\,905\,326,9}{812,1 \cdot 13,25} = 177,07.$$

Принятый холодный теплообменник имеет поверхность теплопередачи 197 м<sup>2</sup>. Запас поверхности теплопередачи, %,

$$E_4 = \frac{F_{\text{ст}} - F}{F_{\text{ст}}} = \frac{(197 - 177,07) \cdot 100\%}{197} = 10,12.$$

**Расчет теплового баланса аммиачного испарителя.** Аммиачный испаритель (рис. 1.12) служит для охлаждения поступающего из холодного теплообменника циркуляционного газа и конденсации из него NH<sub>3</sub> испарением жидкого NH<sub>3</sub>, подаваемого из холодильной установки. Аппарат представляет собой погружной горизонтальный двухходовой теплообменник с U-образными трубками и закрытым цилиндрическим корпусом. Трубчатый пучок вставлен в корпус через горловину в суженной части корпуса, имеющей форму неправильного конуса. К фланцу корпуса прикреплена трубчатая решетка, а к ней – камера.

Над трубным пучком на середине длины корпуса расположен сепаратор. Он состоит из горизонтальной заглушенной с обеих концов трубы с прорезями наверху и двумя дренажными отверстиями внизу около заглушек. Патрубок выхода газа из сепаратора расположен в середине сепаратора со стороны прорезей. Циркуляционный газ поступает в верхние половины U-образных трубок и уходит из нижних половин. Трубки размером 30×4,5 мм в количестве 130 шт., поверхность теплообмена 115 м<sup>2</sup>, заполнены жидким NH<sub>3</sub>. Внутренний диаметр корпуса 1770 мм, толщина стенки кожуха – 15 мм, длина аппарата общая – 7385 мм, объем межтрубного пространства аппарата – 9,7 м<sup>3</sup>, трубного пространства – 0,7 м<sup>3</sup>.

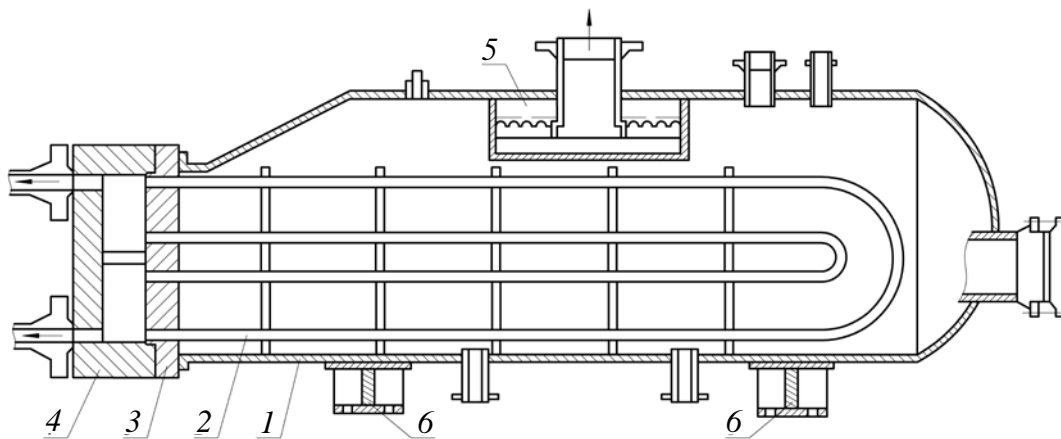


Рис. 1.12. Испаритель жидкого аммиака:  
 1 – корпус; 2 – U-образные трубки;  
 3 – решетка; 4 – камера; 5 – сепаратор; 6 – опора

Температурный режим испарителя, °С,

$$\Delta t_6 = 26,5^\circ\text{C} \quad \begin{array}{ccc} 16,5 & \text{газ} \rightarrow & -3 \\ -10 & \leftarrow \text{испарение} & -10 \end{array} \quad \Delta t_m = 7^\circ\text{C}$$

Средняя разность температур в испарителе, °С,

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{26,5 - 7}{2,3 \cdot \lg \frac{26,5 - 7}{7}} = 14,7.$$

Уравнение теплового баланса испарителя запишется

$$Q_{\text{исп}} = i_{16,5} - i_{(-3)} + Q_{\text{к}(-3)} - Q_{\text{ж}(-3)}, \quad (1.74)$$

где  $i_{16,5}$  – энтальпия газовой смеси на входе в испаритель, кДж;  
 $i_{(-3)}$  – энтальпия газовой смеси на выходе из испарителя, кДж;  
 $Q_{\text{к}(-3)}$  – тепло конденсации  $\text{NH}_3$  при  $-3^\circ\text{C}$ , кДж;  
 $Q_{\text{ж}(-3)}$  – тепло жидкого  $\text{NH}_3$  на выходе из испарителя, кДж.

$$Q_{\text{исп}} = 14\,120,07 \cdot 16,5 \cdot 35,2 - 13\,634,25 \cdot (-3) \cdot 34,5 + \\ + (1272,8 - 404,8) \cdot 0,771 \cdot 10\,668,28 = 16\,753\,638 \text{ кДж/ч},$$

где 14 120,07 – количество газовой смеси на входе в испаритель, кмоль;  
 13 634,25 – количество газовой смеси на выходе из испарителя, кмоль;  
 10 668,28 – количество сконденсировавшегося  $\text{NH}_3$ ,  $\text{м}^3$ ;  
 1272,8 – теплота конденсации  $\text{NH}_3$  при  $-3^\circ\text{C}$ , кДж/кг;



404,8 – теплосодержание жидкого  $\text{NH}_3$  на выходе из испарителя при  $-3^\circ\text{C}$ , кДж/кг;

35,2 и 34,55 – теплоемкость газовой смеси при  $16,5$  и  $-3^\circ\text{C}$ , кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

С учетом 10% потерь холода

$$Q_{\text{исп}} = 16\,753\,638 \cdot 1,1 = 18\,429\,001 \text{ кДж/ч (или } 5\,119\,166,9 \text{ Вт)}.$$

Расход жидкого  $\text{NH}_3$  составит, кг/ч,

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{Q_{\text{исп}}}{q} = \frac{18\,429\,001}{1296,4} = 14\,215,$$

где  $q$  – теплота испарения жидкого  $\text{NH}_3$  при  $-10^\circ\text{C}$ , кДж/кг.

Для расчета поверхности испарителя определим коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d}.$$

Критерий

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4}.$$

При  $7^\circ\text{C}$  и  $32,10 \cdot 10^6$  Па (328 ат) теплопроводность газовой смеси  $\lambda = 149,15 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м $^2\cdot^\circ\text{C}$ ), вязкость смеси  $\mu = 14,07 \cdot 10^{-6}$  Па $\cdot$ с, объем газа, проходящего по трубам за 1 ч, составляет, м $^3$ ,

$$\begin{aligned} V_{10} &= \frac{V_{\text{вх.и}} \cdot (273 + 7)}{P \cdot 273} \cdot 1,133 = \\ &= \frac{316\,289,41 \cdot (273 + 7)}{328 \cdot 273} \cdot 1,133 = 1120,56, \end{aligned}$$

где  $V_{\text{вх.и}}$  – объем газовой смеси на входе в испаритель, м $^3$ /ч;

1,133 – коэффициент сжимаемости газовой смеси при данных условиях.

Плотность газовой смеси, кг/м $^3$ ,

$$\rho = \frac{m_{\text{см}}}{V_{10}} = \frac{146\,097,23}{1120,56} = 130,38,$$

где  $m_{\text{см}}$  – масса газовой смеси на входе в испаритель, кг.

Скорость газа в трубках, м/с,

$$\omega_{11} = \frac{V_{10}}{3600 \cdot n \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{\text{вн}}^2} = \frac{1120,56}{3600 \cdot 130 \cdot 0,785 \cdot 0,021^2} = 6,92,$$

где  $n$  – число трубок с  $d_{\text{BH}} = 0,021$  м.

Критерий

$$Re = \frac{\omega_{11} \cdot d_{\text{BH}} \cdot \rho}{\mu} = \frac{6,92 \cdot 0,021 \cdot 130,38}{14,07 \cdot 10^{-6}} = 1\,345\,851.$$

Теплоемкость газовой смеси, кДж/(кг·°C),

$$C_p = \frac{C_{p(-3)} \cdot n_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} = \frac{34,60 \cdot 14120,07}{146097,23} = 3,344,$$

где  $n_{\text{см}}$  – количество газовой смеси, кмоль;

$m_{\text{см}}$  – масса газовой смеси, кг.

Критерии:

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{\lambda} = \frac{3,344 \cdot 10^3 \cdot 14,07 \cdot 10^{-6}}{149,15 \cdot 10^{-3}} = 0,315;$$

$$Nu = 0,023 \cdot 1\,345\,851^{0,8} \cdot 0,315^{0,4} = 1159,4.$$

Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке трубы, Вт/(м<sup>2</sup>·C),

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda}{d} = \frac{1159,4 \cdot 149,15 \cdot 10^{-3}}{0,021} = 8234,50.$$

Для определения коэффициента теплоотдачи жидкого NH<sub>3</sub> принимаем величину удельной тепловой нагрузки испарителя, кДж/м<sup>2</sup>·ч,

$$q = \frac{Q_{\text{исп}}}{F} = \frac{18\,429\,001}{115} = 160\,252,18 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \text{ (или } 38\,275,6 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}),$$

где  $Q_{\text{исп}}$  – количество тепла с учетом 10% потерь, передаваемое в аммиачном испарителе, кДж/ч;

$F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>.

Коэффициент теплоотдачи со стороны NH<sub>3</sub> определяем по эмпирической формуле:

$$\alpha_2 = 80 \cdot \left( \frac{q}{1000} \right)^{0,7} \cdot d^{-0,6} \cdot (1 - 0,008 \cdot t),$$

где  $q$  – удельная тепловая нагрузка, ккал/м<sup>2</sup>;

$t$  – температура испаряющегося NH<sub>3</sub>, °C;

$d$  – наружный диаметр труб, м.

Подставляем значения величин в формулу и определяем  $\alpha_2$ , Вт/(м<sup>2</sup>·С):

$$\alpha_2 = 80 \cdot \left( \frac{38275}{1000} \right)^{0,7} \cdot 0,03^{-0,6} \cdot [1 - 0,008 \cdot (-10)] = 10564,3$$
$$\left( \text{или } 9083,7 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \cdot \text{°C}} \right).$$

Линейный коэффициент теплопередачи равен, Вт/(м<sup>2</sup>·С),

$$K_L = \frac{3,14}{\frac{1}{8234,5 \cdot 0,021} + \frac{1,15}{46,5} \cdot \lg \frac{0,03}{0,021} + \frac{1}{10\,564,3 \cdot 0,03 + 0,00086}} = 230,5,$$

где 0,00086 – термическое сопротивление загрязнений, м·°С/Вт;  
46,5 – теплопроводность стали, Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

Длина трубок испарителя, пог. м,

$$L = \frac{Q_{\text{исп}}}{K_L \cdot \Delta t_{\text{ср}}} = \frac{5\,119\,166,9}{230,5 \cdot 14,7} = 1510,8.$$

Запас поверхности испарителя, %,

$$R = \frac{L_{\text{ст}} - L}{L_{\text{ст}}} = \frac{1744 - 1510,8}{1744} \cdot 100 = 13,37,$$

где  $L_{\text{ст}}$  – длина трубок стандартного испарителя, пог. м.

**Технологический расчет колонны синтеза.** Наиболее сложным и ответственным аппаратом в блоке синтеза аммиака является колонна синтеза (рис. 1.13). Она работает в очень жестких условиях – высокие давления (25–35 МПа), высокие температуры (450–550°С) и агрессивная среда (наличие водорода). При высоких температурах водород может диффундировать внутрь стали и вызывать ее обезуглероживание, что приводит к уменьшению прочности стали и разрушению корпуса. Для того чтобы избежать этих явлений, необходимо защитить корпус колонны синтеза от воздействия высоких температур. С этой целью внутри корпуса концентрически к нему располагается насадка, изготовленная из высоколегированной стали. Внутри насадки размещается встроенный теплообменник, предназначенный для нагревания циркуляционного газа до температуры зажигания катализатора и катализаторная корзина, в которую загружается катализатор. Для защиты корпуса колонны синтеза от воздействия высоких температур циркуляционный

газ, имеющий температуру  $\sim 190\text{--}200^\circ\text{C}$ , из выносного газового теплообменника, подается в колонну синтеза и движется по зазору между корпусом колонны синтеза и корпусом насадки к встроенному теплообменнику, где нагревается за счет тепла прореагировавшей смеси до температуры зажигания катализатора и подается на него. Там происходит реакция синтеза аммиака. Поэтому при разработке конструкции катализаторной корзины большое внимание уделяют обеспечению необходимого температурного режима в зоне катализатора.

Оптимальная температура синтеза аммиака непостоянна и изменяется по мере протекания реакции. В начале процесса, когда концентрация аммиака в газовой смеси невелика, процесс выгоднее вести при высоких температурах, а по мере протекания реакции температуру необходимо снижать по линии оптимальных температур. Эту задачу можно решить только за счет отвода теплоты реакции синтеза путем охлаждения газовой смеси. В промышленных условиях отвод тепла из зоны катализа осуществляют по-разному, применяя различные конструкции насадок.

Наибольшее применение в промышленности получили колонны с трубчатой или полочной насадкой. В колоннах с трубчатой насадкой катализатор загружают в один слой, а для отвода тепла в слое катализатора располагают теплоотводящие трубки, через которые проходит холодный циркуляционный газ, нагревается до температуры зажигания катализатора и подается на катализатор.

В этом случае отвод тепла осуществляется непрерывно. В колоннах с полочной насадкой катализатор располагают на нескольких полках, а отвод тепла осуществляют дискретно путем охлаждения газовой смеси после каждого слоя катализатора.

В современных крупнотоннажных агрегатах синтеза аммиака наибольшее применение получили колонны с полочной насадкой. С целью большего приближения температурного режима к оптимальному используются либо аксиальные колонны синтеза с четырьмя полками, либо радиальные с двумя

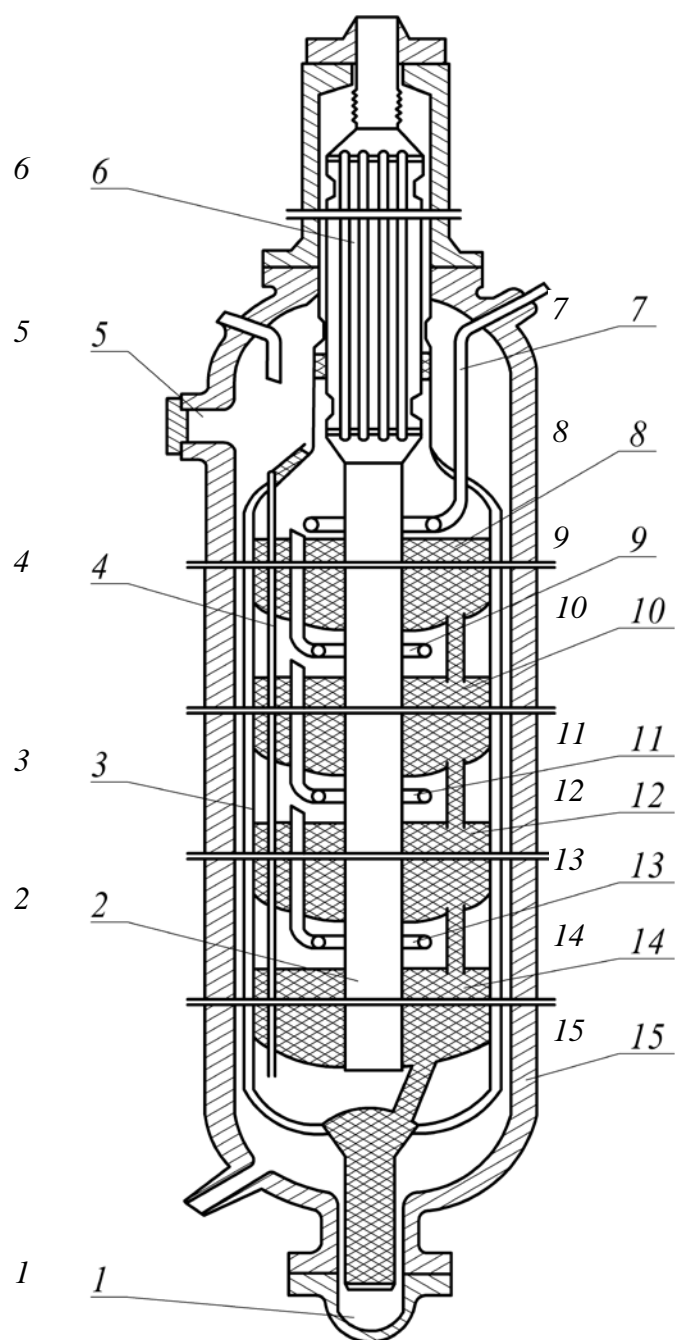


Рис. 1.13. Четырехполочная колонна синтеза аммиака:

1 – люк для выгрузки катализатора; 2 – центральная труба; 3 – корпус катализаторной коробки; 4 – термопарный чехол; 5 – загрузочный люк; 6 – теплообменник; 7 – ввод байпасного газа на первую полку; 8 – I катализаторный слой; 9 – ввод байпасного газа на вторую полку; 10 – II катализаторный слой; 11 – ввод байпасного газа на третью полку; 12 – III катализаторный слой; 13 – ввод байпасного газа на четвертую полку; 14 – IV катализаторный слой; 15 – корпус колонны

Охлаждение газовой смеси после каждого слоя катализатора осуществляется путем ввода холодного байпасного газа в количествах, необходимых для заданного снижения температуры.

Для определения высоты катализаторной коробки примем двухполочную колонну синтеза радиального типа, так как расчет ведем на 600 т аммиака в сутки. Ранее было рассчитано количество необходимого катализатора, которое составляет 12,22 м<sup>3</sup>. Примем, что на первой полке располагается 2/3 всего катализатора, или 8,15 м<sup>3</sup>, а на второй – 3,72 м<sup>3</sup>. 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. 1.13.

Таблица 1.13

**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:

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

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

$V$  – объемный расход газовой смеси, м<sup>3</sup>/с;

$\omega$  – скорость газа в трубе, м/с;

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

Из расчета материального баланса объемный расход газовой смеси, выходящей со второй катализаторной корзины и проходящей через центральную трубу, составляет  $V_o = 271\,957,50$  м<sup>3</sup>/ч, а газовой смеси, проходящей через первую катализаторную корзину, – 305 407,50 м<sup>3</sup>/ч. Объемный расход газа при рабочих условиях определяется по следующему уравнению:

$$V = V_o \cdot \frac{P_o \cdot T}{T_o \cdot P},$$

где  $V_0$  – объемный расход при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/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,

$$t_{cp1} = \frac{380 + 545}{2} = 462,5.$$

Объемный расход газа на первой полке, м<sup>3</sup>/ч,

$$V_1 = 305\,407,50 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 735,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = 4167,53 \text{ (или } 1,16 \text{ м}^3/\text{с}).$$

Средняя температура газа на второй полке, °С,

$$t_{cp2} = \frac{380 + 475}{2} = 427,5.$$

Объемный расход газа на второй полке, м<sup>3</sup>/ч,

$$\begin{aligned} V_2 &= 271957,50 \cdot \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 700,5}{273 \cdot 20 \cdot 10^6} = \\ &= 3534,48 \text{ (или } 0,98 \text{ м}^3/\text{с}). \end{aligned}$$

На основании экспериментальных и эксплуатационных исследований внутренний диаметр катализаторной коробки принят  $D_{кор} = 1700$  мм = 1,7 м.

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

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot 1,16}{3,14 \cdot 8}} = 0,43.$$

Принимаем трубу  $\varnothing 450 \times 5$  мм, тогда поперечное сечение полки, заполненное катализатором, будет равно, м<sup>2</sup>,

$$S = \frac{\pi}{4} (D_{кор}^2 - D_{труб}^2) = \frac{3,14}{4} (1,7^2 - 0,45^2) = 2,11.$$

Принимаем коэффициент неравномерности катализатора и установку байпасных труб  $\alpha = 0,86$ . Объем катализатора на 1-й полке составляет 8,15 м<sup>3</sup>, а на 2-й – 3,72 м<sup>3</sup>.

Высота 1-й полки катализатора, м,

$$H_{\text{кор1}} = \frac{V_{\text{кат.1}}}{S \cdot \alpha} = \frac{8,15}{2,11 \cdot 0,86} = 4,49 \text{ (или 4,5)}.$$

Высота 2-й полки катализатора, м,

$$H_{\text{кор2}} = \frac{V_{\text{кат.2}}}{S \cdot \alpha} = \frac{3,72}{2,11 \cdot 0,86} = 2,05 \text{ (или 2,1)}.$$

Общая высота катализаторной коробки, м,

$$H_{\text{кор}} = H_{\text{кор1}} + H_{\text{кор2}} = 4,5 + 2,1 = 6,6.$$

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:

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

где  $\delta$  (стенки) = 175 мм = 0,175 м – толщина стенки колонны синтеза;

$\delta$  (зазора) = 150 мм = 0,15 м – величина зазора между внутренним диаметром катализаторной корзины и капсулой.

$$D = 1700 + 2 \cdot 175 + 2 \cdot 150 = 2100 = 2,1.$$

Высота цилиндрической части корпуса колонны составит, м,

$$\begin{aligned} H_{\text{ц}} &= 1,23 \cdot H_{\text{кор}} = \\ &= 1,23 \cdot 6,5 = 7,995 = 8, \end{aligned}$$

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

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

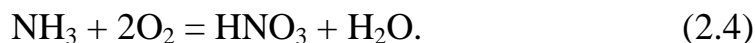
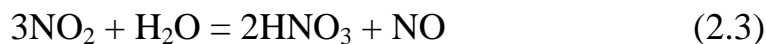
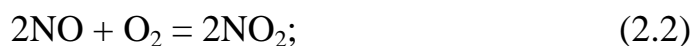
$$\begin{aligned} H_{\text{кол}} &= H_{\text{ц}} + H_{\text{днища}} + H_{\text{крышки}} = \\ &= 8 + 1,8 + 3,2 = 13. \end{aligned}$$



## Глава 2

# ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Единственным промышленным способом получения азотной кислоты является контактное окисление аммиака с последующим окислением NO до NO<sub>2</sub> и абсорбцией оксидов азота водой:



Для реализации этого способа было разработано несколько технологических схем, которые отличаются друг от друга по применяемому давлению. В 70-е г. XX в. была разработана комбинированная схема производства азотной кислоты в агрегате АК-72 мощностью 360–380 тыс. т/г или 1100–1200 т/сут., которая лежит в основе всех современных схем производства HNO<sub>3</sub> средней концентрации.

В этой схеме окисление аммиака осуществляется при давлении 0,4 МПа, а абсорбция оксидов азота – при давлении 1,1 МПа. Такие давления были выбраны на основании технико-экономических расчетов по минимуму затрат на 1 т HNO<sub>3</sub>. Технологическая схема агрегата АК-72 представлена на рис. 2.1.

Схема включает следующие стадии: фильтрацию воздуха от пыли; сжатие его до 0,412 МПа; испарение жидкого аммиака под давлением 0,588 МПа; фильтрацию газообразного аммиака; смешение газообразного аммиака с воздухом; фильтрацию аммиачно-воздушной смеси; окисление (конверсия) аммиака кислородом воздуха; охлаждение нитрозных газов с одновременной промывкой их от нитрит-нитратов аммония и получением конденсата азотной кислоты концентрацией 36–45% HNO<sub>3</sub>; сжатие нитрозных газов до 1,079 МПа; охлаждение сжатых нитрозных газов; абсорбцию оксидов азота с образованием 65%-ной азотной кислоты; подогрев выхлопных газов до 480–500°C; каталитическую очистку их от оксидов азота с одновременным подогревом до 750–770°C; расширение выхлопных газов в газовой турбине от 0,932–0,981 до 0,103 МПа и охлаждение расширенных выхлопных газов в подогревателе до 200°C.

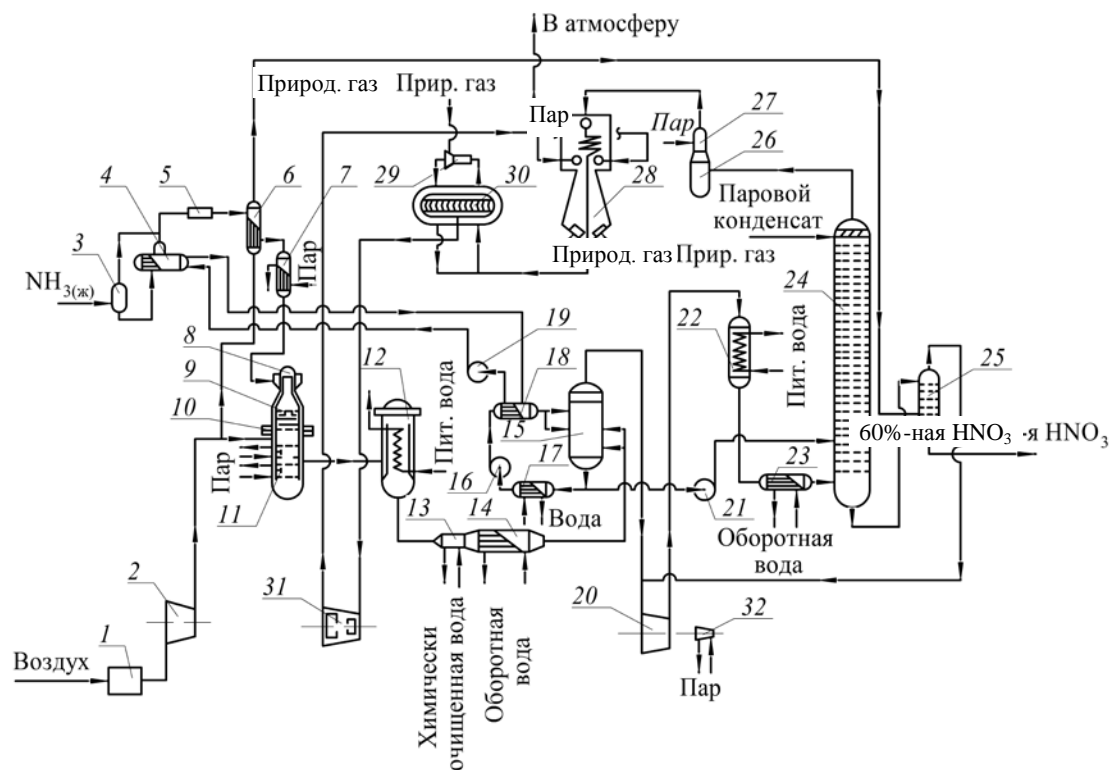


Рис. 2.1. Технологическая схема агрегата АК-72:

- 1 – фильтр воздуха; 2 – компрессор; 3 – ресивер жидкого аммиака; 4 – испаритель аммиака;  
 5 – фильтр газообразного аммиака; 6, 7, 13, 22, 27, 28 – подогреватели;  
 8, 29 – смесители; 9 – фильтр аммиачно-воздушной смеси; 10 – контактный аппарат;  
 11 – котел-утилизатор; 12 – экономайзер; 14, 23 – холодильники-конденсаторы;  
 15 – газовый промыватель; 16, 19, 21 – насосы; 17, 18 – теплообменники;  
 20 – нитрозный нагнетатель; 24 – абсорбционная колонна; 25 – продувочная колонна;  
 26 – ловушка; 30 – реактор каталитической очистки; 31 – газовая турбина; 32 – паровая турбина

Атмосферный воздух после очистки от механических примесей на фильтрах грубой и тонкой очистки в аппарате 1 засасывается осевым воздушным компрессором 2.

Сжатый воздух разделяется на два потока, из которых основной поток направляется в аппараты окисления аммиака 10, а второй поток (10–14% от общего расхода воздуха на технологию) проходит последовательно подогреватель газообразного аммиака 6, продувочную колонну 25 и смешивается с нитрозными газами на линии всасывания нитрозного нагнетателя 20.

Жидкий аммиак поступает в ресивер 3, а затем в испаритель 4, в котором испаряется за счет тепла циркулирующей воды. Влажный газообразный аммиак очищается в фильтре 5 от механических примесей (катализаторной пыли) и паров масла, нагревается в подогревателе 6 сжатым воздухом (а в холодное время года – дополнительно в теплообменнике 7 паром).

Горячий газообразный аммиак смешивается с воздухом в смесителе 8, встроенном в верхнюю часть контактного аппарата 10. Аммиачно-воздушная смесь подвергается дополнительной тонкой очистке в фильтре 9, также встроенном в контактный аппарат.

Окисление (конверсия) аммиака осуществляется на катализаторных сетках из платинородиевопалладиевого сплава.

Горячие нитрозные газы охлаждаются последовательно в котле-утилизаторе 11, расположенном под катализаторными сетками, в экономайзере 12, подогревателе химически очищенной воды 13, холодильнике-конденсаторе 14 и промывателе 15. В промывателе 15 наряду с процессами охлаждения нитрозного газа и конденсации паров с образованием азотной кислоты осуществляется промывка нитрозных газов от аммиака, который не прореагировал на катализаторных сетках, и нитрит-нитратов аммония, образующихся из аммиака и оксидов азота в тракте до промывателя (особенно во время пуска).

Промыватель 15 орошается азотной кислотой, циркуляция которой осуществляется с помощью насоса 16 через холодильник 17, охлаждаемый оборотной водой, и в холодильник 18, охлаждаемый циркулирующей через испарители жидкого аммиака 4 за счет работы насоса 19 захлажденной водой.

Из промывателя 15 36–45%-ная азотная кислота насосом 21 подается в абсорбционную колонну 24.

Охлажденный нитрозный газ поступает в нагнетатель 20, сжимается до 1,079 МПа, далее последовательно охлаждается в подогревателе питательной воды 22 и в холодильнике-конденсаторе 23, после чего поступает в абсорбционную колонну 24. Абсорбционная колонна орошается паровым конденсатом и конденсатом сокового пара из производства аммиачной селитры. Продукционная 65%-ная азотная кислота поступает в продувочную колонну 25, в которой при давлении 0,392 МПа из нее отдувают растворенные оксиды азота воздухом, далее самотеком кислота направляется в хранилища склада.

Выхлопные газы из абсорбционной колонны направляются в ловушку 26 со встроенным теплообменником 27, в котором они подогреваются для испарения увлекаемых мелких брызг, а затем – в подогреватель 28. Противоточный подогрев сжатых выхлопных газов осуществляется последовательно расширенными выхлопными газами из газовой турбины и дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа в горелках радиационной части подогревателя 28. Нагретые выхлопные газы проходят рубашку реактора каталитической очистки 30 и смешиваются с природным газом в смесителе 29. Смесь поступает в реактор каталитической очистки 30, в котором на двухступенчатом катализаторе при избытке природного газа происходит восстановление оксидов азота до азота с одновременным подогревом выхлопных газов до 750–770°C. Горячие выхлопные газы направляются на рекуперационную газовую турбину 31. Энергия расширения горячих выхлопных газов практически полностью соответствует затратам механической энергии на сжатие воздуха и нитрозных газов; некоторый недостаток механической энергии восполняется работой паровой турбины 32. Расширенные выхлопные газы из турбины поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

Все вновь строящиеся системы получения  $\text{HNO}_3$  не должны выбрасывать в атмосферу выхлопные газы с содержанием оксидов азота выше санитарной нормы – 0,005%.

Для расчета установки получения  $\text{HNO}_3$  средней концентрации примем схему, приведенную на рис. 2.1, и основные показатели проектируемого агрегата: давление при окислении  $\text{NH}_3$   $4 \times 10^5$  Па, при абсорбции оксидов азота –  $11 \times 10^5$  Па; мощность агрегата – 1500 т кислоты в сутки; концентрация продукционной кислоты – 65%; содержание оксидов азота в выхлопных газах – 0,005%. Предельно допустимое содержание  $\text{NH}_3$  в аммиачно-воздушной

смеси 11,5% позволит получить в промывателе  $\text{HNO}_3$  с концентрацией не менее 36% и повысить парциальное давление нитрозных газов, направляемых в абсорбционную колонну.

Другие показатели технологического режима и конструктивные особенности агрегата будут выбираться на основе физико-химических закономерностей процесса.

## 2.1. Составление материального баланса контактного узла

Теоретический расход  $\text{NH}_3$  на 1 т  $\text{HNO}_3$  согласно уравнению (2.4) составит, кг,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3)}{M(\text{HNO}_3)} \cdot m(\text{HNO}_3) = \frac{17}{63} \cdot 1000 = 269,84.$$

Фактический расход  $\text{NH}_3$  при степени конверсии 96% и степени абсорбции оксидов азота 99,99% составит, кг,

$$m_{\text{факт}}(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{x_{\text{конв}} \cdot x_{\text{абс}}} = \frac{269,84}{0,96 \cdot 0,9999} = 281,11.$$

Общий расход  $\text{NH}_3$  за 1 ч при мощности агрегата 1500 т кислоты в сутки, кг,

$$m_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \frac{P_{\text{сут}}(\text{HNO}_3) \cdot m_{\text{факт}}(\text{NH}_3)}{24} = \frac{1500 \cdot 281,11}{24} = 17\,569,38,$$

или 1033,5 кмоль.

Часовой расход воздуха при содержании в аммиачно-воздушной смеси 11,5%  $\text{NH}_3$  составит, кмоль,

$$G_{\text{час}}(\text{возд}) = \frac{G_{\text{сут}}(\text{NH}_3) \cdot (100 - 11,5)}{11,5} = \frac{1033,5 \cdot (100 - 11,5)}{11,5} = 7953,4.$$

В нем содержится  $\text{O}_2$ :

$$G_{\text{час}}(\text{O}_2) = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot \omega(\text{O}_2) = 7953,4 \cdot 0,21 = 1670,21 \text{ кмоль},$$

или 53 446,85 кг.

Количество других газов ( $N_2$ ), поступающих с воздухом, составит

$$G_{\text{час}}(N_2) = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot \omega(N_2) = 7953,4 \cdot 0,79 = 6283,19 \text{ кмоль},$$

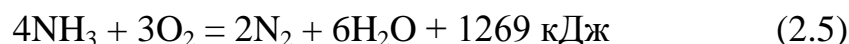
или 175 929,21 кг.

Содержание паров воды даже при полном насыщении воздуха при  $25^\circ\text{C}$  и  $4 \times 10^5$  Па 0,4%, поэтому в расчете эту цифру не учитываем.

Количество и состав аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

Компонент	кмоль	об. %	кг	мас. %
$NH_3$	1033,5	11,5	17 569,38	7,11
$O_2$	1670,21	18,58	53 446,85	21,64
$N_2$	6283,19	69,92	175 929,21	71,25
Всего	8986,9	100	246 945,44	100

В контактном реакторе реакция (2.1) протекает на 96%, а реакция



на 4%.

Образованием  $N_2O$  пренебрегаем.

Образуется  $NO$  и  $N_2$ , кмоль,

$$G(NO) = G(NH_3) \cdot 0,96 = 1033,5 \cdot 0,96 = 992,16 \text{ (или 29 764,8 кг);}$$

$$G(N_2) = G(NH_3) \cdot 0,04 \cdot 0,5 = 1033,5 \cdot 0,04 \cdot 0,5 = 20,67 \text{ (или 578,76 кг);}$$

паров воды

$$G(H_2O) = G(NH_3) \cdot 1,5 = 1033,5 \cdot 1,5 = 1550,25 \text{ (или 27 904,5 кг).}$$

При образовании  $NO$  и  $N_2$  связалось  $O_2$ , кмоль,

$$\begin{aligned} G_{\text{х.р.}}(O_2) &= G(NH_3) \cdot (0,96 \cdot 1,25 + 0,04 \cdot 0,75) = \\ &= 1033,5 \cdot (0,96 \cdot 1,25 + 0,04 \cdot 0,75) = 1271,21. \end{aligned}$$

Осталось O<sub>2</sub> в нитрозном газе, кмоль,

$$G_{н.г}(O_2) = G_{час}(O_2) - G_{х.п}(O_2) = 1670,21 - 1271,21 = 399 \text{ кмоль}$$

(или 12 768 кг).

Количество N<sub>2</sub> в нитрозном газе, кмоль,

$$G_{н.г}(N_2) = G_{час}(N_2) + G(N_2) = 6283,19 + 20,67 = 6303,86$$

(или 176 508,08 кг).

Материальный баланс контактного аппарата приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Материальный баланс контактного аппарата**

Ком- понент	Приход				Расход			
	кмоль	об. %	кг	мас. %	кмоль	об. %	кг	мас. %
NH <sub>3</sub>	1 033,50	11,50	17 569,38	7,11	—	—	—	—
O <sub>2</sub>	1 670,21	18,58	53 446,85	21,64	399,00	4,32	12 768,00	5,17
N <sub>2</sub>	6 283,19	69,92	175 929,21	71,25	6 303,86	68,18	176 508,08	71,48
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	1 550,25	16,77	27 904,50	11,30
NO	—	—	—	—	992,16	10,73	29 764,80	12,05
<i>Всего</i>	8 986,90	100	246 945,44	100	9 245,27	100	246 945,38	100

Для расчета необходимого количества катализатора определим предельную степень превращения NH<sub>3</sub> в NO по уравнению

$$\alpha_{пр} = 3,9 \cdot T_k^{0,46} \cdot P^{-0,02}, \quad (2.6)$$

где  $T_k$  – температура катализа, К;

$P$  – давление газа при катализе, ат.

$$\alpha_{пр} = 3,9 \cdot (920 + 273)^{0,46} \cdot 4^{-0,02} = 98,69\%;$$

$$\frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{\text{NH}_3} - P_{\text{NH}_3\text{пр}}}{P_{\text{NO}}}. \quad (2.7)$$

Откуда

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \left[ \alpha_{\text{пр}} \cdot \ln \frac{\alpha_{\text{пр}}}{\alpha_{\text{пр}} - \alpha} - \alpha \right], \quad (2.8)$$

где  $\alpha_{\text{пр}}$  – предельная степень превращения;

$\alpha$  – степень превращения  $\text{NH}_3$  в оксиды азота за время  $\tau$ ;

$\tau$  – время контакта газа с катализаторными сетками, с;

$K$  – константа скорости реакции. Она равна

$$K = A \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{33494}{R \cdot T}}, \quad (2.9)$$

где  $R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·°C));

33 494 – энергия активации, Дж/моль.

Подставляем значения величин и определяем

$$\begin{aligned} A \cdot 10^5 &= 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot P^2} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot P + 7,8 \cdot 10^5 = \\ &= 9 \cdot 10^5 \cdot e^{-0,013 \cdot 4^2} - 3,5 \cdot 10^3 \cdot 4 + 7,8 \cdot 10^5 = 1\,496\,986,33. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} K &= 1\,496\,986,33 \cdot e^{-\frac{33\,494}{8,31 \cdot 1023}} = 29\,115,26; \\ \tau &= \frac{1}{29115,26} \cdot \left[ 0,9195 \cdot \ln \frac{0,9869}{0,9869 - 0,96} - 0,96 \right] = 0,81 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Количество необходимых платинородиевопалладиевых сеток диаметром ниток 0,009 см и числом плетения 1024 на 1 см<sup>2</sup> рассчитываем по уравнению, шт.,

$$m = 1,43 + 1,57 \cdot P, \quad (2.10)$$

где  $P$  – давление газа, Па. Подставляем значения величин.



$$m = 1,43 + 1,57 \cdot 4 = 7,71 \approx 8.$$

Берем с запасом (10 шт.) с учетом постепенного их отравления.

Количество платиноидных сеток диаметром нитей 0,009 см должно составлять не менее половины от нормального, расчетного количества. Слой неплатинового катализатора в 50 мм заменяет две платиноидные сетки. Высота слоя в данном случае активированного и термостойкого железохромового катализатора составит, мм,

$$h = \frac{50 \cdot m}{2} = \frac{50 \cdot 10}{2} = 125.$$

Площадь сечения контактных платиноидных сеток будет равна

$$S = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_k \cdot P_n}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P_k \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot d \cdot \sqrt{n})}, \quad (2.11)$$

где  $\tau$  – время катализа, с ( $0,81 \cdot 10^{-4}$ );

$V_0$  – объем аммиачно-воздушной смеси при  $0^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении,  $\text{м}^3$ ;

$T_k$  – температура конверсии (1023 К);

$m$  – расчетное количество платиноидных сеток (8 шт.);

$d$  – диаметр нитей сеток (0,009 см);

$P_n$  – начальное давление газа ( $1 \cdot 10^{-5}$  Па);

$P_k$  – давление газа при катализе ( $4 \cdot 10^{-5}$  Па);

$n$  – число плетений на  $1 \text{ см}^2$  сетки (1024).

Объем аммиачно-воздушной смеси, проходящей за 1 с через катализатор,  $\text{м}^3$ ,

$$V_0 = \frac{G_{\text{ABC}} + G_{\text{н.г.}} \cdot V_m}{3600}, \quad (2.12)$$

где  $G_{ABC}$  – количество аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат, кмоль;

$G_{н.г}$  – количество нитрозных газов, выходящих из контактного аппарата, кмоль;

$V_m$  – молярный объем, м<sup>3</sup>/кмоль.

$$V_0 = \frac{8986,90 + 9245,27}{2} \cdot 22,4 = 56,72.$$

Площадь сечения, м<sup>2</sup>,

$$S = \frac{100 \cdot 0,81 \cdot 10^{-4} \cdot 56,72 \cdot 1023 \cdot 1 \cdot 10^5}{1,1 \cdot 8 \cdot 0,009 \cdot 4 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot (1 - 1,57 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024})} = 11,67,$$

Далее определяем диаметр контактных сеток, м:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 11,67}{3,14}} = 3,86.$$

Таким же будет и внутренний диаметр кольца, в котором зажимаются платиноидные сетки. Общий диаметр сеток с учетом их зажима в кольцо составит, м,

$$D_{\text{общ}} = D + 2 \cdot l_k = 3,86 + 2 \cdot 0,05 = 3,96,$$

где  $D$  – диаметр контактных сеток, м;

$l_k$  – толщина кольца, м.

Поверхность 1 м<sup>2</sup> сетки, м<sup>2</sup>,

$$F_c = \frac{\pi \cdot d \cdot \sqrt{n} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10\,000} = \frac{3,14 \cdot 0,009 \cdot \sqrt{1024} \cdot 2 \cdot 100 \cdot 100}{10\,000} = 1,81.$$

Общая поверхность всех сеток равна, м<sup>2</sup>,

$$F = F_c \cdot m \cdot S = 1,81 \cdot 10 \cdot 11,67 = 211,23.$$

Напряженность 1 м<sup>2</sup> активной поверхности сеток в сутки составит, кг NH<sub>3</sub>/м<sup>2</sup>,

$$E_1 = \frac{m_{\text{час}}(\text{NH}_3) \cdot 24}{F} = \frac{17\,569,38 \cdot 24}{211,23} = 1996,24,$$

где  $m_{\text{час}}(\text{NH}_3)$  – общий расход NH<sub>3</sub> за 1 ч, кг.

Общая масса сеток при массе 1 м<sup>2</sup> сеток 875 г.

$$\begin{aligned} m_{\text{с}}^{\text{общ}} &= 875 \cdot m \cdot S = \\ &= 875 \cdot 10 \cdot 11,67 = 102\,112,5 \text{ г.} \end{aligned}$$

Напряженность 1 г платиноидных сеток в сутки составит, кг NH<sub>3</sub>,

$$E_2 = \frac{m(\text{NH}_3) \cdot 24}{m_{\text{с}}^{\text{общ}}} = \frac{17\,569,38 \cdot 24}{102\,112,5} = 4,13.$$

## 2.2. Составление теплового баланса

### контактного узла

Рассчитаем приход тепла вследствие реакций окисления NH<sub>3</sub>. Тепловой эффект реакции (2.1) составляет 908 000 Дж на 4 моля NH<sub>3</sub>. Кроме того, в контактном реакторе реакция (2.5) протекает на 4%, тогда

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{Q_{1\text{x.p.}}}{4} \cdot x_{\text{конв}} \cdot n_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \frac{908\,000}{4} \cdot 0,96 \cdot 1033,5 = \\ &= 225\,220\,320 \text{ кДж/кмоль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= \frac{Q_{2\text{x.p.}}}{4} \cdot (1 - x_{\text{конв}}) \cdot n_{\text{час}}(\text{NH}_3) = \\ &= \frac{1\,269\,000}{4} \cdot 0,04 \cdot 1033,5 = 13115115 \text{ кДж/кмоль}; \end{aligned}$$

где  $Q_{1\text{x.p}}$  и  $Q_{2\text{x.p}}$  – теплоты реакций (2.1) и (2.5) соответственно, Дж;

$n_{\text{час}}(\text{NH}_3)$  – общий расход NH<sub>3</sub> за 1 ч, кмоль.

Приход тепла с аммиачно-воздушной смесью

$$Q_3 = m \cdot C_p \cdot t_x, \quad (2.13)$$

где  $m$  – количество поступающей аммиачно-воздушной смеси, кмоль;

$C_p$  – средние молярные теплоемкости компонентов газа, кДж/(кмоль·°C)  
(при температурах 0–300°C  $C_p^{\text{NH}_3} = 39,4$ ,  $C_p^{\text{O}_2} = 0,5$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 29,43$ );

$t_x$  – температура аммиачно-воздушной смеси, °C.

$$Q_3 = (1033,5 \cdot 39,4 + 1670,21 \cdot 30,5 + \\ + 6283,19 \cdot 29,43) \cdot t_x = 276575,59 \cdot t_x.$$

Расход тепла с выходящими после катализа нитрозными газами будет, кДж,

$$Q_4 = (992,16 \cdot 32,1 + 399,00 \cdot 32,8 + \\ + 1550,25 \cdot 38,3 + 6303,86 \cdot 31,2) \cdot 920 = 276911299,6,$$

где средние молярные теплоемкости в пределах 0–950°C соответственно  $C_p^{\text{NO}} = 32,1$ ;  $C_p^{\text{O}_2} = 32,8$ ;  $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 38,3$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 31,2$  кДж/(кмоль·°C).

Потери тепла путем излучения, вызывающие снижение температуры сеток, принимаем 1%, т. е., кДж,

$$Q_5 = 0,01 \cdot Q_4 = 0,01 \cdot 276911299,6 = 2769113,0.$$

Исходя из прихода и расхода тепла, определяем температуру аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат:

$$Q_3 = m \cdot C_p \cdot t_x, \quad (2.14)$$

$$225220320,0 + 13115115,0 + 276575,59 \cdot t_x = \\ = 276911299,6 + 2769113,0;$$

$$t_x = 149,49 \text{ °C.}$$

Определим тепло, приносимое воздухом при 151,82°C, кДж:

$$Q_6 = n_{\text{час}}(\text{воздух}) \cdot C_p \cdot t = (1670,21 + 6283,19) \cdot 151,82 \cdot 29,5 = \\ = 35620813,05,$$

где  $C_p$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах 0–200°C.

Тогда для обеспечения температуры аммиачно-воздушной смеси, поступающей в конвертор с температурой 149,49°C, необходимо подогреть  $\text{NH}_3$  до температуры, °C,

$$t_{\text{NH}_3} = \frac{Q_3 - Q_6}{1033,5 \cdot C_p} = \frac{(276\,575,59 \cdot 149,49) - 35\,620\,813,05}{1033,5 \cdot 36,2} = 153,01,$$

где 1033,5 – количество аммиака, кмоль;

$C_p$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах 0–200°C.

С учетом потерь 10% температура воздуха составит 168,31°C.

Количество тепла, приносимого  $\text{NH}_3$ , при  $T = 168,31^\circ\text{C}$  будет, кДж,

$$Q_7 = 1033,5 \cdot 36,2 \cdot 168,31 = 6\,296\,968,95,$$

Количество тепла, приносимого  $\text{NH}_3$ , при  $T = 153,01^\circ\text{C}$  будет, кДж,

$$Q'_7 = 1033,5 \cdot 36,2 \cdot 153,01 = 5\,724\,517,23;$$

$$Q_7 - Q'_7 = 6\,296\,968,95 - 5\,724\,517,23 = 572\,451,72.$$

Примем температуру нитрозного газа, выходящего из подогревателя 22 (см. рис. 2.1) и входящего в холодильник-конденсатор 23, равной 200°C. Тогда количество уносимого из теплообменника тепла, составит, кДж,

$$Q_8 = (992,16 \cdot 29,45 + 399,0 \cdot 30,05 + \\ + 1550,25 \cdot 33,85 + 6303,86 \cdot 29,05) \cdot 200 = 55\,362\,431,5,$$

где средние молярные теплоемкости в пределах 0–200°C соответственно  $C_p^{\text{NO}} = 29,45$ ;  $C_p^{\text{O}_2} = 30,05$ ;  $C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 33,85$ ;  $C_p^{\text{N}_2} = 29,05$  кДж/(кмоль·°C).

Количество тепла, передаваемое в котле-утилизаторе 11, экономайзере 12, подогревателях 13 и 22, а также в холодильнике-конденсаторе 23, составит, кДж,

$$Q_9 = Q_4 - Q_8 = 276\,911\,299,6 - 55\,362\,431,5 = 221\,548\,868,1.$$

Количество тепла, забираемое воздухом в теплообменнике 1, при температуре его поступления из компрессора 140°C составит, кДж,

$$Q_{10} = G_{\text{час}}(\text{возд}) \cdot C_{\text{cp}}(\text{возд}) \cdot (t_1 - t_2) =$$

$$= 7953,4 \cdot 29,5 \cdot (168,31 - 140) = 6\,642\,242,24,$$

где  $G_{\text{час}}(\text{возд})$  – часовой расход воздуха при содержании в аммиачно-воздушной смеси 11,5%  $\text{NH}_3$ , кмоль;

$C_{\text{cp}}(\text{возд})$  – средняя теплоемкость воздуха в пределах 0–200°C, кДж/(кмоль·°C);

$t_1$ – температура воздуха после подогревателя с учетом потерь, °C;

$t_2$ – температура воздуха на входе в компрессор, °C.

Тогда количество тепла, передаваемое нитрозным газом в экономайзере 12 и подогревателе 13, составит, кДж,

$$Q_{11} = Q_9 - Q_{10} = 221\,548\,868,1 - 6\,642\,242,24 = 214\,906\,625,9.$$

Тепловой баланс контактного узла представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Тепловой баланс контактного узла**

Приход тепла		Расход тепла	
Статья	кДж	Статья	кДж
1. Приход тепла вследствие реакций окисления $\text{NH}_3$ по реакции (2.1)	225 220 320	1. Унос тепла с выходящими после катализа нитрозными газами	55 362 431,5
2. Приход тепла вследствие реакций окисления $\text{NH}_3$ по реакции (2.5)	13 115 115	2. Количество тепла, передаваемое нитрозными газами в экономайзере 12 и подогревателе 13	214 906 625,9
3. Приход тепла с воздухом	35 620 813,05	3. Потери тепла путем излучения, вызывающие снижение температуры сеток ( $Q_5$ )	2 769 113
4. Приход тепла с аммиаком	6 296 968,95	4. Потери тепла с учетом потери температуры аммиака	572 451,72
<i>Итого</i>	280 253 217	<i>Итого</i>	273 610 622,1

Небольшое расхождение между итоговыми значениями обусловлено взаимосвязью некоторых значений статей прихода и расхода тепла.

### 2.3. Расчет материального и теплового балансов

### холодильника-конденсатора

По практическим данным в первом холодильнике-конденсаторе при охлаждении нитрозного газа образуется конденсат в виде 36–45%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ . Для расчета примем, что при охлаждении газа до  $45^\circ\text{C}$  образуется 36%-ный раствор  $\text{HNO}_3$ .

Парциальное давление паров воды при этих условиях составляет  $5 \cdot 10^3$  Па, что соответствует, %,

$$\frac{36 \cdot 100 \cdot 0,1}{760 \cdot 0,4} = 1,18$$

паров воды в выходящем газе, тогда степень конденсации паров воды, %,

$$x_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\varphi_1(\text{H}_2\text{O}) - \varphi_2(\text{H}_2\text{O})}{\varphi_1(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 = \frac{16,77 - 1,18}{16,77} \cdot 100 = 92,96,$$

где  $\varphi_1(\text{H}_2\text{O})$  – содержание паров воды на выходе из контактного реактора, об. %;

$\varphi_2(\text{H}_2\text{O})$  – содержание паров воды в выходящем газе, об. %.

Как показано на рис. 2.2, этим данным соответствует 22,6%-ная степень превращения оксидов азота в  $\text{HNO}_3$ . Состав нитрозного газа, поступающего из газового промывателя в холодильник-конденсатор, соответствует расходу из контактного аппарата.

Количество  $\text{NO}$ , превращенного в  $\text{HNO}_3$ , кмоль,

$$n_{\text{пр}}(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot x_{\text{пр}}(\text{NO}) = 992,16 \cdot 0,226 = 224,23,$$

где  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$ , поступающего в холодильник-конденсатор, кмоль;

$x_{\text{пр}}(\text{NO})$  – степень превращения оксидов азота в  $\text{HNO}_3$ .

На образование  $\text{HNO}_3$  по реакции



расходуется воды, кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot \frac{1}{2} = 224,23 \cdot \frac{1}{2} = 112,11,$$

где  $\frac{1}{2}$  – соотношение коэффициентов в уравнении реакции перед водой и  $\text{NO}$ , соответственно.

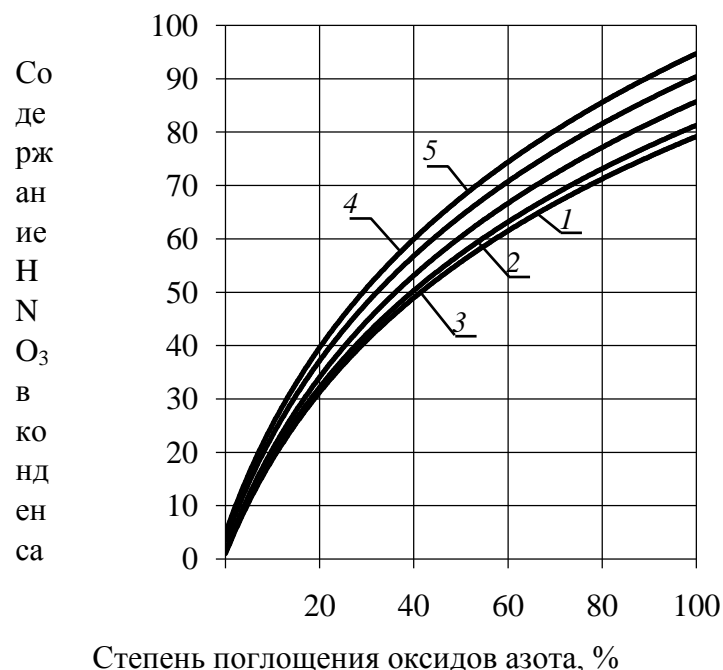


Рис. 2.2. Зависимость содержания  $\text{HNO}_3$  в конденсате от степени конденсации водяных паров и поглощения оксидов азота:  
 1 – степень конденсации водяных паров 100%;  
 2 – 90%; 3 – 80%; 4 – 70%; 5 – 60%

Количество конденсирующейся воды ( $x$ ) при образовании 36%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  составит

$$\frac{n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot 100}{n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) + x \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{224,23 \cdot 63 \cdot 100}{224,23 \cdot 63 + x \cdot 18} = 36,$$

где  $M(\text{HNO}_3)$  и  $M(\text{H}_2\text{O})$  – молярные массы  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно, кг/кмоль.

Откуда

$$x = 1395,21 \text{ кмоль.}$$

Общее количество выделившейся воды, кмоль,

$$n_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = 112,11 + 1395,21 = 1507,32,$$

где  $n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O})$  – количество конденсирующейся воды при образовании 36%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кмоль.

Количество паров воды, остающейся в газе, кмоль,



$$n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{общ}}(\text{H}_2\text{O}) = 1550,25 - 1507,32 = 42,93.$$

Количество образующейся  $\text{HNO}_3$  в виде 36%-ного раствора, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{HNO}_3) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) + n_{\text{конд}}(\text{H}_2\text{O}) = 224,23 + 1395,21 = 1619,44.$$

Состав конденсата приведен в табл. 2.3:

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 224,23 \cdot 63 = 14\,126,49 \text{ кг, или } 36\%;$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 1395,21 \cdot 18 = 25\,113,78 \text{ кг, или } 64\%.$$

Этот конденсат направляется с помощью насоса в среднюю часть абсорбционной колонны.

Таблица 2.3

Состав конденсата

Компонент	$n$ , кмоль	$m$ , кг	мас. %
$\text{HNO}_3$	224,23	14 126,49	36
$\text{H}_2\text{O}$	1395,21	25 113,78	64
<i>Всего</i>	1619,44	39 240,27	100

Количество  $\text{O}_2$ , израсходованного на образование  $\text{HNO}_3$  по реакции (2.14), кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{O}_2) = n_{\text{пр}}(\text{NO}) \cdot \frac{1,5}{2} = 224,23 \cdot 0,75 = 168,17,$$

где 1,5 и 2 – стехиометрические коэффициенты в уравнении.

Количество  $\text{O}_2$ , израсходованного на дополнительное окисление  $\text{NO}$  по реакции (2.2), равно, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{доп}}(\text{O}_2) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,09 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,09 = 34,56, \end{aligned}$$

где 0,09 – принятая степень окисления;

$\frac{1}{2}$  – соотношение коэффициентов в уравнении реакции;

$n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$  на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Тогда в газе  $\text{O}_2$  останется, кмоль,

$$n_{\text{ост}}(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) - n_{\text{доп}}(\text{O}_2) - n_{\text{обр}}(\text{O}_2) = 399 - 34,56 - 168,17 = 196,27.$$

а  $\text{NO}_2$  образуется, кмоль,

$$\begin{aligned} n(\text{NO}_2) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot 0,09 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot 0,09 = 69,11, \end{aligned}$$

а  $\text{NO}$  остается, кмоль,

$$\begin{aligned} n_{\text{ост}}(\text{NO}) &= (n(\text{NO}) - n_{\text{пр}}(\text{NO})) \cdot 0,91 = \\ &= (992,16 - 224,23) \cdot 0,91 = 698,82, \end{aligned}$$

где  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}$  на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Материальный баланс холодильника-конденсатора представлен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Материальный баланс холодильника-конденсатора**

Компонент	Приход			Расход			
	$n$ , кмоль	%	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	%	$m$ , кг
1. Газ на входе	9 245,27	100	246 945,38	1. Газ на выходе	7 310,99	81,19	207 705,12
В том числе:				В том числе:			
$\text{NO}$	992,16	10,73	29 764,80	$\text{NO}$	698,82	7,83	20 964,60
$\text{NO}_2$	—	—	—	$\text{NO}_2$	69,11	0,77	3 179,06
$\text{O}_2$	399,00	4,32	12 768,00	$\text{O}_2$	196,27	2,20	6 280,64
$\text{H}_2\text{O}$	1 550,25	16,77	27 904,50	$\text{H}_2\text{O}$	42,93	0,48	772,74
$\text{N}_2$	5 303,86	68,18	176 508,08	$\text{N}_2$	5 303,86	70,59	176 508,08
				2. Конденсат	1 619,44	18,13	39 240,27
				В том числе:			
				$\text{HNO}_3$	224,23	2,51	14 126,49
				$\text{H}_2\text{O}$	1395,21	15,62	25 113,78
<i>Всего</i>	9 245,27	100	246 945,38	<i>Всего</i>	8 930,43	100	246 945,39

Соотношение между парциальным давлением  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в выходящем газе должно соответствовать равновесному давлению над 36%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  при  $45^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} P(\text{NO}) &= \varphi_1(\text{NO}) \cdot P_{\text{общ}} = 0,0956 \cdot 4 \cdot 10^5 = \\ &= 0,382 \cdot 10^5 \text{ Па (или } 0,382 \text{ атм);} \end{aligned}$$

$$P(\text{NO}_2) = \varphi_1(\text{NO}_2) \cdot P_{\text{общ}} = 0,0095 \cdot 4 \cdot 10^5 = \\ = 0,038 \cdot 10^5 \text{ Па (или } 0,038 \text{ атм)}.$$

$$K_1 = \frac{P(\text{NO})}{P^3(\text{NO}_2)} = \frac{0,382}{0,038^3} = 6961,66; \lg K_1 = 3,8,$$

где  $\varphi_1(\text{NO})$  и  $\varphi_1(\text{NO}_2)$  – объемные доли NO и NO<sub>2</sub> в выходящем газе, соответственно.

Это соответствует значениям константы равновесия системы.

#### 2.4. Расчет добавочного воздуха и воды на образование HNO<sub>3</sub>

Общее количество O<sub>2</sub>, необходимое для получения из NO азотной кислоты при 99,96%-ной абсорбции (0,005% NO на выхлопе), соответственно уравнению (2.14) составит, кмоль,

$$n_{\text{общ}}(\text{O}_2) = n(\text{NO}) \cdot x \cdot 1,5 \cdot \frac{1}{2} = 992,16 \cdot 0,9996 \cdot 1,5 \cdot \frac{1}{2} = 743,82,$$

где  $x$  – степень абсорбции NO азотной кислотой.

Необходимо добавочного O<sub>2</sub>, кмоль,

$$n_{\text{доб}}(\text{O}_2) = n_{\text{общ}}(\text{O}_2) - n(\text{O}_2) = 743,82 - 399,00 = 344,82,$$

где  $n(\text{O}_2)$  – количество O<sub>2</sub> на выходе из контактного аппарата, кмоль.

Количество N<sub>2</sub>, вводимого с этим O<sub>2</sub> воздуха, кмоль,

$$n_{\text{доб}}(\text{N}_2) = n_{\text{доб}}(\text{O}_2) \cdot \frac{\varphi_{\text{N}_2}(\text{возд})}{\varphi_{\text{O}_2}(\text{возд})} = 344,82 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 1297,18,$$

где  $\varphi_{\text{N}_2}(\text{возд})$  и  $\varphi_{\text{O}_2}(\text{возд})$  – объемная доля азота и кислорода в воздухе, соответственно.

Для ускорения процесса образования HNO<sub>3</sub> необходим избыток O<sub>2</sub>. Максимальная скорость реакции окисления NO при использовании воздуха достигается при содержании O<sub>2</sub> в нитрозных газах 6,9%.

Минимальный объем абсорбционной колонны достигается при избытке O<sub>2</sub> в количестве 5,2%.

Если исходить из экономии энергии на продвижение газа и снижения капитальных затрат на абсорбционный узел, то оптимальное содержание O<sub>2</sub> в

выхлопном газе составляет около 2–3%. Примем избыточное количество  $O_2$  в отходящем газе 4%. На практике добавочное количество воздуха можно уменьшить или перераспределить. Вместе с ним выводится  $N_2$  в количестве, %,

$$4 \cdot \frac{0,79}{0,21} = 15,05.$$

Содержание паров воды в выхлопных газах при  $30^\circ C$  (упругость паров  $4,2 \cdot 10^3$  Па, или 31,5 мм рт. ст.) и давлении  $10,8 \cdot 10^5$  Па составляет, %,

$$\frac{31,5}{760} \cdot \frac{100 \cdot 1 \cdot 10^5}{10,8 \cdot 10^5} = 0,38.$$

Потери оксидов азота составляют, кмоль,

$$n_{\text{пот}}(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot \frac{100 - x}{100} = 992,16 \cdot \frac{100 - 99,96}{100} = 0,40.$$

Общее количество выхлопных газов можно вычислить из уравнения

$$n_{\text{в.г}} = 0,4 + 0,04 \cdot n_{\text{в.г}} + 0,0038 \cdot n_{\text{в.г}} + 6303,86 + 1297,18 + 0,1505 \cdot n_{\text{в.г}},$$

откуда

$$n_{\text{в.г}} = 9434,58 \text{ кмоль.}$$

Из них на долю избыточного  $O_2$  приходится, кмоль,

$$n_{\text{изб}}(O_2) = n_{\text{в.г}} \cdot 0,04 = 9434,58 \cdot 0,04 = 377,38,$$

где 0,04 – содержание  $O_2$  в выхлопных газах.

На долю  $N_2$ , кмоль,

$$n_{\text{изб}}(N_2) = n_{\text{в.г}} \cdot 0,1505 = 9434,58 \cdot 0,1505 = 1419,90.$$

Общее количество воздуха, вводимого в продувочную и поглотительную колонну, следующее, кмоль:

$$n_{\text{возд}}(O_2) = n_{\text{доб}}(O_2) + n_{\text{изб}}(O_2) = 344,82 + 377,38 = 722,2;$$

$$n_{\text{возд}}(N_2) = n_{\text{доб}}(N_2) + n_{\text{изб}}(N_2) = 1297,18 + 1419,9 = 2717,08;$$

$$n(\text{возд}) = n_{\text{возд}}(O_2) + n_{\text{возд}}(N_2) = 722,2 + 2717,08 = 3439,28.$$

Количество паров воды, кмоль,

$$n_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{в.г}} \cdot 0,0028 =$$

$$= 9434,58 \cdot 0,0028 = 26,42,$$

где 0,0028 – содержание паров воды в выхлопных газах.  
Состав выхлопных паров приведен в табл. 2.5

Таблица 2.5

**Состав выхлопных паров**

Компонент	$n$ , кмоль	об. %
NO	0,4	0,004
O <sub>2</sub>	377,38	4,005
N <sub>2</sub>	9019,3	95,711
H <sub>2</sub> O	26,42	0,280
<i>Всего</i>	9423,5	100,000

Количество воды, необходимой для образования 100%-ной HNO<sub>3</sub>, составляет, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{NO}) \cdot \frac{1}{2} =$$

$$= 992,16 \cdot \frac{1}{2} = 496,08.$$

Количество воды, необходимой для получения 65%-ного раствора HNO<sub>3</sub>, кмоль,

$$n_{\text{обр2}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{NO}) \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot (100 - 65)}{65 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{992,16 \cdot 63 \cdot (100 - 65)}{65 \cdot 18} = 1869,84.$$

С учетом влажности выхлопного газа и реакционной воды в колонну следует вводить чистой воды, кмоль,

$$n_{\text{ч.в}} = n_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{обр2}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{пар}}(\text{H}_2\text{O}) - n(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 496,08 + 1869,84 + 26,42 - 1550,25 = 842,09.$$

В табл. 2.6 отображен состав газа на выходе из колонны.

Таблица 2.6

**Состав газа на выходе из колонны**

Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
NO	698,82	6,50	20 964,60
NO <sub>2</sub>	69,11	0,64	3179,06
O <sub>2</sub>	918,47	8,54	29 391,04
H <sub>2</sub> O	42,93	0,40	772,74
N <sub>2</sub>	9020,08	83,91	252 562,24
<i>Итого</i>	10 749,41	100	306 869,68

Представленные результаты будут использоваться для расчета теплового баланса колонны.

### 2.5. Расчет энергии на компрессию воздуха и нитрозных газов

В табл. 2.7 приводится состав нитрозного газа, поступающего в компрессор нитрозного газа, в котором он сжимается от  $4 \cdot 10^5$  до  $11 \cdot 10^5$  Па.

Таблица 2.7

**Состав нитрозного газа, поступающего в компрессор**

Компонент	$n$ , кмоль	об., %	$m$ , кг
NO	698,82	9,56	20 964,60
NO <sub>2</sub>	69,11	0,95	3 179,06
O <sub>2</sub>	196,27	2,68	6 280,64
H <sub>2</sub> O	42,93	0,59	772,74
N <sub>2</sub>	6 303,86	86,22	176 508,08
<i>Итого</i>	7 310,99	100	207 705,12

Для расчета принимаем, что в холодильник-конденсатор поступает весь воздух сразу и что образовавшийся в нем конденсат вместе с нитрозными газами также идет в абсорбционную колонну.

Количество воздуха, добавленного в холодильник-конденсатор и в продувочную колонну, будет следующее, кмоль: O<sub>2</sub> – 722,2; N<sub>2</sub> – 2717,08; всего – 3439,28. Воздух, который необходим для окисления NH<sub>3</sub>, и дополнительный сжимаются от  $1,0 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^5$  Па.

Количество этого воздуха следующее, кмоль:

$$n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) = n_0(\text{O}_2) + n_{\text{возд}}(\text{O}_2) = 1670,21 + 722,2 = 2392,41;$$

$$n_{\text{окисл}}(\text{N}_2) = n_0(\text{N}_2) + n_{\text{возд}}(\text{N}_2) = 6283,19 + 2717,08 = 9000,27;$$

$$n(\text{возд}) = n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) + n_{\text{окисл}}(\text{N}_2) = \\ = 2392,41 + 9000,27 = 11\,392,68,$$

где  $n_0(\text{O}_2)$  и  $n_0(\text{N}_2)$  – количество кислорода и азота, поступающего в контактный аппарат, кмоль.

Для сжатия воздуха и нитрозных газов берем двухступенчатый турбокомпрессор центробежного типа с промежуточным охлаждением. Определим температуру газа на выходе из I ступени компрессии, К:

$$T_2 = T_1 \cdot \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K \cdot \eta}}, \quad (2.15)$$

где  $T_1$  – температура газа на входе, равная 303 К;

$P_1$  – давление газа на входе, равное  $1 \cdot 10^5$  Па;

$P_2$  – давление газа после I ступени сжатия, равное  $1,7 \times 10^5$  Па;

$K$  – показатель адиабаты, равный 1,4;

$\eta$  – адиабатический коэффициент полезного действия, равный 0,8.

$$T_2 = 303 \cdot \left( \frac{4 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4 \cdot 0,8}} = 497,12.$$

Работу, потребляемую I ступенью турбокомпрессора, определяем по уравнению, кДж,

$$L = 8,31 \cdot \nu \cdot T_1 \cdot \frac{K}{K-1} \cdot \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right], \quad (2.16)$$

где  $\nu$  – количество сжимаемого воздуха, равное 11 392,68 кмоль/ч;

$T_1$  – температура поступающего воздуха, равная 303 К;

$P_1$  и  $P_2$  – начальное и конечное давление воздуха, равные соответственно  $1 \cdot 10^5$  и  $4 \cdot 10^5$  Па.

$$L_1 = 8,31 \cdot 11\,392,68 \cdot 303 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[ \left( \frac{4 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 4879,43 \cdot 10^4.$$

При внутреннем КПД = 0,8 и механическом КПД = 0,98 мощность, потребляемая I степенью турбокомпрессора, составляет, кВт,

$$N_1 = \frac{L_1}{\eta_{\text{вн}} \cdot \eta_{\text{мех}} \cdot 3600} = \frac{4879,43 \cdot 10^4}{0,8 \cdot 0,98 \cdot 3600} = 17\,288,23,$$

где  $\eta_{\text{вн}}$  – внутреннее КПД;

$\eta_{\text{мех}}$  – механическое КПД.

В промежуточном холодильнике между I и II степенями компрессора воздух охлаждается от 224 до 40°C, тогда после II степени сжатия его температура составит, К,

$$T_3 = (273 + 40) \cdot \left( \frac{11 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} =$$

$$= 449,14 \text{ (или } 176,14^\circ\text{C)}.$$

Работа, потребляемая II степенью компрессора, составляет, кДж,

$$L_2 = 8,31 \cdot 11\,392,68 \cdot 313 \cdot \frac{1,4}{1,4-1} \cdot \left[ \left( \frac{11 \cdot 10^5}{4 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right] = 3475,58 \cdot 10^4.$$

Тогда мощность II степени компрессора будет, кВт,

$$N_2 = \frac{3475,58 \cdot 10^4}{0,8 \cdot 0,98 \cdot 3600} = 12\,314,29.$$

Общая мощность привода компрессора составит, кВт,

$$N_{\text{общ}} = N_1 + N_2 = 17\,288,23 + 12\,314,29 = 29\,602,52.$$

Затраты на сжатие газа до  $11 \cdot 10^5$  Па на 1 т продукции ( $\text{HNO}_3$ ) будут следующие, кВт·ч:

$$\frac{N_{\text{общ}} \cdot 24}{M} = \frac{29\,602,52 \cdot 24}{1500} = 473,64$$

(или  $1630,87 \cdot 10^3$  кДж),

где  $M$  – мощность агрегата, т кислоты в сутки.



## 2.6. Расчет энергии, вырабатываемой в газовых турбинах

Состав выхлопных газов представлен в табл. 2.5. Выхлопные газы подогреваются во встроенном подогревателе 27 (см. рис. 2.1), затем в подогревателе 28, расширяются в газовой турбине 31 от  $11 \cdot 10^5$  до  $1 \cdot 10^5$  Па, поступают в подогреватель 28, охлаждаются и выбрасываются через выхлопную трубу в атмосферу.

На I ступень газовой турбины выхлопной газ поступает с температурой  $770^\circ\text{C}$ . Определим температуру газа после расширения в I ступени по уравнению (2.15), К:

$$T_2 = (770 + 273) \cdot \left( \frac{1 \cdot 10^5}{11 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4} \cdot \frac{1}{0,8}} = 443,11 \text{ (или } 170,11^\circ\text{C)}.$$

Найдем количество тепла, которое несут 9423,5 кмоль выхлопных газов, при температурах  $770$  и  $170,11^\circ\text{C}$ , кДж:

$$Q = n_{\text{в.г}} \cdot C_p \cdot T, \quad (2.16)$$

где  $n_{\text{в.г}}$  – количество выхлопных газов, кмоль,  
 $C_p$  – удельная теплоемкость, кДж/(кмоль $\cdot^\circ\text{C}$ ).

$$Q_1 = 9423,5 \cdot 30,09 \cdot 770 = 218,34 \cdot 10^6;$$

$$Q_2 = 9423,5 \cdot 30,05 \cdot 170,11 = 48,17 \cdot 10^6.$$

Количество энергии, возвращаемое газовой турбиной, кДж,

$$Q_{\text{возвр}} = (Q_1 - Q_2); \quad (2.17)$$

$$Q_{\text{возвр}} = (218,34 \cdot 10^6 - 48,17 \cdot 10^6) = 170,17 \cdot 10^6.$$

Мощность газовой турбины при механическом КПД = 0,98 составит, кВт,

$$M_{\text{г.т}} = \frac{Q_{\text{возвр}} \cdot \eta_{\text{мех}}}{3600} = \frac{170,17 \cdot 10^6 \cdot 0,98}{3600} = 46\,324,06$$

при потребности компрессоров 29 602,52 кВт.

Из расчетов видно, что энергии, вырабатываемой газовой турбиной, хватает для полного обеспечения энергией компрессоров, а также на выработку пара.

## 2.7. Расчет холодильника-конденсатора

Считаем, что температура нитрозного газа понизится до 35°C, а давление его упадет до  $10,8 \cdot 10^5$  Па.

Упругость паров воды над 65%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  при этой температуре составляет  $1,6 \cdot 10^3$  Па (или 11,6 мм рт. ст.). Это соответствует, %,

$$\frac{11,6 \cdot 100 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5} = 0,14.$$

Допускаем, что NO окислится на 95%. Тогда на его окисление уйдет  $\text{O}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{окисл}}(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot x}{2} = \frac{698,82 \cdot 0,95}{2} = 331,94,$$

где  $x$  – степень окисления NO.

На выходе из холодильника газ содержит  $y$  паров воды. Это количество можно определить, составив равенство

$$\frac{y}{y + (n_{\text{н.г}} - n_{\text{окисл}})} = \frac{11,6 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5},$$

где  $n_{\text{н.г}}$  – количество нитрозного газа, поступающего в компрессор нитрозного газа с учетом добавленного воздуха, кмоль.

$$\frac{y}{y + (10\,749,41 - 331,94)} = \frac{11,6 \cdot 1 \cdot 10^5}{760 \cdot 10,8 \cdot 10^5},$$

откуда

$$y = 14,74 \text{ кмоль.}$$

Сконденсируется паров воды, кмоль,

$$n_{\text{ск}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{ост}}(\text{H}_2\text{O}) - y = 42,93 - 14,74 = 28,19.$$

В этом количестве воды будет растворено  $z$  моногидрата с образованием 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$ , кмоль,

$$\frac{z}{z + 28,19 \cdot 18} \cdot 100 = 65;$$

$$z = 507,42 \text{ кг (или 8,05 кмоль)}.$$

Состав конденсата:  $\text{HNO}_3$  – 8,05 кмоль (507,15 кг);  $\text{H}_2\text{O}$  – 28,19 кмоль (507,42 кг). Всего – 36,24 кмоль (1014,57 кг).

Вследствие окисления получится  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ок}}(\text{NO}_2) = n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) + n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot x = 69,11 + 698,82 \cdot 0,95 = 732,99,$$

останется  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{к}}(\text{NO}) = n_{\text{ост}}(\text{NO}) \cdot (1 - x) = 698,82 \cdot (1 - 0,95) = 34,94.$$

Образование  $\text{HNO}_3$  определяют по уравнению достижения равновесия второй реакции с учетом коэффициентов достижения равновесия, зависящих от основных технологических параметров и конструктивных особенностей тарелок.

Расчет ведем от тарелки к тарелке до достижения расчетной степени поглощения оксидов азота. Этим определяем необходимое число тарелок.

Объемная скорость нитрозного газа  $\nu$  при  $35^\circ\text{C}$  и среднем давлении,  $\text{м}^3/\text{с}$ ,

$$P_{\text{ср}} = \frac{10,8 \cdot 10^5 + 10,2 \cdot 10^5}{2} = 10,5 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$\nu = \frac{(n_{\text{н.г}} + n_{\text{в.г}}) \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot V_m \cdot (273 + 35)}{2 \cdot P_{\text{ср}} \cdot 273 \cdot 3600}, \quad (2.18)$$

$$\nu = \frac{(10\,749,41 + 9423,5) \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35)}{2 \cdot 10,5 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 6,74.$$

Принимая линейную скорость газа  $\omega$  в свободном объеме равной 0,6 м/с, найдем площадь сечения абсорбционной колонны,  $\text{м}^2$ :

$$F = \frac{\nu}{\omega} = \frac{6,74}{0,6} = 11,23.$$

Диаметр колонны будет равен, м,

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 11,23}{3,14}} = 3,78.$$

Примем расстояние между слоем жидкости в нижней части колонны и первой тарелкой равным 1 м. Тогда окислительный объем под первой тарелкой составит,  $\text{м}^3$ ,

$$V_{\text{ок}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \cdot 3,78^2}{4} \cdot 1 = 11,22,$$

где  $h$  – расстояние между слоем жидкости в нижней части колонны и первой тарелкой, м;

$V_c$  – секундный объем проходящего газа, м<sup>3</sup>/с,

$$V_c = \frac{n_{\text{н.г}} \cdot V_m \cdot (273 + 35) \cdot 1 \cdot 10^5}{P \cdot 273 \cdot 3600} =$$

$$= \frac{10\,749,41 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35) \cdot 1 \cdot 10^5}{10,8 \cdot 10^5 \cdot 273 \cdot 3600} = 6,99.$$

Время пребывания нитрозного газа в окислительном объеме под первой тарелкой составит, с,

$$\tau = \frac{V_{\text{ок}}}{V_c} = \frac{11,22}{6,99} = 1,61.$$

Для определения степени окисления NO за это время воспользуемся уравнением

$$\tau \cdot K \cdot a^2 \cdot P^2 = \frac{\alpha}{(\gamma - 1) \cdot (1 - \alpha)} + \frac{1}{(\gamma - 1)^2} \cdot 2,3 \cdot 1g \cdot \frac{\gamma \cdot (1 - \alpha)}{(\gamma - \alpha)}, \quad (2.19)$$

где  $\tau$  – время окисления, с;

$K$  – константа скорости реакции;

$2a$  – концентрация NO, об. %;

$P$  – общее давление газа, ат;

$\gamma$  – отношение содержания O<sub>2</sub> к половинному количеству NO,  $\gamma = \frac{b}{a}$ .

Подставляем следующие значения величин в уравнение (2.19):

$$2a = 0,41; a = 0,205; b = 5,64; P = 10,8; \tau = 1,61; \gamma = \frac{5,64}{0,205} = 27,5 \text{ при } 35^\circ\text{C}$$

$K = 0,00408$  и определяем  $\alpha$ :

$$1,61 \cdot 0,00408 \cdot 0,205^2 \cdot 10,8^2 = \frac{\alpha}{(27,5 - 1) \cdot (1 - \alpha)} + \frac{1}{(27,5 - 1)^2} \times$$

$$\times 2,3 \cdot 1g \cdot \frac{27,5 \cdot (1 - \alpha)}{(27,5 - \alpha)},$$

откуда  $\alpha = 0,65$ .

Степень окисления NO также можно определить по номограмме В. А. Каржавина и В. С. Багдасаряна. Определяется значение  $\tau \cdot K \times \times a^2 \cdot P^2$  и  $\gamma$  и по этим значениям определяем  $\alpha$ .

Тогда останется  $O_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(O_2) = n_{\text{н.г}}(O_2) - n_{\text{окисл}}(O_2) = 918,47 - 331,94 = 586,53.$$

После реакции (2.3) останется  $NO_2$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(NO_2) = n_{\text{ок}}(NO_2) - 1,5 \cdot y = 732,99 - 1,5 \cdot 14,74 = 710,88$$

и образуется NO, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(NO) = n_{\text{к}}(NO) + 0,5 \cdot y = 34,94 + 0,5 \cdot 14,74 = 42,31.$$

Материальный баланс холодильника-конденсатора представлен в табл. 2.9.

Таблица 2.9

**Материальный баланс холодильника-конденсатора**

Приход				Расход			
Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
1. Газ на входе	10 749,41	100	306 869,68	1. Газ на выходе	10 374,54	99,65	305 566,3
В том числе:				В том числе:			
NO	698,82	6,50	20 964,60	NO	42,31	0,41	1 269,3
NO <sub>2</sub>	69,11	0,64	3 179,06	NO <sub>2</sub>	710,88	6,83	32 700,48
O <sub>2</sub>	918,47	8,54	29 391,04	O <sub>2</sub>	586,53	5,63	18 768,96
H <sub>2</sub> O	42,93	0,40	772,74	H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32
N <sub>2</sub>	9 020,08	83,91	252 562,24	N <sub>2</sub>	9 020,08	86,64	252 562,24
				2. Конденсат	36,24	0,35	1 014,57
				В том числе:			
				HNO <sub>3</sub>	8,05	0,08	507,15
				H <sub>2</sub> O	28,19	0,27	507,42
<i>Итого</i>	10 748,05	100	306 869,68	<i>Итого</i>	10 410,78	100	306 580,87

Правильность результата будет проверена дальше.

## 2.8. Расчет процесса абсорбции по тарелкам

Число тарелок абсорбционной колонны рассчитывают по реакциям (2.2) и (2.3), определяющим скорость процесса образования  $\text{HNO}_3$ .

Образование  $\text{NO}_2$  рассчитывают по времени пребывания нитрозных газов в свободном окислительном объеме между тарелками, кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha = 42,31 \cdot 0,65 = 27,50.$$

После окисления получается  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n(\text{NO}_2) = n_{\text{ост}}(\text{NO}_2) + n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha = 710,88 + 42,31 \cdot 0,65 = 738,38.$$

Остается  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{ост}}(\text{NO}) = n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot (1 - \alpha) = 42,31 \cdot (1 - 0,65) = 14,81$$

и  $\text{O}_2$  в газе, кмоль,

$$\begin{aligned} n(\text{O}_2) &= n_{\text{ост}}(\text{O}_2) - n_{\text{обр}}(\text{NO}) \cdot \alpha \cdot 0,5 = \\ &= 586,53 - 42,31 \cdot 0,65 \cdot 0,5 = 572,78. \end{aligned}$$

Материальный баланс абсорбера до первой тарелки представлен в табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Материальный баланс газа абсорбера до первой тарелки**

Приход				Расход			
Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг	Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
1. Газ на входе в абсорбер	10 374,54	100	305 566,3	1. Газ под первой тарелкой	10 363,05	100	305 566,6
В том числе:				В том числе:			
NO	42,31	0,41	1 269,3	NO	14,82	0,14	444,6
NO <sub>2</sub>	710,88	6,85	32 700,48	NO <sub>2</sub>	738,38	7,13	33 965,48
O <sub>2</sub>	586,53	5,65	18 768,96	O <sub>2</sub>	572,78	5,53	18 328,96
H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32	H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32
N <sub>2</sub>	9 020,08	86,94	252 562,24	N <sub>2</sub>	9 020,08	87,04	252 562,24
<i>Итого</i>	10 374,54	100	305 566,3	<i>Итого</i>	10 363,05	100	305 566,6

Скорость массообмена между оксидами азота и растворами  $\text{HNO}_3$  считаем по коэффициентам скорости достижения равновесного состояния.

Равновесную концентрацию  $\text{NO}_2$  над 65%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  на первой тарелке согласно реакции (2.3) определяем по уравнению

$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 3 \cdot a + b + 2 \cdot c, \quad (2.20)$$

где  $K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$  – константа равновесия,  $\text{ат}^{-2}$ ;

$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$  – константа равновесия, ат;

$x$  – равновесное парциальное давление  $\text{NO}_2$ , ат;

$a, b, c$  – парциальное давление начального газа, соответственно  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ат.

Частную константу равновесия  $K_1$  можно найти по таблице, составленной В. С. Багдасаряном и Е. И. Перловым, или по диаграмме, составленной по данным Бердика и Фрида, а также по следующим уравнениям:

$$\lg K_1 = 8,561 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 25^\circ\text{C}; \quad (2.21)$$

$$\lg K_1 = 8,1137 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 30^\circ\text{C}; \quad (2.22)$$

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 35^\circ\text{C}; \quad (2.23)$$

$$\lg K_1 = 7,781 - 0,1114 \cdot C_{\text{HNO}_3} \text{ при } 40^\circ\text{C}. \quad (2.24)$$

Значение константы равновесия  $K_2$  находим по уравнению Боденштейна:

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251. \quad (2.25)$$

Для 65%-ного раствора  $\text{HNO}_3$  ( $C_{\text{HNO}_3} = 65\%$ ) при  $35^\circ\text{C}$ , тогда по уравнению (2.23)

$$\lg K_1 = 7,957 - 0,1114 \cdot 65,$$

откуда

$$K_1 = 5,3.$$

$$\lg K_2 = -\frac{2866}{(275 + 35)} + \lg(275 + 35) + 6,251,$$

откуда

$$K_2 = 0,26.$$

Парциальное давление оксидов азота в газе, поступающем на первую тарелку под давлением 10,8 ат, следующее:

	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Количество, кмоль	14,82	738,38	0
Давление, ат	0,015	0,77	0

Подставляем значение величин в уравнение (2.20) и определяем  $x$ :

$$3 \cdot 5,3 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{0,26} + x = 3 \cdot 0,015 + 0,77,$$

откуда

$$x = 0,228 \text{ ат (или } 0,228 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Парциальное давление всех оксидов азота в состоянии равновесия (в конечном газе), ат,

$$\begin{aligned} P_p &= K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 5,3 \cdot 0,228^3 + \frac{2 \cdot 0,228^2}{0,26} + 0,228 = \\ &= 0,691 \text{ (или } 0,69 \cdot 10^5 \text{ Па)}. \end{aligned}$$

Парциальное давление всех оксидов азота в начальном газе, ат,

$$P_n = a + b + 2 \cdot c = 0,015 + 0,77 = 0,785 \text{ (или } 0,785 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Уменьшение парциального давления оксидов азота вследствие их частичного превращения в HNO<sub>3</sub> составит, ат,

$$\Delta p_T = P_n - P_p = 0,785 - 0,69 = 0,095 \text{ (или } 0,095 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

КПД тарелки, или кинетический фактор – коэффициент достижения равновесия  $\eta$ , зависит от многих факторов. На основе экспериментальных исследований по абсорбции оксидов азота под давлением от 7 до 40 ат ( $7 \cdot 10^5$ – $40 \cdot 10^5$  Па) В. И. Атрощенко, Л. В. Конвисар и В. И. Конвисар вывели уравнение, которое применяют для расчета новых схем получения HNO<sub>3</sub> под давлением 17–25 ат ( $7 \cdot 10^5$ – $25 \cdot 10^5$  Па):

$$\eta = \frac{8,73 \cdot P^{0,15} \cdot C_{\text{NO} + \text{NO}_2} \cdot a^{0,4} \cdot H^{0,15} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,1}}{w^{0,26} \cdot d^{0,15} \cdot S^{0,13} \cdot T^{0,87}}, \quad (2.26)$$

где  $\eta$  – КПД тарелки, доли ед.;

$P$  – давление газа, атм;

$C_{\text{NO} + \text{NO}_2}$  – концентрация исходного нитрозного газа, об. %;



$a$  – окисленность нитрозного газа, доли ед.;  
 $H$  – высота перелива жидкости на тарелке, м;  
 $C_{\text{HNO}_3}$  – концентрация  $\text{HNO}_3$ , %;  
 $\omega$  – скорость газа в полном сечении колонны, м/с;  
 $d$  – диаметр отверстий в ситчатой тарелке, м;  
 $S$  – свободное сечение ситчатой тарелки, доли ед.;  
 $T$  – температура кислоты, К;

8,73 – коэффициент  $A$ , учитывающий изменение концентрации газа.

Этот коэффициент для концентрации нитрозного газа до 0,25 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) будет  $A = 8,73$ ; для концентрации газа от 0,25 до 0,06 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) рассчитывается следующим образом:

$$A_1 = 15,4 - 18,8 \cdot C_{\text{NO}+\text{NO}_2}, \quad (2.27)$$

а для концентрации газа менее 0,06 об. % ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )

$$A_2 = \frac{1}{0,0201 + 0,814 \cdot C_{\text{NO}+\text{NO}_2}}. \quad (2.28)$$

И. И. Перлов вывел общие уравнения, дающие, правда, в области повышенных давлении завышенные коэффициенты: при  $\text{Re} \leq 2300$ :

$$\frac{\mu_a}{1,5} = \frac{0,165 \cdot (a \cdot b \cdot h)^{0,185} \cdot P^{0,296} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,2} \cdot h_{\text{сл}}^{0,5}}{\omega^{0,185} \cdot d^{0,45} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} e^{2,6 \cdot S}} \quad (2.29)$$

и при  $\text{Re} > 2300$ :

$$\frac{\eta_a}{1,5} = \frac{0,044 \cdot (a \cdot b \cdot h)^{0,185} \cdot P^{0,296} \cdot C_{\text{HNO}_3}^{0,2} \cdot h_{\text{сл}}^{0,5}}{\omega^{0,635} \cdot d^{0,45} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,7} e^{2,6 \cdot S}}, \quad (2.30)$$

где  $\text{Re}_n = \frac{\omega \cdot d_n}{\gamma'} \frac{1}{2}$ ;

$$d_n = \sqrt{\frac{6 \cdot \sigma' \cdot d}{\gamma'}};$$

$\eta$  – КПД тарелки, доли ед.;

$\gamma'$  – кинематическая вязкость раствора,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$\sigma'$  – поверхностное натяжение, кг/м;  
 $\gamma'$  – плотность жидкой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  
 $d$  – диаметр отверстий в тарелке, м;  
 $a$  – суммарное содержание оксидов азота в газе, доли ед.;  
 $b$  – содержание O<sub>2</sub> в газе, доли ед.;  
 $h$  – расстояние между тарелками, м;  
 $h_{\text{сл}}$  – высота сливного порога, м;  
 $S$  – свободное сечение отверстий тарелки, доли ед.;  
 $T$  – температура, К;  
 $C_{\text{HNO}_3}$  – концентрация HNO<sub>3</sub> мас.%;  
 $\omega$  – скорость газа к общему сечению колонны, м/с.  
 Вести процесс желательно в режиме  $Re_n \leq 2300$

**Некоторые обоснования к выбранным условиям процесса и конструкции колонны.** Уменьшение диаметра отверстий на тарелках и их свободного сечения позволяет увеличивать массообмен, но одновременно это приводит к увеличению гидравлического сопротивления и, соответственно, к потере давления в колонне. Кроме того, изготовление тарелок с малым размером отверстий технически сложно. На основании исследований целесообразно диаметр отверстий на тарелках принять 1,5 мм, а площадь свободного сечения  $S = 4\%$ .

Окислительный размер между тарелками в нижней части колонны можно было бы взять незначительным, но здесь он контролируется относительно большим по размеру холодильником. Поэтому расстояние между тарелками примем равным 0,57 м, а высоту перелива жидкости на тарелке – 100 мм.

$$\eta = \frac{8,73 \cdot 10,8^{0,15} \cdot 7,27^{0,1} \cdot 0,65^{0,4} \cdot 0,1^{0,15} \cdot 0,65^{0,1}}{0,6^{0,26} \cdot 0,0015^{0,15} \cdot 0,04^{0,13} \cdot (273 + 35)^{0,87}} = 0,86.$$

С учетом КПД тарелки практическое уменьшение парциального давления оксидов азота, ат,

$$\Delta p_{\text{пр}} = \Delta p_{\text{т}} \cdot \eta = 0,095 \cdot 0,86 = 0,0817 \text{ (или } 0,0817 \cdot 10^5 \text{ Па)}.$$

Количество оксидов азота, превращенных в HNO<sub>3</sub>, кмоль, составляет

$$f = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{a + b + 2 \cdot c} \cdot Q = \frac{\Delta p_{\text{пр}}}{P_{\text{н}}} \cdot Q, \quad (2.31)$$

где  $Q$  – количество оксидов азота в поступающем газе, кмоль.

$$f = (14,82 + 738,38) \cdot \frac{0,0817}{0,785} = 78,39.$$

На образование кислоты по реакции (2.3) расходуется  $\text{NO}_2$ , кмоль,

$$n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = 1,5 \cdot f = 1,5 \cdot 78,39 = 117,59,$$

где  $n_{\text{обр}}(\text{NO}_2)$  – количество  $\text{NO}_2$ , расходуемое на образование кислоты, кмоль.

При этом по той же реакции регенерировалось  $\text{NO}$ , кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{NO}) = 0,5 \cdot f = 0,5 \cdot 78,39 = 39,20.$$

После первой тарелки в газе содержится, кмоль,

$$n_1(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2) - n_{\text{обр}}(\text{NO}_2) = 738,38 - 117,59 = 620,79,$$

$$n_1(\text{NO}) = n(\text{NO}) + n_{\text{р}}(\text{NO}_2) = 14,82 + 39,20 = 54,02,$$

где  $n(\text{NO}_2)$  и  $n(\text{NO})$  – количество  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  после окисления, соответственно, кмоль.

На образование моногидрата кислоты расходуется воды, кмоль,

$$n_{\text{р}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,5 \cdot f = 0,5 \cdot 78,39 = 39,20.$$

Состав газа после первой тарелки будет следующим (табл. 2.11).

Таблица 2.11

**Состав газа после первой тарелки**

Компонент	$n$ , кмоль	об. %	$m$ , кг
NO	54,02	0,53	1 620,6
NO <sub>2</sub>	620,79	6,04	28 556,34
O <sub>2</sub>	572,78	5,57	18 328,96
H <sub>2</sub> O	14,74	0,14	265,32
N <sub>2</sub>	9 020,08	87,72	252 562,24
<i>Итого</i>	10 282,41	100	301 333,46

Определим количество кислоты, образующейся на верхних тарелках колонны, кмоль:

$$n_{\text{к}} = 992,16 \cdot 0,9999 - 78,39 = 913,67,$$

где 992,16 – общее количество оксидов азота, кмоль;

0,9999 – степень абсорбции оксидов азота;

78,39 – количество кислоты, образовавшейся на первой тарелке, кмоль.  
Количество воды в кислоте, стекающей с первой тарелки, кмоль,

$$n_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1869,84 + 39,20 = 1909,01.$$

где 1869,84 – количество воды, заключенное в продукционной кислоте, кмоль;

39,20 – количество воды, необходимое для образования моногидрата на первой тарелке, кмоль.

Определим концентрацию кислоты, стекающей со второй тарелки, мас. %:

$$\begin{aligned} C_{\text{к}} &= \frac{n_{\text{к}} \cdot M(\text{HNO}_3) \cdot 100}{n_{\text{к}} \cdot M(\text{HNO}_3) + n_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = \\ &= \frac{913,67 \cdot 63 \cdot 100}{913,67 \cdot 63 + 1\,909,01 \cdot 18} = 62,62. \end{aligned}$$

Снижение давления за счет гидравлического сопротивления составит

$$\Delta P = 4978 \cdot \frac{(\omega + 0,127)}{(d + 1,075) \cdot (S + 5,185)} \cdot \frac{y_{65}}{y_{26}}, \quad (2.32)$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа в свободном сечении колонны, м/с;

$d$  – диаметр отверстий на тарелках, мм;

$S$  – свободное сечение отверстий на тарелках, %;

$y$  – плотность 65 и 26%-ной кислоты, кг/м<sup>3</sup>.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta P &= 4978 \cdot \frac{(0,6 + 0,127)}{(1,5 + 1,075) \cdot (4 + 5,185)} \cdot \frac{1377}{1153} = 182,74 \text{ (мм рт. ст.)} = \\ &= 0,183 \text{ ат} = 0,183 \cdot 10^5 \text{ Па.} \end{aligned}$$

Определим объемную скорость газа, м<sup>3</sup>/с:

$$v_{\text{об}} = \frac{n_1 \cdot V_m \cdot (273 + 35)}{3\,600 \cdot 273 \cdot (10,8 - \Delta P)} = \frac{10\,282,41 \cdot 22,4 \cdot (273 + 35)}{3\,600 \cdot 273 \cdot (10,8 - 0,183)} = 6,80.$$

Слой жидкости на тарелках принимаем равным 100 мм, высоту свободного окислительного объема 0,5 м, расстояние между тарелками – 0,57 м.

Тогда свободный окислительный объем между первой и второй тарелками составит, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{св}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{3,14 \cdot 3,78^2}{4} \cdot 0,5 = 5,61.$$

Продолжительность пребывания газа между первой и второй тарелками, с,

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{V_{\text{г}}} = \frac{5,61}{6,80} = 0,83.$$

По этому времени определяем степень окисления NO между первой и второй тарелками и состав газа, поступающего на вторую тарелку.

Затем расчет повторяется так же, как и при расчете первой тарелки.

Тарелка, на которой концентрация  $\text{HNO}_3$  будет равна концентрации конденсата, образовавшегося в скоростном холодильнике, и будет той, куда следует вводить этот конденсат (36%-ный раствор  $\text{HNO}_3$ ).

Далее рассчитывают количество кислоты, которое должно образоваться на более верхних тарелках, и воды, поступающей с верхней тарелки.

От числа молей оксидов азота, поступивших на тарелку, отнимают число молей  $\text{HNO}_3$ , поступивших с конденсатом. Аналогично от количества молей воды на данной тарелке отнимают количество молей воды в конденсате.

Далее расчет продолжают до достижения заданного состава газа. Количество воды, поступающей в колонну, должно соответствовать ранее рассчитанному.

## 2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке

Приход тепла с газом, Дж,

$$Q_1 = m \cdot C_p \cdot t, \quad (2.33)$$

где  $m$  – количество поступающих газов, равное 10410,78 кмоль;

$C_p$  – средняя молярная теплоемкость газов, равная в пределах 0–100°C 30,0 кДж/(кмоль·°C);

$T$  – температура поступающего газа, °C.

$$Q_1 = 10410,78 \cdot 30,0 \cdot 35 = 10\,931\,319.$$

Приход тепла в результате окисления NO по реакции (2.2) равен, кДж,

$$Q_2 = m \cdot q, \quad (2.34)$$

где  $m$  – количество окислившегося NO (равно 27,5 кмоль).

$$Q_2 = 27,5 \cdot \frac{124\,000}{2} = 1\,705\,000.$$

Приход тепла от образования безводной HNO<sub>3</sub> по реакции (2.3), кДж,

$$Q_3 = m \cdot q = 224,23 \cdot 0,36 \cdot \frac{136\,200}{2} = 5\,487\,220,$$

где 2 – коэффициент в уравнении реакции перед HNO<sub>3</sub>,

$m$  – количество образованной безводной 36%-ной кислоты, кмоль.

Приход тепла от разбавления моногидрата до 65%-ного раствора HNO<sub>3</sub>, кДж,

$$Q_4 = m \cdot q = 224,23 \cdot 0,36 \cdot 19\,700 = 1\,590\,240.$$

Если происходит конденсация паров воды, нужно учесть тепло конденсации. При большой разнице в температурах кислоты, стекающей с верхней тарелки, и кислоты на данной тарелке нужно учесть физическое тепло кислоты.

При более точных расчетах нужно учитывать также тепло полимеризации NO<sub>2</sub>.

Расход тепла с уходящими газами, кДж,

$$Q_{p1} = m \cdot C_p \cdot t = 10\,282,41 \cdot 29,7 \cdot 35 = 10\,688\,565,2,$$

где  $m$  – количество газа после первой тарелки, кмоль,

Определим количество тепла, уносимого охлаждающей водой, кДж,

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - Q_{p1} = \\ &= 10\,931\,319 + 1\,705\,000 + 5\,487\,220 + \\ &+ 1\,590\,240 - 10\,688\,565,2 = 9\,025\,213,8. \end{aligned}$$

Рассчитываем расход воды на отнятие тепла реакции при начальной температуре воды 20°C и конечной 25°C, м<sup>3</sup>/ч:

$$V = \frac{9\,025\,213,8}{4,187 \cdot (25 - 20) \cdot 1000} = 431,11.$$

Для определения поверхности змеевиков принимаем диаметр труб змеевиков 38×2,5 мм и количество труб в секции 36. Скорость воды в трубах составляет, м/с,

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4 \cdot \nu}{3600 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n} = \frac{4 \cdot 431,11}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,033^2 \cdot 36} = 3,89.$$

Коэффициент теплоотдачи от кислоты к стенке принимаем равным 2326 Вт/(м<sup>2</sup>·°С). Коэффициент теплоотдачи от стенки к воде определяем по уравнению

$$\alpha_2 = \left(1 + 1,77 \cdot \frac{d}{R}\right) \cdot (1190 + 21,5 \cdot t_{\text{cp}} - 0,045 \cdot t_{\text{cp}}^2) \cdot \frac{\omega^{0,8}}{\omega^{0,2}}, \quad (2.35)$$

где  $d$  – диаметр трубок, равный 0,033 м;

$R$  – радиус кривизны змеевика, равный 0,95 м;

$t_{\text{cp}}$  – средняя температура воды, равная 22,5°С;

$\omega$  – скорость движения воды, равная 3,89 м/с.

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \left(1 + 1,77 \cdot \frac{0,033}{0,95}\right) \cdot (1190 + 21,5 \cdot 22,5 - 0,045 \cdot 22,5^2) \cdot \frac{3,89^{0,8}}{3,89^{0,2}} = \\ &= 3959,32 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{°С}) = 4604,92 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°С}). \end{aligned}$$

Находим коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·°С):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}}, \quad (2.36)$$

где  $\delta_1$  – толщина стояка трубки (0,0025 м);

$\delta_2$  – толщина накипи на стенках (0,0005 м);

$\lambda_1$  – коэффициент теплопроводности хромоникелевой стали, равный 17,45 Вт/(м<sup>2</sup>·°С);

$\lambda_2$  – коэффициент теплопроводности накипи 2,33 Вт/(м<sup>2</sup>·°С).

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{\frac{1}{2326} + \frac{1}{4604,92} + \frac{0,0025}{17,45} + \frac{0,0005}{2,33}} = \\ &= 995,08 \text{ (или } 3582,29 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})). \end{aligned}$$

Средняя разность температур составляет, °С,

$$\begin{aligned} &35-35 \\ &20-25 \\ \Delta t_{\text{cp}} &= \frac{10+15}{2} = 12,5. \end{aligned}$$

Поверхность змеевиков на тарелках будет, м<sup>2</sup>,

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} = \frac{9\,025\,213,8}{3582,29 \cdot 12,5} = 201,55.$$

Длина трубок, м,

$$l = \frac{F}{\pi \cdot d} = \frac{201,55}{3,14 \cdot 0,038} = 1689,17.$$

Объем труб, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{тр}} = n \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot l = 36 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,038^2}{4} \cdot 1689,17 = 68,93.$$

Объем межтарелочного пространства, м<sup>3</sup>,

$$V_{\text{мт}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot 0,57 = \frac{3,14 \cdot 3,8^2}{4} \cdot 0,57 = 6,4.$$

Количество тарелок, на которых находятся теплообменные трубки, шт.,

$$N = \frac{V_{\text{тр}}}{V_{\text{мт}}} = \frac{68,93}{6,4} = 10,77 \approx 11.$$

По мере снижения скорости окисления вследствие уменьшения концентрации NO<sub>2</sub> и NO в верхней части колонны можно увеличивать расстояние между тарелками в соответствии с уравнением

$$h_n = \frac{13,2}{P_n} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot A_n^{0,22}}{(100 \cdot A_n)^{0,78}} \right),$$

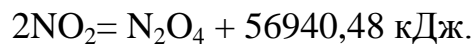
где  $h_n$  – свободное расстояние между тарелками, м;

$P_n$  – давление на данной тарелке, Па;

$A_n$  – общая степень абсорбции, достигаемая на  $n$ -ной тарелке, %.

Учеными разработан метод расчета равновесного состава нитрозных газов над растворами HNO<sub>3</sub> через степень его окисленности и составлены соответствующие номограммы.

Используется известное уравнение равновесия для реакции (2.3) и реакции



$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2 \cdot x^2}{K_2} + x = 3 \cdot a + b + c = A,$$



где  $K_1$  – частная константа равновесия  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  с  $\text{HNO}_3$ , ат<sup>-2</sup>  
 $\left[ K_1 = f(c_{\text{HNO}_3}, t) \right]$ ;

$K_2$  – константа равновесия  $\text{NO}_2$  с  $\text{N}_2\text{O}_4$ , ат [ $K_2 = f(t)$ ];

$a$  – парциальное давление  $\text{NO}$  до абсорбции, ат;

$b$  – парциальное давление  $\text{NO}_2$  до абсорбции, ат;

$c$  – парциальное давление  $\text{N}_2\text{O}_4$  до абсорбции, ат;

$x$  – парциальное давление  $\text{NO}_2$  при равновесии, ат.

Обозначим через  $P$  общее давление газа, ат;  $a_{\text{H}}$  – начальную концентрацию всех оксидов азота в исходном газе в долях ед.;  $p_{\text{H}}$  – парциальное давление оксидов в начальном газе, ат;  $\alpha_{\text{H}}$  – степень окисления оксидов азота в начальном газе, доли ед.

Тогда

$$A = P \cdot a_{\text{H}} \cdot (3 - 2 \cdot \alpha_{\text{H}}),$$

или

$$A = p_{\text{H}} \cdot (3 - 2 \cdot \alpha_{\text{H}}) = 2 \cdot p_{\text{H}} \cdot (1,5 - \alpha_{\text{H}}).$$

Для определения равновесной степени окисления  $\alpha_{\text{p}}$  составлена таблица, в которой  $\alpha_{\text{p}}$  приведены в зависимости от  $\lg \frac{A}{K_2}$  и  $\lg K_1 K_2$ .

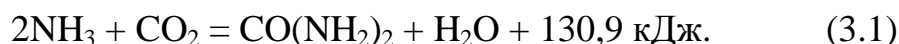
Определив по таблице  $\alpha_{\text{p}}$ , можно вычислить парциальное давление оксидов азота при равновесии по уравнению

$$p_{\text{p}} = p_{\text{H}} \cdot \frac{1,5 - \alpha_{\text{H}}}{1,5 - \alpha_{\text{p}}}.$$

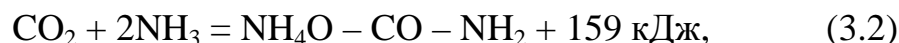
## Глава 3

# ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРБАМИДА

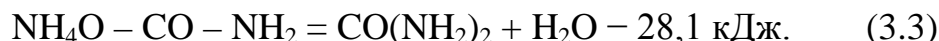
Современный метод получения карбамида основан на реакции А. Б. Базарова, которая открыта им в 1868 г.:



Синтез осуществляется в две стадии. Сначала из оксида углерода (IV) и аммиака образуется карбамат аммония:



затем происходит его дегидратация:



Степень превращения оксида углерода (IV) в карбамид зависит от температуры, давления, соотношения компонентов реакции, длительности процесса и некоторых других факторов.

Реакция образования карбамата аммония (3.2) проходит быстро и практически до конца. Реакция же дегидратации карбамата аммония, наоборот, и определяет выход карбамида. Повышение температуры способствует протеканию реакции дегидратации, но при этом может быть разложение карбамата аммония.

Превращение карбамата аммония в карбамид происходит в жидкой фазе. Поэтому процесс синтеза ведется при высоких значениях температуры и давления, что соответствуют высокому выходу карбамида согласно табл. 3.1. Зону температур и давления, при которых карбамид находится в жидкой фазе, видно на диаграмме состояния трехфазной системы  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{CO}_2 + \text{NH}_3)$  (рис. 3.1).

Таблица 3.1

**Выход карбамида по  $\text{CO}_2$  в зависимости от температуры, давления  
и мольного соотношения компонентов реакции**

Давление, МПа	Температура, К	Состав плава, % (мас.)				Соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$	Равновесный выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , %
		$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{O}$		
18,5	460	24	19	41	16	2,6	60,5
20,9	460	33	14	40	13	2,7	63,7

Окончание табл. 3.1

Давление, МПа	Температура, К	Состав плава, % (мас.)				Соотношение NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub>	Равновесный выход CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , %
		NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
25,8	460	41	10	36	13	4,3	73,1
31,1	460	47	8	32	13	5,3	74,3
24,8	470	26	18	40	16	2,6	62,3
24,8	470	32	14	39	9	3,3	69,8
32,0	470	49	9	32	10	5,3	71,8

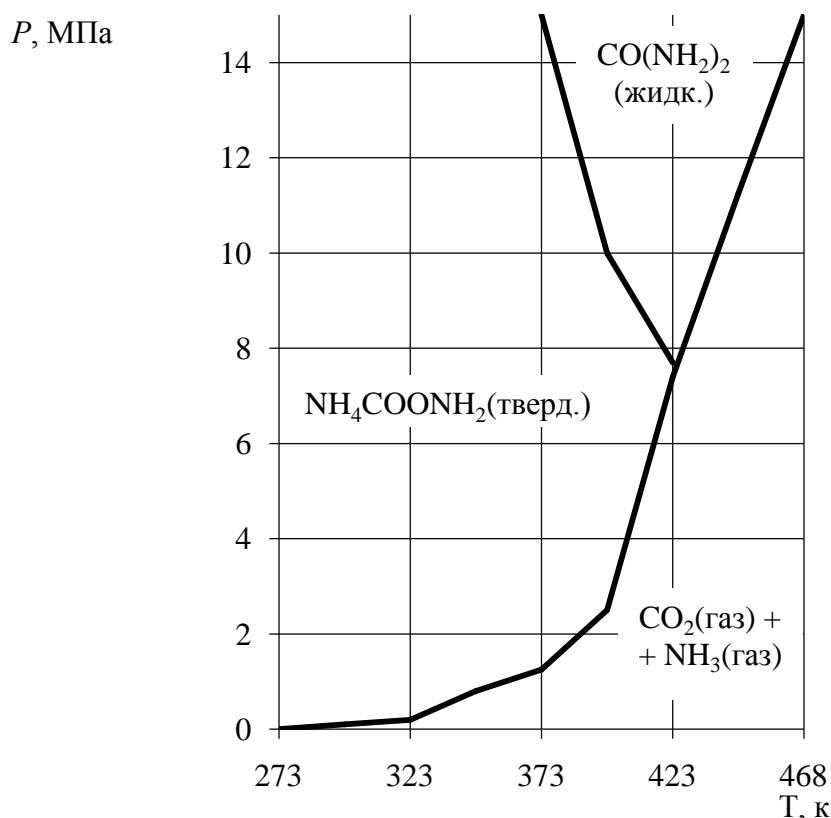


Рис. 3.1. Диаграмма состояния трехфазной системы NH<sub>4</sub>COONH<sub>2</sub> – CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – (CO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>)

При взаимодействии аммиака с оксидом углерода (IV) в водной среде, кроме карбамата аммония и карбамида, образуются карбонат и гидрокарбонат аммония. В растворах карбамат аммония также может превращаться в карбонат аммония:



Константа равновесия образования карбамида из карбамата аммония по реакции (3.3) находится из уравнения

$$K = \frac{a_c \cdot a_B}{a_K}, \quad (3.5)$$

где  $a_K, a_c, a_B$  – активности карбамата, карбамида (мочевины) и воды в жидкой фазе определяются как

$$a_i = N_i \cdot \exp \frac{V_i^0 (P-1)}{2,3RT}, \quad (3.6)$$

где  $V_i^0$  и  $N_i$  – объем чистого жидкого компонента и его мольная доля в смеси,  $\text{м}^3$ ;

$P$  – давление, МПа.

Тогда

$$K = \frac{N_c N_B}{N_K} \cdot \exp \frac{\Delta V_p (P-1)}{2,3RT}, \quad (3.7)$$

где  $\Delta V_p$  – изменение объема смеси в ходе реакции синтеза.

Значения константы равновесия приведены на рис. 3.2; зависимость выхода карбамида от температуры и длительности нагревания карбамата аммония – на рис. 3.3.

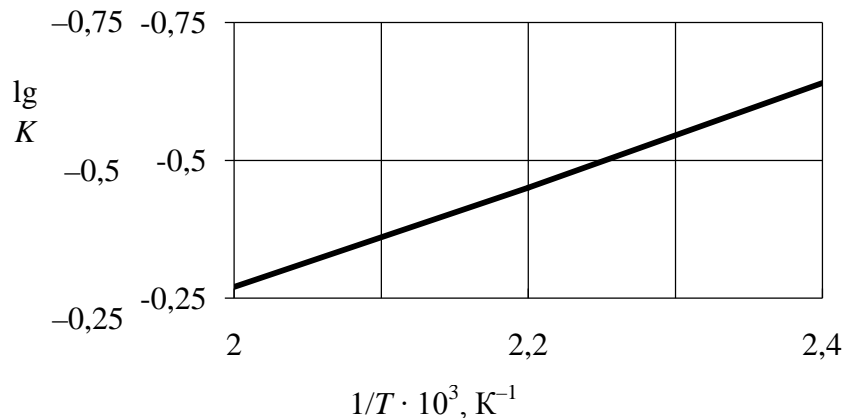


Рис. 3.2. Константа равновесия реакции (3.4)

Вода, которая выделяется в процессе синтеза карбамида, снижает температуру плавления карбамата аммония и служит автокатализатором, значительно увеличивая скорость реакции. Но по мере накопления в плаве нескольких процентов воды она начинает замедлять скорость реакции образо-

вания  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Концентрация карбамида в плаве теоретически составляет 76,8%.

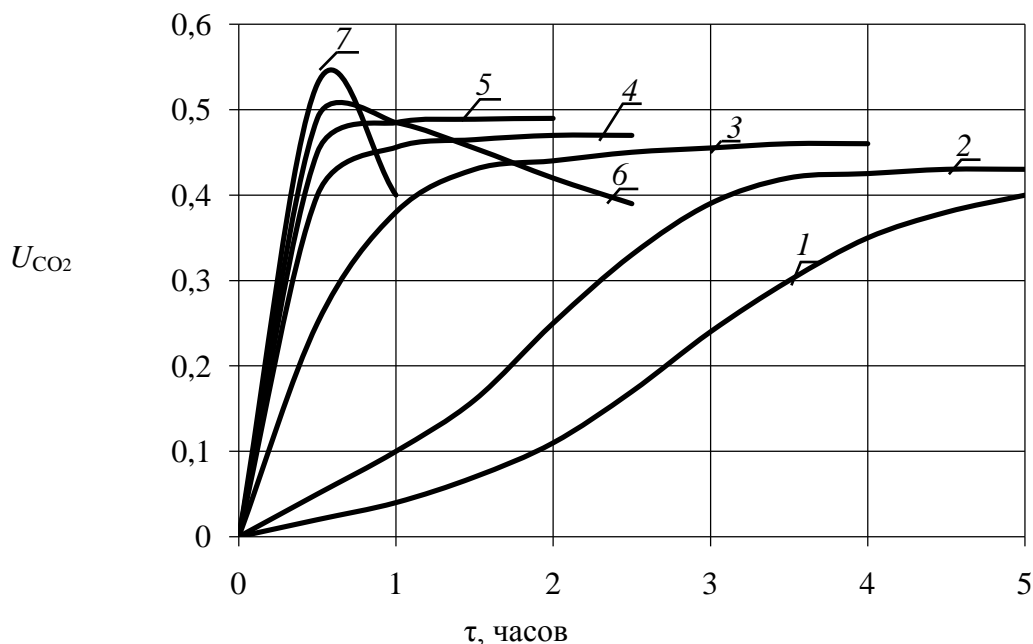


Рис. 3.3. Зависимость выхода карбамида по  $\text{CO}_2$  ( $U_{\text{CO}_2}$ ) от продолжительности процесса и температуры, К:  
1 – 413; 2 – 418; 3 – 428; 4 – 433; 5 – 443; 6 – 453; 7 – 473.

Удельную производительность реакционного объема колонны синтеза  $q$  можно посчитать по уравнению,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ,

$$q = \frac{60}{44} \omega_{\text{CO}_2} \frac{1}{V_p} = 1,36 \frac{\omega_0}{1 + \varphi} \frac{X_{\text{CO}_2}}{S \cdot L}, \quad (3.8)$$

где  $\omega_0$  – скорость подачи смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в колонну синтеза,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;

$V_p$  – реакционный объем,  $\text{м}^3$ ;

$\varphi$  – исходное соотношение масс  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ,

$X_{\text{CO}_2}$  – степень превращения  $\text{CO}_2$  в карбамид, доли ед.,

$S$  – поперечное сечение реактора,  $\text{м}^2$ ;

$L$  – длина реакционного пути, м.

Для полного использования  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  при производстве карбамида применяют в основном циклические схемы. В связи с этим большое значение приобретает очистка оксида углерода (IV) и аммиака.

В последнее время применяются так называемые стриппинг-процессы, в основе которых лежит диссоциация непреобразованного в карбамид кар-

бамата аммония при давлении синтеза из-за снижения парциального давления одного из продуктов. Это достигается продувкой реакционного плава при нагревании оксидом углерода (IV) или аммиаком. При этом дистилляцию плава можно вести при относительно низкой температуре и снижении степени гидролиза карбамида. Стриппинг-процесс позволяет упростить технологическую схему, уменьшив количество воды, которая возвращается в узел синтеза, утилизировать тепло конденсации и снизить энергетические затраты.

При синтезе карбамида целесообразно применять молярное соотношение  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$  до 4 (вместо 2 по стехиометрическому уравнению). Избыток аммиака приводит к повышению степени конверсии карбамата аммония и снижению коррозионного действия плава. Другие параметры процесса определяют исходя из технико-экономических показателей производства (давление 13–21 МПа, температура –433–473 К). При отмеченных условиях и времени синтеза 50–60 мин выход карбамида составляет 54–65%.

### 3.1. Технологическая схема производства карбамида

Исходные вещества – аммиак и оксид углерода (IV) из цеха производства аммиака после сжатия поступают в отделение синтеза цеха карбамида (рис. 3.4). Синтез карбамида осуществляется в контуре высокого давления при температуре 453–463 К, мольном соотношении  $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = (2,7–3,4) : 1$  и давления 13,3–14,2 МПа. Аппаратурное оформление узла: конденсатор высокого давления 9, колонна синтеза 7, стриппер 8 и скруббер 12.

Реакционная масса из колонны синтеза, содержащая не менее 30 мас. % карбамида, карбамат, свободный аммиак и воду, подается в вертикальную часть стриппера, в которой протекает реакция разложения карбамата аммония на карбамид, аммиак и  $\text{CO}_2$  и отгон последних углекислым газом с температурой 90–135°C. Газы, образующиеся при разложении карбамата, отводятся в конденсатор 9, а раствор карбамида – на ректификацию.

Инертные газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , не прореагировавшие, из колонны синтеза отводятся в скруббер 12, в котором поглощаются раствором углеаммонийных солей (УАС). Газовая фаза с сепарирующей части скруббера дросселируется и отводится в абсорбер 21, а раствор УАС через эжектор 10 поступает в конденсатор 9.

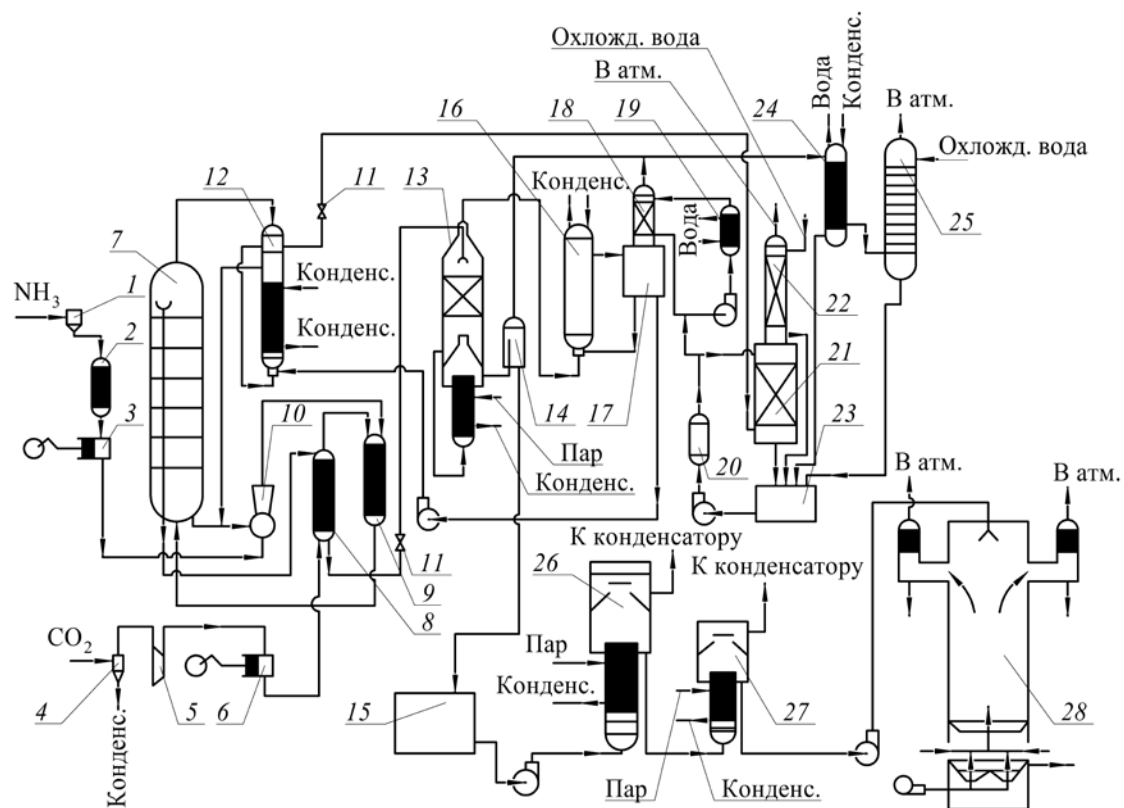


Рис. 3.4. Принципиальная схема производства карбамида по стриппинг-процессу:  
 1 – фильтр; 2 – подогреватель аммиака; 3 – плунжерный насос; 4 – сепаратор; 5 – турбокомпрессор;  
 6 – поршневой компрессор; 7 – колонна синтеза; 8 – стриппер; 9, 24 – конденсаторы; 10 – эжектор;  
 11 – дроссель; 12, 18 – скруббер; 13 – колонна ректификации; 14 – вакуум-испаритель; 15 – сборник карбамида;  
 16 – конденсатор низкого давления; 17 – сборник УАС; 19, 20 – холодильники; 21 – абсорбер; 22 – колонна абгаза;  
 23 – сборник аммиачной воды; 25 – абсорбционная колонна; 26 – выпарной аппарат 1-й ступени;  
 27 – выпарной аппарат 2-й ступени; 28 – грануляционная башня

Жидкая фаза, которая содержит карбамид и карбамат, из стриппера 8, дросселируется до давления 0,25–0,35 МПа и подается в колонну ректификации 13, состоящую из подогревателя, сепаратора и массообменного аппарата.

Газожидкостная смесь после слоя насадки массообменного аппарата уходит в подогреватель, в котором происходит окончательное разложение карбамата. Выделение образованных  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и паров воды осуществляется в сепараторе колонны ректификации и дополнительно – в вакуум-испарителе 14. Раствор карбамида с температурой 363–371 К и массовой долей карбамида не менее 64% отводится в сборник 15 и затем направляется на испарение.

Газовая фаза из ректификационной колонны поступает на конденсацию и улавливание  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , соответственно в конденсаторе 16 и скруббере 18, и далее в виде УАС возвращается в скруббер 12 отделения синтеза.

Процесс выпаривания раствора карбамида осуществляется в двеступени в выпарных аппаратах 26 и 27. На I степени выпаривания раствор выпаривается при температуре 398–403 К и давлении 25–45 кПа, на второй – при температуре 408–413 К и давлении 3,5 кПа. Плав с массовой долей карбамида 99,7% подается на грануляцию. С обогревательного напорного бака через фильтры он идет на статические грануляторы и разбрызгивается внутри ствола башни. За время полета с высоты 90–93 м к аппарату охлаждения с «кипящим слоем» капли плава карбамида застывают в гранулы, охлаждаются до температуры не более 323 К и системой конвейеров подаются на склад.

### 3.2. Расчет материального баланса

Входные данные:

1. Производительность установки $P$ (в расчете на 100%-ный карбамид); т/г .....	450 000,00
2. Состав жидкого аммиака, % об.:	
аммиак .....	99,85
вода .....	0,15
3. Состав газа, % об.:	
$\text{CO}_2$ .....	96,50



O <sub>2</sub> .....	0,45
азот-водородная смесь, % об.....	3,05
4. Содержание аммиака в растворе УАС, мас. %.....	31,00
5. Давление в колонне синтеза, МПа.....	14,60
6. Температура, К.....	458,00
7. Мольное соотношение компонентов, подаваемых в колонну синтеза NH <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O (z : n : r).....	3,1 : 1 : 0,5
8. Степень превращения карбамата аммония в карбамид в колонне синтеза (τ = 45 мин), доли ед.....	0,56
9. Расход карбамида:	0,050
при дистилляции, доли ед.....	0,010
выпаривании, доли ед.....	0,005
(в т. ч. необратимые), доли ед.....	0,010
кристаллизации (необратимые), доли ед.....	

Расчет часовой производительности при 330 рабочих днях в году, кг/ч,

$$G = \frac{P \cdot 1000}{330 \cdot 24} = \frac{450\,000 \cdot 1000}{330 \cdot 24} = 56\,818.$$

Стехиометрический выход NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> на 1 т готового продукта согласно реакции (3.1) составляет, кг,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3) \cdot 1000 \cdot 1,07}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})} = \frac{2 \cdot 17 \cdot 1000 \cdot 1,07}{60} = 606,4;$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot 1000 \cdot 1,07}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})} = \frac{44 \cdot 1000 \cdot 1,07}{60} = 784,5,$$

где 1,07 – коэффициент, учитывающий потери карбамида.

Практический выход реагентов в цикле с учетом их мольного соотношения и степени превращения карбамата в карбамид составляет, кг,

$$m(\text{NH}_3) = 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{NH}_3) \cdot z}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} =$$

$$= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{2 \cdot 17 \cdot 3,1}{60 \cdot 0,56} = 1678,24;$$

$$m(\text{CO}_2) = 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot n}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} =$$

$$= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{44 \cdot 1}{60 \cdot 0,56} = 1401,19;$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot r}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} =$$

$$= 1000 \cdot 1,07 \cdot \frac{18 \cdot 0,45}{60 \cdot 0,56} = 257,95.$$

Масса  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , возвращающихся в цикл с раствором углеаммонийных солей (УАС), определяется следующим образом.

Обозначим массовые доли (в %)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в углеаммонийных солях соответственно  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Согласно практическим данным  $\alpha = 31\%$ . Зная, что  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ , то  $\gamma = 0,69 - \beta$ .

Тогда состав раствора УАС можно представить следующим образом:

$$m'(\text{CO}_2) = 1070 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot (1 - \eta)}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot \eta} + 1000 \cdot \frac{M(\text{CO}_2) \cdot \Pi}{M((\text{NH}_2)_2\text{CO})},$$

где  $\eta$  – степень превращения карбамата в карбамид, равная 0,56 доли ед.;

$\Pi$  – расход карбамида при дистилляции и испарении за исключением необратимых потерь:

$$\Pi = 0,05 + 0,01 - 0,005 = 0,055 \text{ дол. ед.}$$

$$m'(\text{CO}_2) = 1070 \cdot \frac{44 \cdot (1 - 0,56)}{60 \cdot 0,56} + 1000 \cdot \frac{44 \cdot 0,055}{60} = 656,85 \text{ кг/т;}$$

$$m'(\text{NH}_3) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta};$$

$$m'(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta}.$$

Масса свежего и возвратного аммиака без учета того, что возвращается с УАС

$$A_1 = m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3).$$

Масса воды, введенной со свежим и возвратным  $\text{NH}_3$ , вычисляется по следующему уравнению:

$$B_1 = (m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3)) \cdot \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = \left( m(\text{NH}_3) - m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta} \right) \times \\ \times \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = \left( 1678,2 - 656,85 \cdot \frac{31}{\beta} \right) \cdot \frac{0,0015}{1 - 0,0015} = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta},$$

где 0,0015 – содержание воды в аммиаке.

Кроме того, массу воды, введенной со свежим и возвратным аммиаком, можно определить из уравнения

$$B_1 = m(\text{H}_2\text{O}) - m'(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) - m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 257,9 - 656,9 \cdot \frac{\gamma}{\beta}.$$

Таким образом, можно записать:

$$2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta} = 257,9 - 656,9 \cdot \frac{0,69 - \beta}{\beta},$$

откуда  $\beta = 0,4968$  дол. ед., а  $\gamma = 0,69 - 0,4968 = 0,1932$  дол. ед.

Вычислим массы  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающие с раствором УАС, кг/т:

$$m'(\text{NH}_3) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\alpha}{\beta} = 656,85 \cdot \frac{0,31}{0,4968} = 409,87;$$

$$m'(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{CO}_2) \cdot \frac{\gamma}{\beta} = 656,85 \cdot \frac{0,1932}{0,4968} = 255,44.$$

Всего возвращается в цикл с раствором УАС, кг/т,

$$m(\text{УАС}) = m'(\text{NH}_3) + m'(\text{CO}_2) + m'(\text{H}_2\text{O}) = \\ = 409,87 + 656,85 + 255,44 = 1322,16.$$

Масса свежего и возвратного аммиака без учета аммиака возвращается с УАС, кг/т,

$$A_1 = m(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3) = 1678,2 - 409,87 = 1268,33.$$

Масса воды, введенная со свежим и возвратным аммиаком, кг/т,

$$B_1 = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{\beta} = 2,52 - 0,31 \cdot \frac{1}{0,4968} = 1,896.$$

### 3.3. Расчет материального баланса колонны синтеза

Общая масса компонентов, кг/т, поступающих в колонну синтеза:

$$m(\text{NH}_3) = 1678,24; m(\text{CO}_2) = 1401,19; m(\text{H}_2\text{O}) = 257,95.$$

Определим массу свежего оксида углерода (IV), кг/т:

$$m_{\text{св}}(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) - m'(\text{CO}_2) = 1401,19 - 656,9 = 744,29.$$

Объем других газов, введенных с оксидом углерода (IV) (объемная доля 3,5%),  $\text{нм}^3/\text{т}$ ,

$$V_{\text{др}} = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot \frac{V_{\text{м}}}{M(\text{CO}_2)} \cdot \frac{3,5}{100 - 3,5} = 744,29 \cdot \frac{22,4}{44} \cdot \frac{3,5}{100 - 3,5} = 13,74.$$

Масса других газов, введенных с  $\text{CO}_2$ , кг/т,

$$m_{\text{др}} = V_{\text{др}} \cdot 0,73 = 13,74 \cdot 0,73 = 10,03,$$

где 0,73 – масса 1  $\text{м}^3$  других газов,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Образуется карбамата аммония по реакции (3.2), кг/т,

$$m_{\text{к. а}} = m(\text{CO}_2) \cdot \frac{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)}{M(\text{CO}_2)} = 1401,19 \cdot \frac{78}{44} = 2483,93.$$

На образование карбамата аммония расходуется аммиака, кг/т,

$$G(\text{NH}_3) = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 2483,93 \cdot \frac{2 \cdot 17}{78} = 1082,74.$$

Остается непрореагировавшего аммиака, кг/т,

$$G'(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) - G(\text{NH}_3) = 1678,24 - 1082,74 = 595,5.$$

Образуется карбамида с карбамата аммония, кг/т,

$$G_{\text{к}} = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot \eta}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 2483,93 \cdot \frac{60 \cdot 0,56}{78} = 1070,00.$$

Масса непрореагировавшего карбамата аммония, кг/т,

$$G_{\text{к. а}} = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{100 \cdot (1 - 0,56)}{100} = 2483,93 \cdot \frac{100 \cdot (1 - 0,56)}{100} = 1092,93.$$

При превращении карбамата аммония в карбамид выделяется воды, кг/т,

$$G'(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{к. а}} \cdot \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot \eta}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = \\ = 2\,483,93 \cdot \frac{18 \cdot 0,56}{78} = 321,00.$$

Всего образуется воды в колонне синтеза, кг/т,

$$G(\text{H}_2\text{O}) = G'(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 321,00 + 257,90 = 578,90.$$

Масса  $\text{NH}_4\text{OH}$ , что образуется при взаимодействии воды с избыточным аммиаком, кг/т,

$$G(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{G(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{NH}_4\text{OH})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{578,9 \cdot 35}{18} = 1125,64.$$

На образование 1125,64 кг  $\text{NH}_4\text{OH}$  потрачено, кг/т,

$$G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = G(\text{NH}_4\text{OH}) - G(\text{H}_2\text{O}) = 1125,64 - 578,90 = 546,74.$$

Остается свободного аммиака в газовой фазе, кг/т,

$$G^{\text{св}}(\text{NH}_3) = G'(\text{NH}_3) - G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 595,50 - 546,74 = 48,76.$$

Сводный материальный баланс синтеза карбамида представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Материальный баланс колонны синтеза**

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Жидкий аммиак	1 270,226	72 171,70	37,95	1. Раствор карбамида	3347,36	190 190,30	100
В том числе:				В том числе:			
$\text{NH}_3$	1 268,33	72 063,97		карбамид	1 070,00	60 795,26	31,97
$\text{H}_2\text{O}$	1,896	107,73		карбам. ам.	1 092,93	62 098,10	32,65

2. Экспанзер- ный газ	754,32	42 858,95	22,54	NH <sub>4</sub> OH	1 125,64	63 956,61	33,62
В том числе:				своб. NH <sub>3</sub>	48,76	2 770,45	1,46
CO <sub>2</sub>	744,29	42 289,07		др. газы	10,03	569,88	0,30
др.	10,03	569,88					

Окончание табл. 3.2

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
3. Раствор УАС	1 322,16	75 122,48	39,51				
В том числе:				–	–	–	–
NH <sub>3</sub>	409,87	23 287,99					
CO <sub>2</sub>	656,85	37 320,90					
H <sub>2</sub> O	255,44	14 513,59					
<i>Итого</i>	3 346,706	190 153,13	100	<i>Итого</i>	3 347,36	190 190,30	100

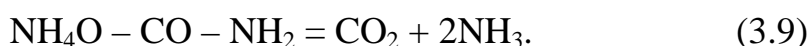
Как видно из табл. 3.2, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.4. Расчет материального баланса стриппер-аппарата

Входные данные:

1. Давление в стриппере, МПа	14
2. Степень отгонки избыточного NH <sub>3</sub> , %	90
3. Степень разложения карбамата аммония, %	90
4. Содержание водяного пара, выходящего из стриппера, %	2,5

Разлагается карбамат аммония по реакции, кг/т,



$$G_{\text{к. а}} = G'_{\text{к. а}} \cdot \varepsilon = 1092,93 \cdot 0,9 = 983,63,$$

где  $\varepsilon$  – степень разложения карбамата аммония, доли ед.;

$G'_{к.а}$  – масса непрореагировавшего карбамата аммония, выходящего из колонны синтеза, кг/т.

При разложении карбамата аммония выделяется, кг/т:

а) аммиака

$$m(\text{NH}_3) = G'_{к.а} \cdot \frac{2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 983,63 \cdot \frac{2 \cdot 17}{78} = 411,67;$$

б) оксида углерода (IV)

$$m(\text{CO}_2) = G'_{к.а} \cdot \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)} = 983,63 \cdot \frac{44}{78} = 554,87.$$

Остается карбамата аммония в жидкой фазе, кг/т,

$$G_{к.а}^{\text{ж}} = G'_{к.а} - G_{к.а} = 1092,93 - 983,63 = 109,3.$$

Отгоняется избыточного аммиака

$$G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = G'(\text{NH}_3) \cdot \varepsilon^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 595,5 \cdot 0,9 = 535,95,$$

где  $\varepsilon^{\text{изб}}(\text{NH}_3)$  – степень отгонки избыточного  $\text{NH}_3$ , доли ед.;

$G'(\text{NH}_3)$  – масса непрореагировавшего аммиака, кг/т.

Остается  $\text{NH}_3$  в жидкой фазе, кг/т,

$$G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) = G'(\text{NH}_3) - G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 595,5 - 535,95 = 59,55.$$

Всего отгоняется аммиака, кг/т,

$$G^{\text{отг}}(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) + G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) = 428,76 + 535,95 = 964,71.$$

Количество водяного пара, выходящего с газовой фазы, кг/т,

$$B = (m_{\text{др}} + m_{\text{CO}_2} + G^{\text{отг}}(\text{NH}_3)) \cdot \frac{2,5}{100 - 2,5} = (10,03 + 554,87 + 964,71) \cdot \frac{2,5}{100 - 2,5} = 39,22,$$

где  $m_{\text{др}}$  – масса других газов, кг/т;

2,5 – содержание водяного пара в газовой фазе, %;

$m_{\text{CO}_2}$  – масса  $\text{CO}_2$ , выделяющегося при разложении карбамата аммония, кг/т.

Остается воды в жидкой фазе, кг/т,

$$m^{\text{ж}}(\text{H}_2\text{O}) = G(\text{H}_2\text{O}) - B = 578,95 - 39,22 = 539,73,$$

где  $G(\text{H}_2\text{O})$  – масса воды в плаве, кг/т.

Поступает свежего оксида углерода (IV) – 744,29 кг/т.

Выходит из стриппер-аппарата оксида углерода (IV), кг/т,

$$m''(\text{CO}_2) = 744,29 + m(\text{CO}_2) = 744,29 + 554,87 = 1299,16.$$

Сводный материальный баланс стриппер-аппарата представлен в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Материальный баланс стриппер-аппарата**

Приход				Расход			
Компоненты	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Раствор карбамид	3 347,36	190 190,30	81,61	1. Плав карбамид	1 778,58	101 055,36	43,36
В том числе:				В том числе:			
карбамид	1 070,00	60 795,26		карбамид	1 070,00	60 795,26	
карб. ам.	1 092,93	62 098,1		карб. ам.	109,30	6 210,21	
NH <sub>4</sub> OH	1 125,64	63 956,61		изб. NH <sub>3</sub>	59,55	3 383,51	
своб. NH <sub>3</sub>	48,76	2 770,45		H <sub>2</sub> O	539,73	30 666,38	
др. газы	10,03	569,88		2. Газовая фаза	2 323,15	131 956,39	56,64
2. Экспансерный газ	754,32	42 858,95	18,39	В том числе:			
В том числе:				NH <sub>3</sub>	964,71	54 772,55	
CO <sub>2</sub>	744,29	42 289,07		CO <sub>2</sub>	1 299,16	73 815,67	
др.	10,03	569,88		пар H <sub>2</sub> O	39,22	2 228,40	
				др.	20,06	1 139,77	
<i>Итого</i>	4 101,68	233 049,25	100	<i>Итого</i>	4 101,73	233 011,75	100

Как видно из табл. 3.3, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

**3.5. Расчет материального баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции**

Входные данные:



1. Давление $P$ , МПа	0,3
2. Потери карбамида, % от массы готового продукта	5
3. Содержание водяного пара в газовой фазе, получаемого в ректификационной колонне $x$ , % от объема сухих газов	30

Состав плава, поступающего на ректификацию, принят в соответствии с материальным расчетом стриппер-аппарата. Для расчета принимается, что разложение карбамата аммония, отгонка  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  из плава будут полными.

Масса карбамида, разложившегося при дистилляции, кг/т,

$$G'_k = 1000 \cdot 0,05 = 50.$$

При этом по реакции, обратной (3.3), образуется карбамата аммония, кг/т,

$$G_{k.a} = \frac{G'_k \cdot M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2)}{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{50 \cdot 78}{60} = 65$$

и расходуется воды, кг/т,

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \frac{G'_k \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{50 \cdot 18}{60} = 15.$$

Общая масса карбамата аммония, что разлагается в колонне, кг/т,

$$G_{k.a}^{\text{сум}} = G_{k.a}^{\text{ж}} + G_{k.a} = 109,3 + 65 = 174,3,$$

где  $G_{k.a}^{\text{ж}}$  – масса карбамата аммония, что поступает в ректификационную колонну, кг/т;

$G_{k.a}$  – масса карбамата аммония, образующегося по реакции, обратной (3.3).

При разложении карбамата аммония по реакции (3.9) выделяется, кг/т,

$$m(\text{NH}_3) = \frac{G_{k.a}^{\text{сум}} \cdot 2 \cdot M(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{174,3 \cdot 2 \cdot 17}{78} = 75,98;$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{G_{k.a}^{\text{сум}} \cdot M(\text{CO}_2)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{174,3 \cdot 44}{78} = 98,32.$$

Общая масса аммиака, отгоняемая в колонне, кг/т,

$$G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) = G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) + m(\text{NH}_3) = \\ = 59,55 + 75,98 = 135,53,$$

где  $G^{\text{ж}}(\text{NH}_3)$  – масса аммиака, поступающего в колонну, кг/т;  
 $m(\text{NH}_3)$  – масса аммиака, выделяемого в колонне, кг/т.  
 Объем  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , отгоняемый из колонны, м<sup>3</sup>/т,

$$V(\text{NH}_3) = \frac{G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{м}} \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{M(\text{NH}_3) \cdot 273 \cdot P} = \\ = \frac{135,53 \cdot 22,4 \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{17 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 84,62; \\ V(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{м}} \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{M(\text{CO}_2) \cdot 273 \cdot P} = \\ = \frac{98,32 \cdot 22,4 \cdot (273 + 110) \cdot 101325}{44 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5} = 23,72,$$

где 101 325 – нормальное барометрическое давление, н/м<sup>2</sup>;  
 (273 + 110) – средняя температура отгоняемых газов, К.  
 Объем паров воды в газах, покидающих колонну, м<sup>3</sup>/т,

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(V(\text{NH}_3) + V(\text{CO}_2)) \cdot x}{1 - x} = \frac{(84,62 + 23,72) \cdot 0,3}{1 - 0,3} = 46,43$$

или при нормальных условиях, м<sup>3</sup>/т,

$$V^0(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 273 \cdot P}{(273 + 110) \cdot 101325} = \frac{46,43 \cdot 273 \cdot 3 \cdot 10^5}{(273 + 110) \cdot 101325} = 97,99,$$

что соответствует, кг/т,

$$G'(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V^0(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{м}}} = \frac{97,99 \cdot 18}{22,4} = 78,74.$$

Общая масса  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ , что отводится из колонны, кг/т:

$$G_{\text{общ}} = G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) + m(\text{NH}_3) + m(\text{CO}_2) = \\ = 59,55 + 75,98 + 98,32 = 233,85.$$

Масса воды, что остается в растворе карбамида, кг/т,

$$G_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = m^{\text{ж}}(\text{H}_2\text{O}) - (G'(\text{H}_2\text{O}) + G(\text{H}_2\text{O})) = \\ = 539,73 - (78,74 + 15) = 445,99.$$

Масса карбамида, выходящего из ректификационной колонны, кг/т,

$$G''_k = G_k + G'_k = 1070 - 50 = 1020.$$

Масса раствора карбамида, выходящего из ректификационной колонны, кг/т,

$$G_p = G''_k + G_k(\text{H}_2\text{O}) = 1020 + 445,99 = 1465,99.$$

Массовая доля карбамида в растворе, кг/т,

$$w = \frac{G''_k \cdot 100}{G_p} = \frac{1020 \cdot 100}{1465,99} = 69,58.$$

Сводный материальный баланс ректификационной колонны представлен в таб. 3.4.

Таблица 3.4

**Материальный баланс ректификационной колонны**

Компоненты	Приход			Расход			
	кг/т	кг/ч	%	Компоненты	кг/т	кг/ч	%
1. Плав кар- бамида	1 778,58	101 055,36	100	1. Раствор карбамида	1 465,99	83 294,62	82,42
В том числе:				В том числе:			
карбамид	1 070,00	60 795,26	60,16	карбамид	1 020	57 954,36	
карб. ам.	109,30	6 210,21	6,15	Н <sub>2</sub> О	445,99	25 340,26	
изб. NH <sub>3</sub>	59,55	3 383,51	3,35	2. Газы			
Н <sub>2</sub> О	539,73	30 666,38	30,34	дистилля- ции	312,59	17 760,74	17,58
				В том числе:	135,53	7 700,54	
				NH <sub>3</sub>	98,32	5 586,35	
				СО <sub>2</sub>	78,74	4 473,85	
				пар Н <sub>2</sub> О			
<i>Итого</i>	1 778,58	101 053,09	100	<i>Итого</i>	1778,58	101 055,36	100

Как видно из табл. 3.4, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

**3.6. Расчет теплового баланса колонны  
синтеза карбамида**

Входные данные:

1. Температура реагентов, что поступает в колонну, °С:	
жидкий аммиак	5,0
CO <sub>2</sub>	35,0
раствор УАС	167,0
2. Температура в колонне, °С	184,0
3. Критическая температура NH <sub>3</sub> , °С	132,4
4. Избыток NH <sub>3</sub> , %	125,0
5. Теплота образования карбамида из карбамата аммония при 184°С и избытке аммиака 125 %, Q <sub>к</sub> кДж/моль	19 030,0

Масса исходных реагентов и продуктов реакции принята согласно материальным расчетом.

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. С газообразным CO<sub>2</sub>:

$$Q_1 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) = 744,29 \cdot 67 = 49867,43,$$

где 67 – энтальпия CO<sub>2</sub> при 35°С и 20 МПа, кДж/кг.

2. С другими газами, поступающими с CO<sub>2</sub>:

$$Q_2 = m_{\text{др}} \cdot C \cdot t = 10,03 \cdot 1,026 \cdot 35 = 360,18,$$

где 1,026 – теплоемкость азота, кДж/(кг·К).

3. С жидким аммиаком:

$$Q_3 = A_1 \cdot i^{\text{ж}}(\text{NH}_3) = 1268,33 \cdot 23 = 29172,51,$$

где 23 – энтальпия жидкого аммиака при 5°С, кДж/кг.

4. Теплота реакции образования карбамата аммония

$$Q_4 = \frac{m_{\text{к.а}} \cdot (V - r)}{M(\text{NH}_2\text{COONH}_4)} = \frac{2483,93 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{78} = 4\,272\,993,07,$$

где V – теплота образования твердого карбамата аммония, кДж/моль;

r – теплота плавления карбамата аммония, кДж/моль.

5. Теплота реакции образования NH<sub>4</sub>OH:

$$\begin{aligned} Q_5 &= \frac{(G^{\text{изб}}(\text{NH}_3) - m'(\text{NH}_3)) \cdot (j(\text{NH}_3) - i(\text{NH}_3))}{M(\text{NH}_3)} = \\ &= \frac{(546,74 - 409,87) \cdot (29\,540 - 23\,680)}{18} = 47\,195,75, \end{aligned}$$

где  $j(\text{NH}_3)$  – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 1 кмоль воды, кДж/кмоль;

$i(\text{NH}_3)$  – разница стандартных энтальпий жидкого и газообразного аммиака, кДж/кмоль.

6. Физическая теплота раствора УАС при 167°C и 14 МПа:

$$Q(\text{NH}_3) = m'(\text{NH}_3) \cdot i(\text{NH}_3) = 409,87 \cdot 485 = 198\,786,95;$$

$$Q(\text{CO}_2) = m'(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) = 656,85 \cdot 232,2 = 152\,520,57;$$

$$Q(\text{H}_2\text{O}) = m'(\text{H}_2\text{O}) \cdot i(\text{H}_2\text{O}) = 255,44 \cdot 434,2 = 110\,912,05;$$

$$Q_6 = Q(\text{NH}_3) + Q(\text{CO}_2) + Q(\text{H}_2\text{O}) = \\ 198\,786,95 + 152\,520,57 + 110\,912,05 = 462\,219,57.$$

Суммарный приход тепла

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = 49\,867,43 + 360,18 + \\ + 29\,172,51 + 4\,272\,993,07 + 47\,195,75 + 462\,219,57 = 4\,861\,809,51.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/т.

1. На образование карбамида:

$$Q_1 = \frac{G_{\text{к}} \cdot Q_{\text{к}}}{M(\text{CO}(\text{NH}_2))} = \frac{1070 \cdot 19\,030}{60} = 339\,368,33.$$

2. На подогрев реагирующей части жидкого аммиака от 5°C до критической температуры 132,4°C при 14 МПа:

$$Q_2 = G(\text{NH}_3) \cdot (i^{132,4}(\text{NH}_3) - i^5(\text{NH}_3)) = \\ = 1082,74 \cdot (674 - 23) = 704\,862,44.$$

3. На подогрев газообразного CO<sub>2</sub> от 35 до 132,4°C:

$$Q_3 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot (i^{132,4}(\text{CO}_2) - i^{35}(\text{CO}_2)) = \\ = 744,34 \cdot (297,8 - 67) = 171\,793,67.$$

4. На выделение CO<sub>2</sub> из раствора аммонийных солей:

$$Q_4 = \frac{m'(\text{CO}_2) \cdot r(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{656,85 \cdot 24\,700}{44} = 368\,731,71,$$

где  $r(\text{CO}_2)$  – теплота растворения CO<sub>2</sub>, кДж/кмоль.

5. На подогрев CO<sub>2</sub> из раствора аммонийных солей от 100 до 132,4°C:

$$Q_5 = m'(\text{CO}_2) \cdot (i^{132,4}(\text{CO}_2) - i^{100}(\text{CO}_2)) = \\ = 656,85 \cdot (297,8 - 232,2) = 43\,089,36.$$

6. На подогрев части карбамата аммония, что превращается в карбамид от 132,4 до 184°C:

$$Q_6 = g_{\text{к. а}} \cdot C_{\text{к. а}} \cdot (t - t_1),$$

где  $g_{\text{к. а}}$  – разница между образованным и непрореагировавшим карбаматом аммония, кг/т;

$C_{\text{к. а}}$  – теплоемкость карбамата аммония, кДж/кг.

$$Q_6 = (2483,93 - 1092,93) \cdot 1,954 \cdot (184 - 132,4) = 140\,249,52.$$

7. Тепло, которое выносится плавом карбамида

$$Q_7 = G_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} \cdot t + G'_{\text{к. а}} \cdot C_{\text{к. а}} \cdot t + G'_{\text{NH}_3} \cdot i_{\text{NH}_3} + G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{пр}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot t = \\ = 1070 \cdot 2,243 \cdot 184 + 1092,93 \cdot 1,954 \cdot 184 + 595,5 \cdot 1292 + \\ + 578,9 \cdot 860,7 + 10,03 \cdot 1,047 \cdot 184 = 2\,104\,457,53.$$

8. Потери тепла в окружающую среду ( $Q_8$ ).

Суммарный расход тепла будет

$$Q_{\text{расх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 = \\ = 339\,368,33 + 704\,862,44 + 171\,793,67 + 368\,731,71 + 43\,089,36 + \\ + 140\,249,52 + 2\,104\,457,53 + Q_8 = 3\,872\,552,55 + Q_8.$$

Из теплового баланса найдем количество потерь.

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$$

$$4\,861\,809,51 = 3\,872\,552,55 + Q_8,$$

$$Q_8 = 989\,256,96.$$

Тепловой баланс колонны синтеза карбамида представлен в табл. 3.5.

Таблица 3.5

**Сводный тепловой баланс синтеза на 1 т карбамида**

Приход		Расход	
Статья	кДж/т	Статья	кДж/т
1. С $\text{CO}_2$	49 868,43	1. На образование кар-	339 368,33
2. С другими газами	360,18	бамида	

3. С жидким NH <sub>3</sub>	29 172,51	2. На подогревание аммиака	704 862,44
4. Теплота превращения карбамата аммония	4 272 993,07	3. На подогрев CO <sub>2</sub>	171 793,67
5. Теплота превращения гидроксида аммония	47 195,75	4. На выделение CO <sub>2</sub> из раствора УАС	368 731,71
6. С раствором УАС	462 219,57	5. На подогрев CO <sub>2</sub> из раствора	43 089,36
		6. На подогрев карбамата аммония	140 249,52
		7. С плавом карбамида	2 104 457,53
		8. Потеря в окружающую среду	989 256,96
<i>Итого</i>	4 861 809,51	<i>Итого</i>	4 861 809,52

Как видно из табл. 3.5, баланс рассчитан верно, так как погрешность найденных значений не превышает 1%.

### 3.7. Расчет теплового баланса стриппер-аппарата

Входные данные:

1. Температура плава, поступающего в стриппер, °С	184,00
2. Масса карбамата аммония, разложенного в стриппере, кг/т	983,63
3. Масса избыточного NH <sub>3</sub> , выделившегося в стриппере, кг/т	964,71
4. Температура плава, выходящего из стриппера, °С	160,00
5. Температура CO <sub>2</sub> , °С	100,00
6. Масса газовой фазы, что выходит из стриппера, кг/ч	2323,15

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. Тепло, вносимое плавом карбамида. По тепловым расчетам колонны синтеза

$$Q_1 = 2\,104\,457,53.$$

2. Тепло, поступающее с CO<sub>2</sub>

$$Q_2 = m_{\text{св}}(\text{CO}_2) \cdot i(\text{CO}_2) + m_{\text{др}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot t = \\ + 744,29 \cdot 232,2 + 10,03 \cdot 1,047 \cdot 100 = 173\,874,28.$$

3. Тепло, подводимое с греющим паром

$$Q_3 = X.$$

Суммарный приход тепла будет

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \\ = 2\,104\,457,53 + 173\,874,28 + X = 2\,278\,331,81 + X.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/т:

1. Количество тепла, отводимое с плавом карбамида:

$$Q_1 = G_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}} \cdot t + G_{\text{к.а}}^{\text{ж}} \cdot C_{\text{к.а}} \cdot t + G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{NH}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} = \\ = 1070 \cdot 2,243 \cdot 160 + 109,30 \cdot 1,954 \cdot 160 + \\ + 59,55 \cdot 1664,1 + 539,73 \cdot 763,2 = \\ = 384\,001,6 + 34\,171,55 + 99\,097,16 + 411\,921,94 = 929\,192,25.$$

2. Тепло, затрачиваемое на разложение карбамата аммония

$$Q_2 = \frac{G_{\text{к.а}} \cdot (r - q)}{M(\text{NH}_4\text{COONH}_2)} = \frac{983,63 \cdot (159\,320 - 25\,140)}{78} = 1\,692\,095,81,$$

где  $r$  – теплота образования карбамата аммония, кДж/моль;

$q$  – теплота плавления карбамата аммония, кДж/моль.

3. Тепло, затрачиваемое на выделение  $\text{NH}_3$  из  $\text{NH}_4\text{OH}$ , будет

$$Q_3 = \frac{G_{\text{NH}_3}^{\text{г}} \cdot j_{\text{NH}_3}^{\text{г}} - G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}} \cdot j_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}}{M(\text{NH}_3)} = \\ = \frac{546,74 \cdot 29\,540 - 59,55 \cdot 33\,330}{17} = 833\,288,12,$$

где  $G_{\text{NH}_3}^{\text{г}}$  – масса аммиака в  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которая входит в стриппер, кг/т;

$G_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}$  – масса аммиака, которая остается в жидкой фазе, кг/т;

$j_{\text{NH}_3}^{\text{г}}, j_{\text{NH}_3}^{\text{ж}}$  – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 1 кмоль воды, кДж/кмоль и интегральная теплота растворения 1 моль газообразного аммиака в 4,2 кмоль воды, кДж/кмоль.

4. Тепло, вносимое газами, отходящими в результате дистилляции при  $120^\circ\text{C}$

$$Q_4 = G_{\text{NH}_3}^{\text{отг}} \cdot i_{\text{NH}_3} + m_{\text{CO}_2}'' \cdot i_{\text{CO}_2} + B \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{др}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot t = \\ = 964,71 \cdot 1515 + 1299,16 \cdot 397 + 39,22 \cdot 2714 + 20,06 \cdot 1,047 \cdot 120 = \\ = 1\,461\,535,65 + 515\,766,52 + 106\,443,08 + 2520,34 = 2\,086\,265,59,$$

где  $i$  – энтальпии компонентов при их соответствующих парциальных давлениях, кДж/кг.



5. Примем потери тепла в окружающую среду равными

$$Q_5 = 100\,000,00.$$

Суммарный расход тепла будет

$$Q_{\text{расх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 929\,192,25 + 1\,692\,095,81 + \\ + 833\,288,12 + 2\,086\,265,59 + 100\,000,00 = 5\,640\,841,77.$$

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}.$$

$$2\,278\,331,81 + X = 5\,640\,841,77;$$

$$Q_3 = X = 3\,362\,509,96.$$

Тепловой баланс стриппер-аппарата представлен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Сводный тепловой баланс стриппер-аппарата  
на 1 т карбамида**

Приход		Расход	
Статья	кДж/т	Статья	кДж/т
1. С плавом карбамида	2 104 457,53	1. С плавом карбамида	929 192,25
2. С CO <sub>2</sub>	173 874,28	2. На разложение кар- бамата аммония	1 692 095,81
3. При конденсации па- ра, который греет	3 362 509,96	3. На отделение NH <sub>3</sub> от NH <sub>4</sub> OH	833 288,12
		4. С газами, которые отходят	2 086 265,59
		5. Потери тепла	100 000,00
<i>Итого</i>	5 640 841,77	<i>Итого</i>	5 640 841,77

Расход пара на стриппинг-процесс составляет, кг/т,

$$G = \frac{X}{1953} = \frac{3\,362\,509,96}{1953} = 1721,72,$$

где 1953 – теплота парообразования греющего пара при  $15 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, кДж/т.

### 3.8. Расчет теплового баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции

Входные данные:

1. Масса плава, поступающего на дистилляцию, кг/ч	101 053,09
2. Температура плава, °С	102,00
3. Масса выпариваемой воды, кг/ч	4473,85
4. Количество отходящих газов со второй ступени дистилляции, кг/ч	17 760,74
5. Масса разложившегося при дистилляции карбамида, кг/ч	2840,90

Рассчитаем приход тепла, кДж/т:

1. Тепло, вносимое плавом карбамида, составит

$$Q_1 = G_k \cdot C_k \cdot t + G_{к.а}^ж \cdot C_{к.а} \cdot t + G_{NH_3}^ж \cdot i_{NH_3} + m_{H_2O}^ж \cdot i_{H_2O} =$$
$$= 1070 \cdot 2,243 \cdot 102 + 109,30 \cdot 1,954 \cdot 102 + 59,55 \cdot 1664,1 + 539,73 \cdot 763,2 =$$
$$= 244 801,02 + 21 784,36 + 99 097,16 + 411 921,94 = 777 604,48.$$

2. Тепло, выделяющееся при разложении 2840,90 кг/ч карбамида:

$$Q_2 = \frac{G_{к.разлож} \cdot 14 500}{M(CO(NH_2)_2)} = \frac{2840,9 \cdot 14 500}{60} = 686 550,83,$$

где 14 500 – тепловой эффект реакции образования карбамида при 10%-ном избытке аммиака, кДж/кмоль.

Суммарный приход тепла будет

$$Q_{прих} = Q_1 + Q_2 = 777 604,48 \cdot 56,818 + 686 550,83 = 44 868 482,17.$$

Рассчитаем расход тепла, кДж/ч:

1. Тепло, затрачиваемое на разложение карбамата аммония:

$$Q_1 = \frac{G_{к.а}^{сум} \cdot 56,818 \cdot (159 320 - 25 140)}{M(NH_4COONH_2)} =$$
$$= \frac{174,3 \cdot 56,818 \cdot (159 320 - 25 140)}{78} = 17 036 348,46,$$

где 56,818 – коэффициент пересчета к часовой производительности;

159 320 – тепловой эффект реакции образования карбамата аммония, кДж/кмоль,

25 140 – теплота плавления карбамата аммония, кДж/кмоль.

2. Тепло, затрачиваемое на выделения избыточного аммиака:

$$Q_2 = \frac{G^{\text{ж}}(\text{NH}_3) \cdot 33\,330}{M(\text{NH}_3)} = \frac{3383,51 \cdot 33\,330}{17} = 6\,633\,669,9,$$

где 33 330 – интегральная теплота растворения 1 кмоль газообразного аммиака в 4,2 кмоль воды, кДж /кмоль.

3. Тепло, выносимое с плавом карбамида:

$$Q_3 = G''_k \cdot C_k \cdot t_k + G_k(\text{H}_2\text{O}) \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 57\,954,36 \cdot 1,347 \cdot 130 + 25\,340,26 \cdot 589,1 = 25\,076\,335,15.$$

4. Тепло, вносимое отходящими при дистилляции газами при 110°C, следующие:

$$Q_4 = G^{\text{сум}}(\text{NH}_3) \cdot i_{\text{NH}_3} + m(\text{CO}_2) \cdot i_{\text{CO}_2} + G'(\text{H}_2\text{O}) \cdot i_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 7700,54 \cdot 1527,5 + 5586,35 \cdot 388,3 + 4473,85 \cdot 2700 = 26\,088\,154,96.$$

5. Потери тепла в окружающую среду

$$Q_5 = 130\,000.$$

Суммарный расход тепла будет

$$Q_{\text{расх}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 17\,036\,348,46 + 6\,633\,669,9 +$$

$$+ 25\,076\,335,15 + 26\,088\,154,96 + 130\,000 = 74\,964\,508,47.$$

Из теплового баланса определим тепло, вносимое греющим паром, кг/ч:

$$Q_{\text{пара}} = Q_{\text{расх}} - Q_{\text{прих}} =$$

$$= 74\,964\,508,47 - 44\,868\,482,17 = 30\,096\,026,3.$$

Тепловой баланс ректификационной колонны второй ступени дистилляции представлен в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Сводный тепловой баланс ректификационной колонны второй ступени дистилляции**

Приход		Расход	
Статья	кДж/ч	Статья	кДж/ч
1. С плавом карбамида	44 181 931,34	1. С плавом карбамида	25 076 335,15
2. За счет разложения карбамида	686 550,83	2. На разложение карбамата аммония	17 036 348,46
3. С греющим паром	30 096 026,30	3. На выделение избыточного NH <sub>3</sub>	6 633 669,90

		4. С газами, которые отходят	26 088 154,96
		5. Потери тепла	130 000,00
<i>Итого</i>	74 964 508,47	<i>Итого</i>	74 964 508,47

Рассчитаем расход пара на ректификационную колонну, кг/ч:

$$G_{\text{пара}} = \frac{Q_{\text{пара}}}{1953} = \frac{30\,096\,026,3}{1953} = 15\,410,15.$$

### 3.9. Расчет основных параметров колонны синтеза карбамида

Принимаем, что производительность колонны синтеза карбамида (рис. 3.5) высотой 34 м равняется 1363,64 т/сут, либо 56 818 кг/ч. Согласно материальному балансу в колонну синтеза карбамида поступает, кг/ч: NH<sub>3</sub> – 72 063,97; CO<sub>2</sub> – 42 858,95. С раствором УАС поступает, кг/ч: NH<sub>3</sub> – 23 287,99; CO<sub>2</sub> – 37 320,90.

Плав  
карбамида

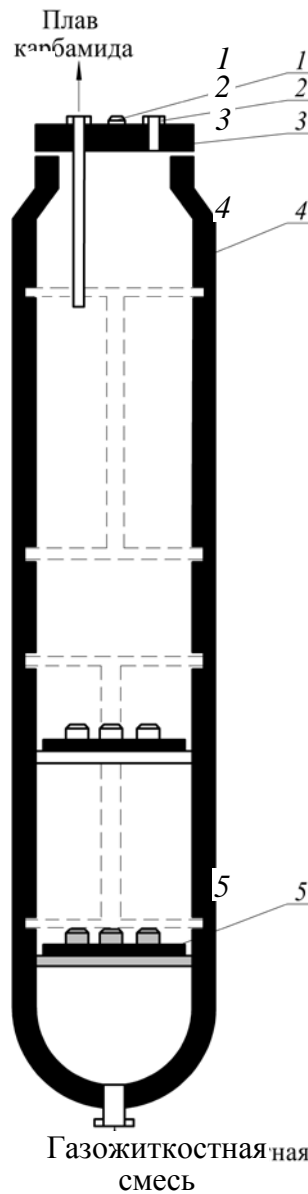


Рис. 3.5. Колонна синтеза карбамида:

1 – предохранительный клапан; 2 – отверстие для термопары;  
3 – верхняя крышка; 4 – корпус; 5 – решетка

Всего подается в колонну  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  – 175 531,81 кг/ч.

Из колонны выходит раствора – 190 190,30 кг/ч.

Объемная скорость этого плава (при плотности  $900 \text{ кг/м}^3$ ),  $\text{м}^3/\text{ч}$ ,

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{G_{\text{компл}}}{\rho_{\text{см}}} = \frac{175\,531,81}{900} = 191,37.$$

Если плава находится в колонне 45 мин, его объем в колонне составляет,  $\text{м}^3$ ,

$$V'_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \frac{45}{60} = 191,37 \cdot \frac{45}{60} = 143,53.$$

Газовый объем над плавом в колонне составляет 15%. Таким образом, на долю плава остается высоты,  $\text{м}^3$ ,

$$h = 34 \cdot 0,85 = 28,9.$$

Тогда сечение колонны составляет,  $\text{м}^2$ ,

$$S = \frac{V'_{\text{р-па}}}{h} = \frac{143,53}{28,9} = 4,97,$$

а диаметр колонны, м,

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 4,97}{3,14}} = 2,52.$$

В этих условиях удельная производительность колонны,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ,

$$\Pi = \frac{60}{44} \cdot \frac{G_{\text{комп}} \cdot \alpha(\text{CO}_2)}{(1 + \varphi) \cdot S \cdot L} = \frac{60}{44} \cdot \frac{175\,531,81 \cdot 0,56}{(1 + 1,2) \cdot 4,97 \cdot 34} = 360,57,$$

где  $G_{\text{комп}}$  – скорость подачи смеси  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в колонну,  $\text{кг}/\text{ч}$ ;  
 $\varphi$  – начальное массовое соотношение  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ;  
 $\alpha(\text{CO}_2)$  – степень превращения  $\text{CO}_2$  в карбамид, доли ед.;  
 $S$  – поперечное сечение колонны,  $\text{м}^2$ ;  
 $L$  – длина реакционного пути в колонне, м.

## ГЛАВА 4

# ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА И ВЫСШИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Метиловый спирт (метанол) – прозрачная жидкость со слабым запахом (температура кипения 46,7 °С, температура плавления - 97,8 °С; плотность 0,79 г/см<sup>3</sup>, теплота испарения 263 ккал/кг; критическая температура 240 °С). Метиловый спирт горюч. Температура воспламенения его паров в воздухе 535 °С; пределы взрываемости паров в воздухе 5,5 -36,5 объем %. Теплота растворения в воде при бесконечном разбавлении 64,4 ккал/кг. Метиловый спирт смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и многими другими жидкостями. Метиловый спирт является сильным нервным и сосудистым ядом кумулятивного действия; обладает также слабым наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация паров метилового спирта в воздухе производственных помещений 50 мг/м<sup>3</sup>. Долгое время метиловый спирт получали исключительно сухой перегонкой древесины. В настоящее время основным способом его получения является синтез из окиси углерода и водорода. Перспективным способом получения метилового спирта является неполное окисление метана и его гомологов. Основное количество метанола расходуется на получение формальдегида. Метанол применяется как сырье в производстве лаков, красителей, антифризов, антидетонационных смесей. С газообразным хлористым водородом метанол образует хлористый метил CH<sub>3</sub>Cl, аммиаком – метиламин CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>.

### Физико-химические основы синтеза метанола

Изучение равновесия реакции синтеза метанола представляет большой интерес для рационального проведения ее в производственных условиях. Константа равновесия реакции (4.1)



определяется уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2} \quad (4.2)$$

$P_{CH_3OH} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}$  – парциальные давления метанола, окиси углерода и водорода в равновесной смеси.

Это уравнение можно привести к виду, удобному для вычисления содержания метанола в равновесной газовой смеси:

$$Kp = \frac{(1+a)^2}{a^2 \cdot p^2} \cdot \frac{x}{(1-x-i)^3} \quad (4.3)$$

$\alpha$  - отношение содержания водорода к содержанию окиси углерода;

$P$ - общее давление газовой смеси, ат;

$x$  – содержание метанола в смеси, мол. доли;

$i$ - содержание инертных газов в смеси, мол.доли.

Из уравнения (4.3) видно, что с повышением содержания инертных газов содержание метанола уменьшается. Зависимость содержания метанола от соотношения  $H_2 : CO$  значительно сложнее; наибольшее содержание метанола получается при  $a = 2$ . Это иллюстрируют приведенные ниже данные о содержании метанола (в объемн. %) в равновесной смеси при 250 атм и 400 °С.

$H_2:CO$	$i=0$	$i=0,1$	$i=0,2$	$i=0,3$
1	8,15	6,2	4,5	3,13
2	9,3	7,1	5,2	3,6
3	8,9	6,8	5,0	3,5
4	8,3	6,3	4,5	3,2

Для расчета равновесного содержания метанола нужно знать величину  $Kp$ . В табл.4.1. приведены значения констант равновесия при разных температурах и давлениях и соответствующие им теоретически возможные мольные доли образующегося метилового спирта в реакционной смеси.

Таблица 4.1

**Значения констант равновесия при разных температурах и давлениях и соответствующие им теоретически возможные мольные доли образующегося метилового спирта в реакционной смеси**

Константа равновесия $Kp$	Температура, °С	Мольная доля $CH_3OH$		
		при 1 атм	при 100 атм	при 300 атм
0,34	200	$12 \cdot 10^{-2}$	0,95	0,98
0,0011	300	$5 \cdot 10^{-4}$	0,66	0,85



0,000018	400	$8 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,33
----------	-----	-------------------	------	------

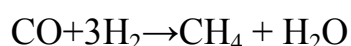
Как видно из табл.4.1 степень превращения смеси  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  в метанол (степень конверсии) увеличивается с повышением давления и уменьшается с повышением температуры. Для расчета  $K_p$  пользуются наиболее теоретически обоснованным уравнением Темкина М.И. и Чередниченко В.М., выражающим зависимость константы равновесия от температуры:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}} = \frac{3971}{T} - 7.492 \lg T + 0.177 \cdot 10^2 \cdot T - 0.311 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 9.218 \quad (4.4)$$

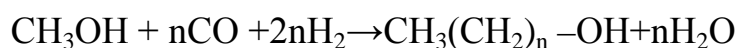
Это уравнение выведено для идеальных газов.

### Катализаторы синтеза метанола

В отсутствие катализаторов метиловый спирт практически не образуется, а применяемые в промышленности катализаторы этого процесса проявляют активность только при высоких температурах. Синтез метанола проводят при повышенной температуре. Применение высоких давлений позволяет увеличить степень конверсии исходной газовой смеси и одновременно уменьшить скорость протекания нежелательных побочных реакций:



диметиловый эфир



Высшие спирты

Катализатор синтеза метанола должен обладать избирательным (селективным) действием, т.е. направлять реакцию (4.1) в сторону образования  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Взаимодействие окиси углерода и водорода – один из немногих процессов, при котором катализатор определяет качественный состав продуктов реакции. В зависимости от состава катализатора можно получить метанол, высшие спирты, различные углеводороды. Сейчас синтез метанола проводится на цинкхромовом, цинкхроммедном и цинкалюмомедном ката-

лизаторах. Наибольшее распространение получил цинкхромовый катализатор.

Цинкхромовый катализатор - смесь хромата цинка  $ZnCrO_4$  с окисью цинка  $ZnO$ . Окись хрома в процессе приготовления катализатора превращается в хромат цинка, который является промотором и препятствует образованию кристаллической окиси цинка. Наиболее активный цинкхромовый катализатор получается при содержании от 11 до 36 вес. % окиси хрома.

Только теперь, благодаря тонкой очистке синтез газа стали применять более активные катализаторы на основе  $CuO \cdot Cr_2O_3$  и  $ZnO \cdot CuO \cdot Cr_2O_3$  с добавками промоторов, что позволило снизить температуру до 250-300 °С и давление до 5-10 МПа. Этот синтез при низком давлении сейчас повсеместно заменяет более старый процесс при высоком давлении, имея перед ним преимущество в экономии энергии на сжатие газа.

#### Кинетика процесса синтеза метанола

Различными авторами предложены уравнения скорости реакции синтеза метанола из водорода и окиси углерода. Удовлетворительное постоянство константы скорости (в пределах  $\pm 10\%$ ) дает уравнение В.М.Померанцева, выведенное исходя из предположения, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода на поверхности катализатора:

$$W = K_1 \cdot p_{H_2} \left( \frac{P_{CO}}{P_{CH_3OH}} \right)^{0.25} - K_2 \left( \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}} \right)^{0.25} \quad (4.5)$$

W-скорость реакции, кмоль/м<sup>3</sup> катализатора в час;

$K_1$ - константа скорости прямой реакции;

$K_2$ - константа скорости обратной реакции;

P – парциальное давление компонентов реакции, атм.

Уравнение скорости прямой реакции синтеза метанола без учета скорости обратной реакции практически можно преобразовать в уравнение:

$$W = K_1 \cdot p \left[ \frac{h_0 - 2y}{1 - 2y} \cdot \left( \frac{C_0 - y}{y} \right)^{0.25} \right] \quad (4.6)$$

P- общее давление газа, атм;

$h_0, C_0$  – начальное содержание в газе водорода и окиси углерода, мол.доли;

y – степень превращения CO в  $CH_3OH$ .

Практически синтез метанола ведут в условиях, удаленных от состояния равновесия (как и любой другой процесс), поэтому скорость обратной

реакции невелика. Для таких условий оптимальным температурным режимом является изотермический. Возможность поддержания оптимального температурного режима при синтезе метанола зависит от параметра теплоотвода тепла реакции.

Фактическая степень превращения исходной газовой смеси ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) в метанол за один проход ее через катализатор значительно меньше теоретически вычисленной и составляет - 4 %. Для увеличения степени превращения реагентов газовую смесь после выделения из нее метилового спирта возвращают в контактный аппарат.

Синтез метанола осуществляется по циркуляционной схеме. Реакция синтеза метанола экзотермична. Зависимость степени превращения окиси углерода в метанол и побочные продукты от температуры представлена на рис. 4.1.

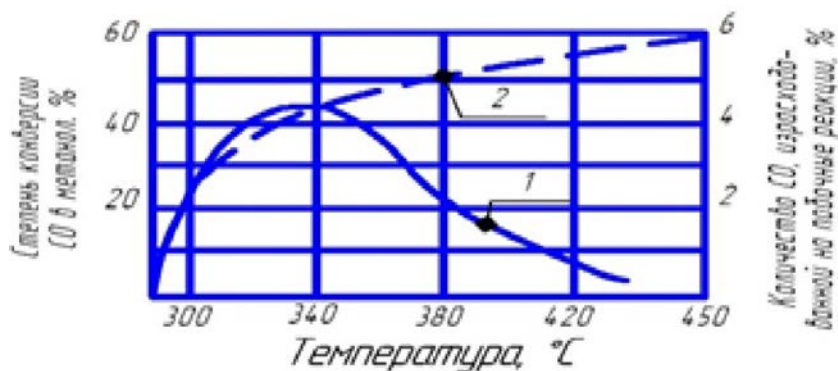


Рис.4.1. Зависимость степени конверсии  $\text{CO}$  от температуры при 200 ат:  
1 – превращение  $\text{CO}$  в метанол, 2 – превращение  $\text{CO}$  в побочные продукты.

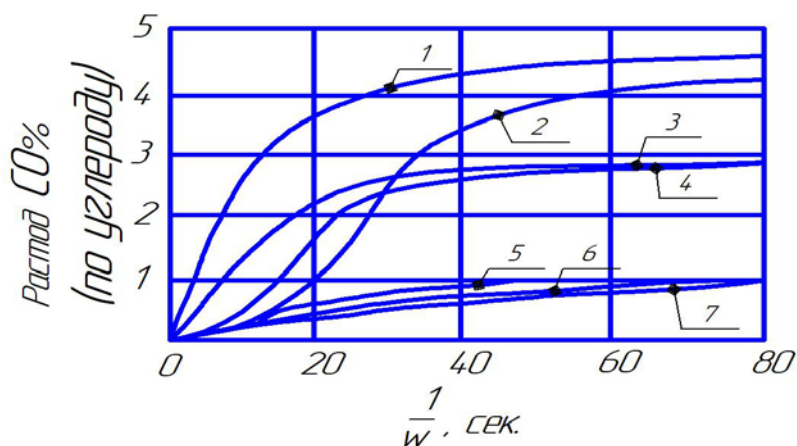


Рис.4.2. Зависимость степени конверсии  $\text{CO}$  в спирты, кислоты, альдегиды от величины, обратной объемной скорости  $w$ :  
1 – метанол, 2 – спирты  $\text{C}_5$  и выше, 3 – пропанол, 4 – бутанол, 5 – этанол, 6 –

кислоты, 7 – альдегиды

Оптимальная температура процесса синтеза метанола находится в пределах 380-400 °С. При более высокой температуре усиливаются побочные процессы, что приводит к загрязнению готового продукта. Особенно важным фактором является объемная скорость (рис. 4.2). Количественный же выход метанола с увеличением объемной скорости возрастает (табл.4.2).

Таблица 4.2

**Зависимость выхода  $\text{CH}_3\text{OH}$  на 1 л катализатора от объемной скорости**

Объемная скорость $\text{ч}^{-1}$	Время контактирования <i>сек</i>	Выход метанола, $\text{см}^3/(\text{л}\cdot\text{ч})$	Объемная скорость, $\text{ч}^{-1}$	Время контактирования, <i>сек</i>	Выход метанола $\text{см}^3/(\text{л}\cdot\text{ч})$
2400	150	70	18000	20	375
6000	60	10	24000	15	515
9000	40	27	36000	10	750

Таблица 4.3

**Давление  $p$  насыщенных паров метанола при различных температурах и содержание  $\text{CH}_3\text{OH}$  в охлажденном газе: (общее давление газа 250 ат)**

Температура, °С	$P$ , ммрт. ст.	Содержание $\text{CH}_3\text{OH}$ , объмн. %	Температура, °С	$P$ , ммрт. ст.	Содержание $\text{CH}_3\text{OH}$ , объмн. %
50	381,7	0,201	10	50,1	0,026
40	243,5	0,128	0	26,8	0,014
30	150,0	0,079	-10	13,5	0,007
20	88,7	0,047			

Повышение выхода метанола объясняется тем, что с увеличением объемной скорости степень превращения водяного газа ( $\text{CO}+2\text{H}_2$ ) в метанол уменьшается менее резко, поэтому с ростом объемной скорости производительность катализатора повышается.

Производительность  $\Pi$  колонны синтеза метанола (в кг/ч) можно определить по формуле

$$\Pi = 1,43 \cdot V \cdot W \cdot \alpha \quad (4.7)$$

где  $V$ - объем катализатора,  $\text{м}^3$ ;

W- объемная скорость, час<sup>-1</sup>;

$\alpha$  - содержание метанола в газе, доли единицы.

В начале работы колонны поддерживают объемную скорость в пределах 40000-45000 час<sup>-1</sup>, к концу работы колонны объемную скорость уменьшают до 15000-20000 час<sup>-1</sup> вследствие снижения активности катализатора. Однако работа при повышенных объемных скоростях связана с увеличением расхода электроэнергии и более быстрым износом оборудования, степень же протекания побочных реакций при этом уменьшается.

Большое значение имеет соотношение H<sub>2</sub> : CO в газовой смеси. При стехиометрическом соотношении (H<sub>2</sub> : CO = 2) получается загрязненный метанол. Введение избытка водорода позволяет уменьшить образование метана, чрезмерное снижение содержания окиси углерода (менее 12-15 %) приводит к значительному уменьшению выхода метанола (рис. 4.3).

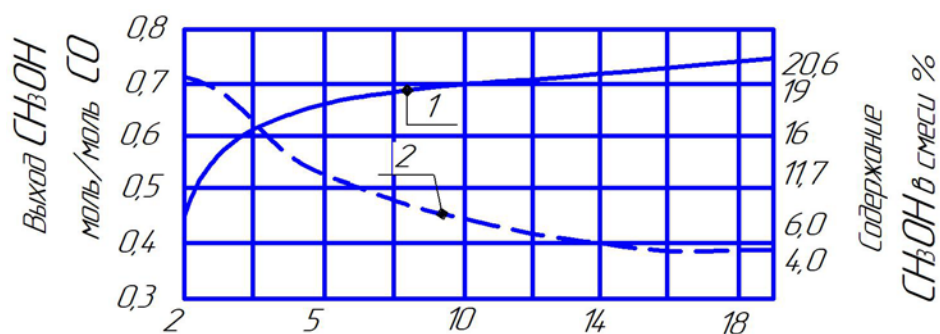


Рис.4.3. Зависимость степени конверсии CO в метанол и содержания CH<sub>3</sub>OH в газе от мольного отношения H<sub>2</sub>:CO:

1 – степень конверсии CO в метанол, 2 – содержание CH<sub>3</sub>OH в газе.

На рис. 4.3 видно, что даже при самом малом содержании окиси углерода в газе (H<sub>2</sub> : CO = 19) полностью перерабатывать её невозможно (в газе остаётся 1,4 % CO), поэтому требуется многократное пропускание газа через аппарат.

В практических условиях в циркуляционной смеси рекомендуется поддерживать соотношение H<sub>2</sub> : CO = 4 и выше (до 10). Метанол из газовой смеси выделяют конденсацией его. Конденсацию метанола из газовой смеси проводить легче, чем конденсацию аммиака. При температуре 15-25 °С давление паров CH<sub>3</sub>OH над жидкостью очень мало (табл. 16.3), поэтому для конденсации CH<sub>3</sub>OH достаточно охлаждения газа только водой; степень конденсации CH<sub>3</sub>OH составляет при этом 97-98 %.

Количество сконденсировавшегося метанола (м<sup>3</sup>) можно рассчитать по формуле:

$$V = V_1 \cdot \frac{(K_1 - K_4) \cdot 100}{K_1(100 - K_4)} \quad (4.8)$$

где  $V_1$ -количество метанола в циркуляционном газе,  $m^3$ ;

$K_1$ - содержание метанола на входе в холодильник, %.

$K_4$ - содержание метанола на выходе из холодильника, %.

При охлаждении конвертированного газа выделяется конденсат метанол сырца.

Примерный состав, %:

Метанол - 92-93; высшие спирты - 0,4-1,0; вода - 3,7-5,5; диметиловый эфир - 1,0-1,4;  $Fe(CO)_5$  - 0,07 -0,015.

Вместе с конденсатом из цикла отводится и часть растворенных в сырце  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $(CH_3)_2O$  (до 40-60  $m^3$  газов в  $1m^3$  жидкого метанола).

Растворимость газов в жидком метаноле при 300 атм и 25 °С показана на рис.4.4.

Часть газа необходимо выводить из цикла, чтобы избежать накопления примесей. При значительном накоплении метана и азота в газе снижается парциальное давление  $CO$  и  $H_2$  в газовой смеси.

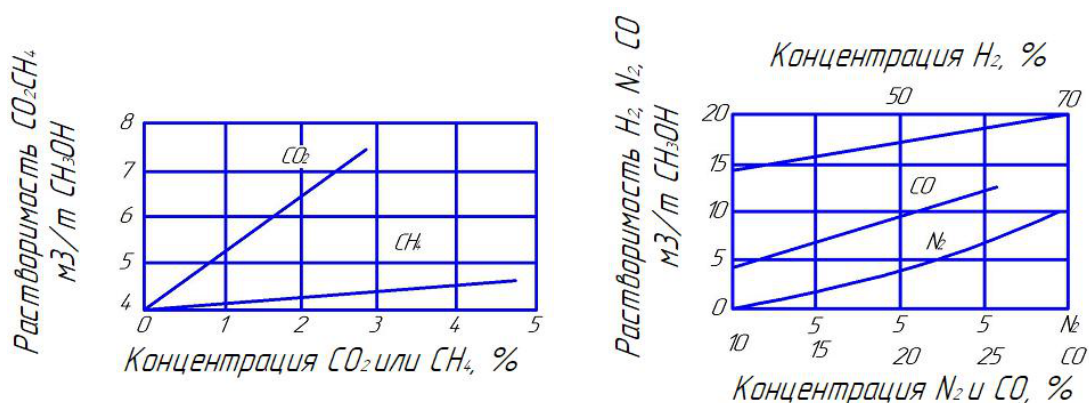


Рис.4.4. Растворимость газов в жидком метаноле при 300 атм и 25°С:

*а* – растворимость метана и двуокиси углерода, *б* – растворимость водорода, окиси углерода и азота.

#### Технологическая схема синтеза метанола

Производство метанола состоит из трёх отделений : конверсии природного газа для получения синтез - газа и очистки его от  $CO_2$  ; синтеза метанола ; ректификации метанола сырца.

Технологическая схема и оборудование несколько напоминает агрегат синтеза аммиака.

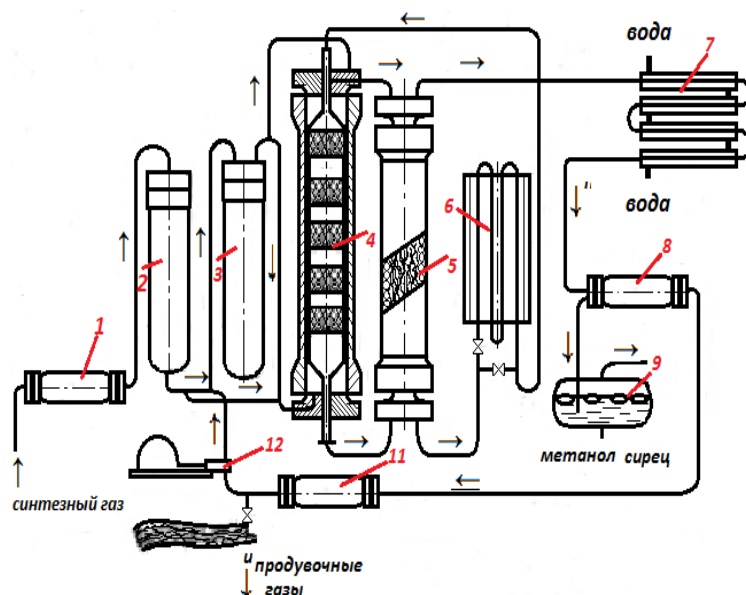


Рис.4.5. Схема синтеза метанола:

1, 8, 10 – сепараторы, 2, 3 – фильтры, 4 – колонна синтеза, 5 – теплообменник, 6 – электроподогреватели, 7 – холодильник конденсатор, 9 – сборник метанола-сырца, 11 – циркуляцион-ный компрессор.

Очищенный от  $\text{CO}_2$  синтез – газ дополнительно сжатый до 310- 340атм, поступает в отделение синтеза метанола (рис. 4.5). Сжатый свежий синтез-газ проходит сепаратор – влагоотделитель 1 и фильтр 2 для очистки от пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Фильтр заполнен гравием и активированным углем. Затем, очищенный газ поступает в фильтр 3, где очищается от масла и смешивается с циркуляционным газом, подаваемым циркуляционным компрессором 11. Тщательно очищенный свежий газ можно направлять непосредственно в колонну синтеза 4. Из фильтров часть газа проходит через байпасы в колонну синтеза под полки с катализатором, другая часть газа подаётся в колонну на обдув катализаторной коробки, где подогревается до  $60\text{-}80^\circ\text{C}$ . Обдув коробки необходим для понижения температуры корпуса колонны. Из колонны подогретый газ направляется в теплообменник 5, где температура газа повышается до  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ , затем проходит электроподогреватель 6, включаемый во время пуска агрегата и при резких нарушениях теплового режима синтеза, и направляется в колонну 4, где на цинкхромовом катализаторе при  $360\text{-}420^\circ\text{C}$  и  $280\text{-}300$  атм происходит синтез метанола. Из колонны газовая смесь, содержащая метанол, направляется в теплообменник 5, где нагревает холодный газ, подаваемый на синтез  $\text{CH}_3\text{OH}$  и поступает в холодильник конденсатор 7. Сконденсировавшийся здесь метанол отделяется от газа в сепараторе 8 и стекает в сборник метанола сырца 9, газ проходит сепаратор 10 и поступает во всасывающий патрубок циркуляционного компрессора 11. При накоплении в цикле более 4-6 % инертных

примесей ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ) часть циркуляционного газа отводится после сепаратора 10 в коллектор природного газа цеха конверсии. Большое сходство процессов синтеза метанола и синтеза аммиака явилось сходство структуры и аппаратного оформления технологических схем. При проведении синтеза метанола весьма важно обеспечить отвод тепла из катализаторной зоны для поддержания оптимальной температуры катализатора на таком уровне, чтобы ограничить протекание побочных реакций и предотвратить порчу катализатора. Широкое применение в процессе синтеза метанола нашли полочные колонны с холодными байпасами и колонны с вмонтированными в катализатор охлаждающими змеевиками, предназначенными для передачи тепла в котел-утилизатор. Схема движения газа в колонне синтеза метанола с полочной насадкой и холодным байпасом изображена на рис. 4.6 (а). Основное количество газа поступает по центральной трубе и последовательно проходит через все полки с катализатором. Для снижения его температуры под каждую полку по байпасной линии подается порция свежего или циркуляционного холодного газа, количество которого зависит от температуры на каждой полке.

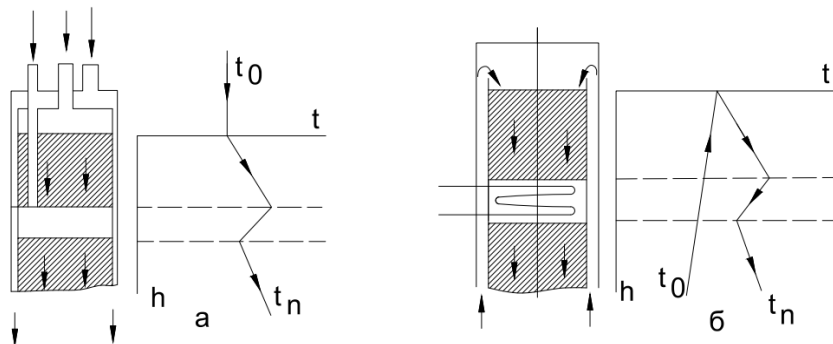


Рис.4.6. Схемы движения газа в колоннах синтеза метанола и графики распределения температур  $t$  по высоте  $h$  катализаторной коробки:

$a$  – в колонне с полочной насадкой и байпасом,  $b$  – в колонне с отводом тепла между слоями катализатора.

На рис. 4.6 (б) показана схема движения газа в колонне с охлаждающими змеевиками, вмонтированными между слоями катализатора для отвода тепла реакции. Как видно из графиков, расположенных рядом со схемами, распределение температур по высоте катализаторной коробки примерно одинаково в колоннах обоих типов. Для синтеза метанола применяют колонны и других конструкций: совмещенные с катализаторной коробкой, электроподогревателем и теплообменником в одном корпусе, колонны с катализаторной коробкой с прямоточными трубками или без них и др. Но



лучше всего зарекомендовали себя полочные колонны и колонны с вмонтированными змеевками, т.к. при синтезе метанола выделяется большое количество тепла и ввод холодного газа в нескольких местах в зону катализа дает возможность быстрее регулировать температуру катализатора. Выбор типа колонны синтеза метанола зависит от многих факторов, в основном от заданной производительности агрегата. При большой производительности выгоднее применять несомещенные колонны, поскольку в этом случае размеры колонны другого типа будут очень большими, колонну труднее будет изготовить и доставить на завод. В настоящее время на заводах работают агрегаты метанола производительностью 1000 т/сутки и более, проектируют ещё более мощные агрегаты.

Современные мощные агрегаты должны работать в течение многих месяцев без единой остановки и нарушений режима.

Полученный метанол сырец содержит (кроме  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) воду, диметиловый эфир и другие примеси, которые могут образовывать азеотропные смеси. Поэтому метанол сырец подвергают ректификации. Примерная схема ректификации метанола сырца приведена на рис. 4.7.

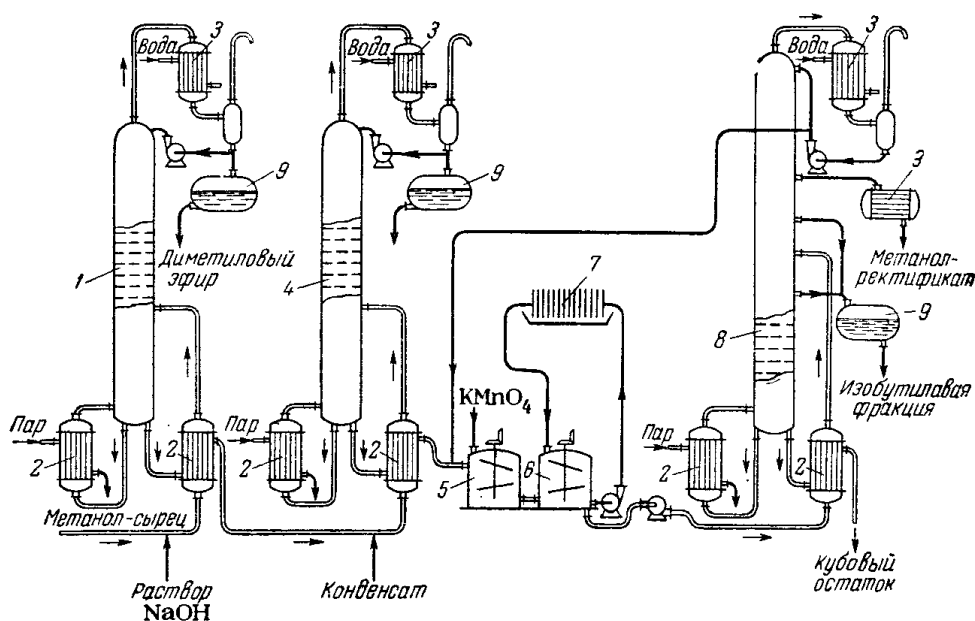


Рис.4.7. Схема ректификации метанола-сырца:

1 – колонна обезэфиривания, 2 – теплообменники, 3 – холодильники, 4 – колонна предварительной дистилляции, 5 – реактор, 6 – отстойник, 7 – фильтрпресс, 8 – колонна основной дистилляции, 9 – сборники.

Метанол сырец из промежуточного склада направляется в колонну 1 для отделения диметилового эфира. Перед колонной сырец подогревается в теплообменнике 2 и к нему добавляется 7 %-ный раствор  $\text{NaOH}$  (0,5 % от

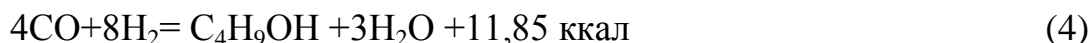
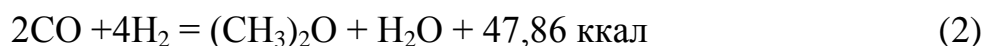
веса метанола). Диметиловый эфир отбирается из верхней части колонны обезэфирования 1 в сборник 9. Кубовый остаток из колонны 1 после охлаждения в теплообменнике 2 направляется на 40-ю тарелку колонны предварительной дистилляции 4. Перед этой колонной в метанол вводится паровой конденсат для разрушения азеотропных смесей, что благоприятствует отделению примесей от спирта. Сверху из колонны 4 отбирается фракция, являющаяся отходом производства. Метанол, собирающийся в кубе этой колонны, проходит теплообменник 2 и поступает на перманганатную очистку в реактор 5, снабженный мешалкой. Здесь метанол обрабатывается 0,5-0,7 %-ным раствором  $\text{KMnO}_4$ . При этом присутствующие в метаноле сырье альдегиды, вторичные спирты, непредельные и другие органические примеси окисляются, образуя кислоты, которые связываются в калийные соли и далее отводятся с марганцевым шламом. Из реактора 5 раствор передается в отстойник 6, также снабженный мешалкой. После отстаивания шлам отделяется на фильтрпрессе 7. после перманганатной очистки метанол подогретый в теплообменнике 2, поступает на 20-ю тарелку колонны основной дистилляции 8. Сверху колонны отбирается фракция, часть которой после конденсации  $\text{CH}_3\text{OH}$  направляется на орошение колонны, остальная часть передается на перманганатную очистку. С 7-ой и 27-ой тарелок колонны отводится фракция изобутилового масла. Метанол-ректификат отбирается с 68-ой тарелки. Кубовый остаток, пройдя теплообменник 2, разбавляется водой и сбрасывается в канализацию. Содержание  $\text{CH}_3\text{OH}$  в метаноле ректификате не менее 99,9 %. В настоящее время благодаря тонкой очистке синтез – газа стало возможным применение активных катализаторов на основе  $\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}\cdot\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  с добавками промоторов, что позволило снизить температуру до 250-300 °С и давление до 5-10 МПа. Этот синтез при низком давлении сейчас повсеместно заменяет более старый процесс при высоком давлении, имея перед ним преимущество в экономии энергии на сжатие газа.

***Расчёт материального баланса синтеза метанола  
( на 1 т метанола-сырца )***

Синтез метанола протекает по уравнению



В зависимости от катализатора, температуры контактирования, объёмной скорости возможно протекание других побочных реакций:



*Исходные данные.* Принимаем состав свежего газа:

$\text{CO}_2 - 1,5\%$ ;  $\text{CO} - 26\%$ ;  $\text{H}_2 - 68\%$ ;  $\text{CH}_4 - 1,93\%$ ;  $\text{N}_2 - 2,57\%$ .

Состав метанола-сырца по практическим данным принимаем следующий:

$\text{CH}_3\text{OH} - 891,5 \text{ кг}$ , или  $624 \text{ м}^3$

$(\text{CH}_3)_2\text{O} - 35,5 \text{ кг}$ , или  $17,3 \text{ м}^3$

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - 11,0 \text{ кг}$ , или  $3,33 \text{ м}^3$

$\text{H}_2\text{O} - 62,0 \text{ кг}$ , или  $76,87 \text{ м}^3$

Средний состав газа в водяном конденсаторе примем следующий:  $\text{CO}_2 - 0,8\%$ ;  $\text{CO} - 15,5\%$ ;  $\text{H}_2 - 69,5\%$ ;  $\text{CH}_4 - 7,0\%$ ;  $\text{N}_2 - 7,2\%$ .

Количество растворенных в метаноле газов:  $\text{CO}_2 - 5,08 \text{ м}^3$ ;  $\text{CO} - 7,5 \text{ м}^3$ ;  $\text{H}_2 - 19,75 \text{ м}^3$ ;  $\text{CH}_4 - 8,07 \text{ м}^3$ ;  $\text{N}_2 - 3,0 \text{ м}^3$ . Всего  $40,4 \text{ м}^3$  на 1 т метанола.

По практическим данным, количество  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  в растворенных газах составляет 6%, следовательно, общее количество газов, растворенных в жидком метаноле,  $\text{м}^3/\text{т}$

$$\frac{40,40 \cdot 100}{100 - 6} = 43,00$$

в том числе  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ :

$$43,00 - 40,40 = 2,6$$

Состав растворенных газов

Компоненты	$\text{м}^3$	% объемн.
$\text{CO}_2$	5,08	11,82
$\text{CO}$	7,5	17,44
$\text{H}_2$	19,75	45,95
$\text{CH}_4$	5,07	11,82
$\text{N}_2$	3,0	6,97
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	2,6	6,0

<i>Итого:</i>	43,0	100,0
---------------	------	-------

Содержание CO<sub>2</sub> в свежем газе, в количестве ~ 0,2%, не учитывается в целях упрощения расчета.

Принимаем следующий состав газа после сепаратора в объемных процентах: CO<sub>2</sub> – 0,8%; CO – 15,5%; H<sub>2</sub> – 69,4%; CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub> – 14,3%.

Компоненты	Газы, растворенные в жидком метаноле				Метанол-сырец		Общее количество, м <sup>3</sup>
	% объ-емн.	м <sup>3</sup>	Удельный вес, кг/м <sup>3</sup>	кг	%объемн.	м <sup>3</sup>	
CO <sub>2</sub>	11,82	5,08	1,96	9,97	-	-	-
CO	17,44	7,5	1,25	9,37	-	-	-
H <sub>2</sub>	45,95	19,75	0,0892	1,78	-	-	-
CH <sub>4</sub>	11,82	5,07	0,714	3,64	-	-	-
N <sub>2</sub>	6,97	3,0	1,25	3,75	-	-	-
CH <sub>3</sub> OH	-	-	-	-	86,46	624	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	6,0	2,6	2,05	5,33	2,6	7,3	19,9
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-	-	-	-	0,46	3,33	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	10,68	76,87	-
<i>Итого</i>	100,0	43,0	-	33,84	100,0	721,5	-

Введем обозначения:

$V$  – общий объем газа на 1 т метанола-сырца;

$N$  – количество азота, м<sup>3</sup>/т;

$n$  – содержание азота в объемн. %·10<sup>-2</sup>;

$K_u$  – количество CO<sub>2</sub> вступившего в реакцию, м<sup>3</sup>/т;

$K$  – количество CO<sub>2</sub>, м<sup>3</sup>/т;

$k$  – количество CO<sub>2</sub>, в объемн. %·10<sup>-2</sup>;

$M$  – количество образовавшегося метана, м<sup>3</sup>/т;

$m$  – содержание метана в объемн. %·10<sup>-2</sup>;

$H$  – количество водорода, м<sup>3</sup>/т;

$h$  – содержание водорода в объемн. %·10<sup>-2</sup>;

$C$  – количество CO, м<sup>3</sup>/т;

$c$  – содержание CO в объемн. %·10<sup>-2</sup>;

$L$  – количество метанола, м<sup>3</sup>/т;

$A$  – количество диметилэфира, м<sup>3</sup>/т;  
 $I$  – количество изобутанола, м<sup>3</sup>/т;  
 $W$  – количество образующейся воды, м<sup>3</sup>/т метанола-сырца

Буквы, стоящие внизу принятых обозначений, обозначают:

$p$  – продукт,  $k$  – циркуляционный газ,  $F$  – свежий газ,  $i$  – объемный % (N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)·10<sup>-2</sup> в циркуляционном газе.

Неизвестные, которые потребуется определить:

$V_F$  – объем свежего газа, м<sup>3</sup>/т метанола-сырца;  
 $V_k$  – объем продувочного газа, м<sup>3</sup>/т;  
 $M$  – количество образовавшегося метана, м<sup>3</sup>/т;  
 $K_u$  – количество CO<sub>2</sub> прореагировавшего по реакции (5), м<sup>3</sup>/т;  
 $n_k$  – количество N<sub>2</sub> в циркуляционном газе, % объемн.;  
 $m_k$  – количество метана в циркулирующем газе, % объемн.

### **Составление балансовых уравнений**

Углекислота, приходящая со свежим газом, расходуется при продувке, поглощается жидким метанолом и идет на реакцию по уравнению (5):

$$V_F K_F = V_k K_k + K_p + K_u \quad (4.9)$$

Количество метанола в свежем газе и образовавшегося по реакции (3) соответствует количеству метана в циркуляционном газе и в продукте:

$$V_F m_F + M = V_k m_k + M_p \quad (4.10)$$

Вода, попавшая в продукт, получается в колонне синтеза при образовании эфира, метана, изобутанола и при восстановлении углекислоты:

$$V_F m_F + M = V_k m_k + M_p \quad (4.11)$$

Вода, попавшая в продукт, получается в колонне синтеза при образовании эфира, метана, изобутанола и при восстановлении углекислоты:

$$W = A + M + 3I_k + K_u \quad (4.12)$$

Азот, пришедший со свежим газом, попадает в продукт и в циркуляционном газе:

$$W = A + M + 3I_k + K_u \quad (4.13)$$

Азот, пришедший со свежим газом, попадает в продукт и в циркуляционном газе:

$$V_F n_F = V_k n_k + M N_p \quad (4.14)$$

Окись углерода, содержащаяся в свежем газе и образовавшаяся из  $\text{CO}_2$  по реакции (5), находится в циркуляционном газе, в продувочных газах, выделяющихся при дросселировании жидкого метанола, в метаноле-сырце и расходуется по реакции (3):

$$V_F C_F + K_u = V_k C_k + C_p + L + 2A + M + 4I \quad (4.15)$$

Водород, приходящий со свежим газом, находится в газах, выделившихся при дросселировании продукта, в газах циркуляции и в метаноле-сырце:

$$V_F h_F = V_k h_k + h_p + 2L + 4A + 3M + 8I + K_u \quad (4.16)$$

Кроме того, должно быть известно процентное содержание  $\text{CO} + \text{H}_2$  в свежем газе. Тогда в приведенных шести уравнениях будет 8 неизвестных, а именно:

$$V_F, V_k, n_k, m_k, M, K_u, C_F, h_F$$

Для составления еще двух недостающих уравнений составляем балансы по инертному газу:

$$n_k + m_k = i \quad (4.17)$$

$$C_k + h_k + K_u = 1 - i \quad (4.18)$$

Решая все эти уравнения, находим искомые величины:

$$n_k = n_F \frac{(1 + 3i + K_k)B - (i - K_k)D}{(C_F + h_F + 4m_F + 4n_F)B - (n_F + m_F - K_F)D}; \quad (4.19)$$

$$m_k = i - n_k \quad (4.20)$$

$$V_k = \frac{D}{n_k \frac{C_F + h_F + 4m_F + 4n_F}{n_F} - (1 + 3i - K_k)}; \quad (4.21)$$

$$V_F = V_k \frac{n_k}{n_F} + \frac{N_p}{n_F}; \quad (4.22)$$

$$M = V_k m_k + M_p - V_F m_F; \quad (4.23)$$

$$K_u = W - (a + M + 3I); \quad (4.24)$$

$$C_F = \frac{C_k V_k - (K_u - C_p - L - 2A - M - 4I)}{V_F}; \quad (4.25)$$

$h_F$  определяется по разности, так как величина  $(C_F + h_F)$  является заданной.

В этих уравнениях вспомогательные величины D и B равны:

$$D = C_p + h_p + 3L + 6A + 12I + 4M_p - N_p \frac{C_F + h_F + 4m_F}{n_F}; \quad (4.26)$$

$$B = M_p + A + 3I + N_p \frac{K_F - m_F}{n_F} - K_p - W \quad (4.27)$$

### **Составление материального баланса**

Определение вспомогательных величин B и D:

$$B = 5,07 + 19,9 + 3,33 \cdot 3 + 3 \frac{0,0144 - 0,0196}{0,0234} - 5,08 - 76,87 = -47,66;$$

$$D = 7,5 + 19,75 + 3 \cdot 624 + 6 \cdot 19,9 + 12 \cdot 3,33 + 4 \cdot 5,07 - 3 \cdot \frac{0,262 + 0,6806 + 4 \cdot 0,0196}{0,0234} = 1947,2$$

Содержание азота в газе после сепаратора определяется по уравнению (4.18):

$$n_k = 0,0234 \cdot \frac{(1 + 3 \cdot 0,143 - 0,008) \cdot (-47,66) - (0,0143 - 0,008) \cdot 1947,2}{(0,262 + 0,686 + 4 \cdot 0,0196 + 4 \cdot 0,0234) \cdot (0,0234 + 0,0196 - 0,0144) \cdot 1947,2} = 0,0711$$

или 7,11%

Содержание метана в циркуляционном газе по уравнению (4.19)

$$m_k = i - n_k = 0,143 - 0,0711 = 0,0719 \text{ или } 7,19\%$$

Объем выводимых из системы газов,  $m^3$ , по уравнению (4.20)

$$V_k = \frac{1947,2}{0,0711 \cdot \frac{0,262 + 0,6806 \cdot 4 \cdot 0,0196 + 4 \cdot 0,0234}{0,0234} - (1 + 3 \cdot 0,143 - 0,008)} = 990$$

Объем свежего газа,  $m^3$ , по уравнению (4.21)

$$V_F = 990 \frac{0,0711}{0,0234} + \frac{3,0}{0,0234} = 3138,64$$

Количество образовавшегося метана, м<sup>3</sup>/т, по уравнению (4.22)

$$M = 990 \cdot 0,0719 + 5,07 - 3138,64 \cdot 0,0196 = 14,9$$

Количество вступившего в реакцию СО<sub>2</sub>, м<sup>3</sup>/т, по уравнению (4.23)

$$K_u = 76,87 - (19,9 + 14,9 + 3 \cdot 3,33) = 32,08$$

Содержание СО в свежем газе, по уравнению (4.24)

$$C_F = \frac{0,155 \cdot 990 - (32,08 - 7,5 - 624 - 2 \cdot 19,9 - 14,9 - 4 \cdot 3,33)}{3138,64} = 0,262, \text{ т. е } 26,2\%$$

### ***Определение объемов газа в различных точках цикла***

Объем газа после колонны синтеза определяется по процентному содержанию метанола, м<sup>3</sup>:

$$V_1 = \frac{V_{CH_3OH} \cdot 100}{\%CH_3OH} = \frac{624 \cdot 100}{3} = 20800$$

где  $V_{CH_3OH}$  – объем паров метанола, м<sup>3</sup>

3,0 – % метанола в газовой смеси на выходе из колонны синтеза.

В сепараторе отделяется жидкий метанол-сырец с растворенными в нем газами. Определим объем газа после сепаратора, м<sup>3</sup>:

$$V_2 = 20800 - 721,5 - 43 = 20035,5$$

где 721,5 – количество газов, соответствующих тонне метанола-сырца, м<sup>3</sup>

43,0 – количество газов, растворенных в жидком метаноле-сырце, м<sup>3</sup>

Перед циркуляционным насосом производится отдувка газов из системы. Количество газов, отдуваемых из системы, 990 м<sup>3</sup>.

Определим объем газа перед циркуляционным насосом, м<sup>3</sup>:

$$V_3 = V_2 - V_k = 20035,5 - 990 = 19045,5$$

Объем газа на входе в колонну синтеза, м<sup>3</sup>

$$V_4 = V_3 + V_F = 19045,5 + 3138,64 = 22184,14$$

### ***Определение состава газа в различных точках цикла***

Количество водорода, израсходованного в реакциях (1-5), м<sup>3</sup>:

$$V_{H_2\text{реакц}} = 2L + 4A + 3M + 8I + K_u$$



$$V_{H_2\text{реакц}} = 2 \cdot 624 + 4 \cdot 19,9 + 3 \cdot 14,9 + 8 \cdot 3,33 + 32,08 = 1431,02$$

Количество окиси углерода, израсходованной в реакциях (1-5), м<sup>3</sup>

$$V_{CO\text{реакц}} = 2A + M + L + 4I - K_u$$

$$V_{CO\text{реакц}} = 2 \cdot 19,9 + 14,9 + 624 + 4 \cdot 3,33 - 32,08 = 660,04$$

Принимаем следующий состав свежего газа:

Компоненты	% объемн.	м <sup>3</sup>	Кг/моль
CO <sub>2</sub>	1,5	45,08	2,01
CO	26	820,94	36,6
H <sub>2</sub>	68	2137,95	95,2
CH <sub>4</sub>	1,93	61,37	2,74
N <sub>2</sub>	2,57	73,3	3,27
<i>Итого:</i>	100,0	3138,64	139,82

Состав газа после сепаратора:

Компоненты	% объемн.	м <sup>3</sup>	Кг/мол
CO <sub>2</sub>	0,8	160,3	7,13
CO	15,5	3105,0	138,5
H <sub>2</sub>	69,4	13905,2	621,5
CH <sub>4</sub>	7,19	1440	64,2
N <sub>2</sub>	7,11	1425	63,6
<i>Итого:</i>	100,0	20035,5	894,93

Состав продувочного газа:

Компоненты	% объемн.	м <sup>3</sup>	Кг/мол
CO <sub>2</sub>	0,8	7,92	0,354
CO	15,5	153,4	6,87
H <sub>2</sub>	69,4	687,18	30,65
CH <sub>4</sub>	7,19	71,2	3,18
N <sub>2</sub>	7,11	70,3	3,14
<i>Итого:</i>	100,0	990,0	44,194

### Состав циркуляционного газа

Компоненты	% объемн.	Газ после сепаратора, м <sup>3</sup>	Продувочный газ, м <sup>3</sup>	Циркуляционный газ	
				м <sup>3</sup>	Кг/мол
CO <sub>2</sub>	0,8	160,3	7,92	152,38	6,776
CO	15,5	3105,0	153,4	2951,6	131,63
H <sub>2</sub>	69,4	13905,2	687,18	13218,02	590,85
CH <sub>4</sub>	7,19	1440,0	71,2	1368,8	61,02
N <sub>2</sub>	7,11	1425,0	70,3	1354,7	60,46
ИТОГО:	100	20035,5	990,0	19045,5	850,736

### Состав и объем газа перед колонной синтеза

Компоненты	Циркуляционный газ, м <sup>3</sup>	Свежий газ, м <sup>3</sup>	Газ перед колонной синтеза		% объемные	Количество газа перед колонной, кг	% весовые
			м <sup>3</sup>	Кг/мол			
CO <sub>2</sub>	152,38	45,08	197,46	8,786	0,89	387	4,16
CO	2951,6	820,94	3772,54	168,23	17,0	4713	50,75
H <sub>2</sub>	13218,02	2137,95	15355,97	686,05	69,24	1372	14,84
CH <sub>4</sub>	1368,8	61,37	1430,17	63,76	6,44	1021	11,0
N <sub>2</sub>	1354,7	73,3	1428,0	63,73	6,4	1785	19,25
<i>Итого</i>	19045,5	3138,64	22184,14	990,556	100,0	9278	100,0

Определим состав и объем газа после колонны.

Как было определено выше, количество CO<sub>2</sub>, вступившей в реакцию, равно 32,08 м<sup>3</sup>.

Количество CO<sub>2</sub> на выходе из колонны синтеза составит, м<sup>3</sup>

$$V_{CO_2} = 197,46 - 32,08 = 165,38$$

Количество окиси углерода, израсходованной на все реакции, равно 660,04 м<sup>3</sup>.

Содержание окиси углерода в газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>

$$3772,54 - 660,04 = 3112,5$$

Расход водорода на все реакции равен 1431,02 м<sup>3</sup>.

Количество водорода в газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>

$$15355,97 - 1431,02 = 13924,95$$

Количество образовавшегося по реакции (3) метана составляет 14,9 м<sup>3</sup>.

Количество метана в газовой смеси на выходе из колонны синтеза, м<sup>3</sup>

$$1430,17 + 14,9 = 1445,07$$

Количество и состав газовой смеси на выходе из колонны синтеза

Компоненты	% объемн.	Количество газа			% весовые
		м <sup>3</sup>	кг/мол	кг	
CO <sub>2</sub>	0,79	165,38	7,356	324	3,5
CO	14,95	3112,5	138,83	3887	41,9
H <sub>2</sub>	66,97	13924,95	622,39	1244	13,4
CH <sub>4</sub>	6,94	1445,07	64,42	1030,7	11,1
N <sub>2</sub>	6,87	1428,0	63,73	1785	19,25
CH <sub>3</sub> OH	3,0	624,0	27,85	891,5	9,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0,064	19,9	0,93	42,8	0,46
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,016	3,33	0,15	11,0	0,12
H <sub>2</sub> O	0,37	76,87	3,44	62,0	0,67
<i>Итого:</i>	100,0	20800,0	929,096	9278	100,0

Производительность колонны синтеза метанола, кг/час метанол – сырца:

$$\frac{3 \cdot 40000}{22184,14} \cdot 1000 = 5410$$

где 22184,14 – объем газа на входе в колонну синтеза на 1 т метанола-сырца, м<sup>3</sup>;

3 – объем катализатора в колонне синтеза, м<sup>3</sup>;

40000 – объемная скорость газа на входе в колонну, час<sup>-1</sup>.

#### 4.2. Тепловой баланс колонны синтеза

## метанола и теплообменника

Процесс синтеза метанола протекает автотермично.

Рекуперация тепла прореагировавшей газовой смеси осуществляется в выносном теплообменнике. Температура процесса регулируется вводом к горячей газовой смеси холодного байпасного газа непосредственно в самой колонне.

Для определения температуры газа на выходе из теплообменника решаем совместный тепловой баланс для колонны синтеза и теплообменника, рассматривая их как один аппарат совмещенной конструкции.

Уравнение теплового баланса:

$$V_1 I_1 = V_6 I_2 + Q_{\text{потерь}}$$

где  $V_1$  и  $V_6$  – объемы газа до и после синтеза, м<sup>3</sup>/час;

$I_1$  и  $I_2$  – теплосодержание газа до синтеза и на выходе из теплообменника, ккал/м<sup>3</sup>;

$Q_{\text{потерь}}$  – потери тепла в окружающую среду, ккал/час.

По теплосодержанию газовой смеси с различными концентрациями метанола-сырца находим  $I_1$  при 35° – 9,0 ккал/м<sup>3</sup>.

По практическим данным для систем с выносным теплообменником принимаем  $Q_{\text{потерь}}=7800$  ккал/т метанола-сырца.

Из уравнения теплового баланса определяем теплосодержание газовой смеси на выходе из теплообменника, ккал/м<sup>3</sup>:

$$I_2 = \frac{9 \cdot 120000 - 7800 \cdot 5,41}{112507} = 9,23$$

Температуру газа на выходе из теплообменника определяем при  $I_2=9,23$  ккал/м<sup>3</sup> и  $g_6=0.0481$  кг/м<sup>3</sup> по рис. 4.8:  $t_2=130^\circ\text{C}$ .

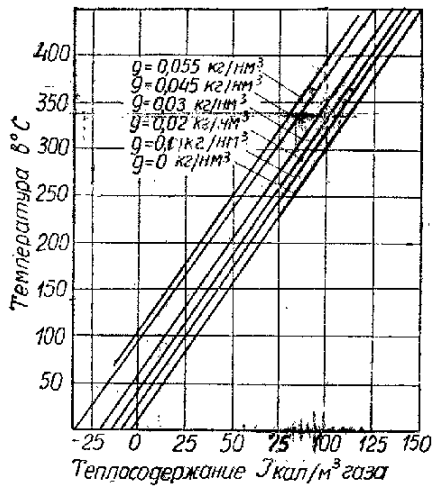


Рис. 4.8 Теплосодержание газовой смеси с различными концентрациями метанола-сырца  $g$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$  газа при  $P=300$  атм.

Уравнение теплового баланса колонны синтеза:

$$(120000 - V_6)I_{\text{вх}} + V_6I_6 = 112507 \cdot I_{\text{вых}} + Q_{\text{потерь}}$$

где  $V_6$  – количество байпасного газа,  $\text{м}^3/\text{час}$ ;

$I_{\text{вх}}$  – теплосодержание газа основного входа,  $\text{ккал}/\text{м}^3$ ;

$I_6$  – теплосодержание байпасного газа,  $\text{ккал}/\text{м}^3$ ;

$I_{\text{вых}}$  – теплосодержание газа на выходе из колонны синтеза,  $\text{ккал}/\text{м}^3$ ;

$Q_{\text{потерь}}$  – потери тепла в окружающую среду,  $\text{ккал}/\text{час}$ .

$I_{\text{вх}}=111 \text{ ккал}/\text{м}^3$ , при  $t_{\text{вх}}=335^\circ\text{C}$  и  $g_0=0,0 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;

$I_6=9 \text{ ккал}/\text{м}^3$ , при  $t_6=35^\circ\text{C}$  и  $g_0=0,0 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;

$I_{\text{вых}}=93 \text{ ккал}/\text{м}^3$ , при  $t_{\text{вых}}=365^\circ\text{C}$  и  $g_6=0,0481 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{7800}{2} \cdot 5,41 = 21100$$

Сводная таблица материального баланса на 1 т метанола-сырца

Компо- ненты	Газовая смесь после продувки		Свежий газ		Газовая смесь								Газы, рас- творенные в жидком метаноле		Газы, отду- ваемые из системы		Метанол-сырец		
					На входе в колонну		На выходе из колонны		После кон- денсатора		После сепа- ратора								
	м <sup>3</sup>	% об	м <sup>3</sup>	% ,объ.	м <sup>3</sup>	% ,об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	%.,об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% об.	м <sup>3</sup>	% обь	м <sup>3</sup>	кг	% , ВЕС
CO <sub>2</sub>	152,38	0,8	45,08	1,44	197,46	0,89	65,38	0,79	165,38	0,82	160,3	0,8	5,08	1,82	7,92	0,8	-	-	-
CO	2951,6	5,5	20,94	26,2	3772,54	17,0	112,5	14,95	3112,5	15,48	3105,0	15,5	7,5	17,44	153,4	5,5	-	-	-
H <sub>2</sub>	13218,02	69,4	137,95	68,06	15355,97	69,24	3924,95	66,97	13924,95	69,36	13905,2	69,4	19,75	45,95	687,18	69,4	-	-	-
CH <sub>4</sub>	1368,8	7,19	1,37	1,96	1430,17	6,44	445,07	6,94	1445,07	7,21	1440,0	7,19	5,07	11,82	71,2	7,19	-	-	-
N <sub>2</sub>	1354,7	7,11	3,3	2,34	1428,0	6,43	428,0	6,87	1428,0	7,12	1425,0	7,11	3,0	6,97	70,3	7,11	-	-	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	19,9	0,094	2,6	0,013	-	-	2,6	6,0	-	-	17,3	35,5	3,55
CH <sub>3</sub> OH	-	-	-	-	-	-	624,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	624	891	89,15
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	-	-	-	-	-	-	3,33	0,016	-	-	-	-	-	-	-	-	3,33	11,0	1,1
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	76,87	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-	76,8	62,0	6,2
Всего	19045,5	100,0	3138,6 4	100,0	22184,14	100,0	20800	100,0	20078,5	100,0	20035,5	100,0	43,0	100,0	990,0	100,0	721	1000	100,0
Всего на 1 агре- гатм <sup>3</sup> /час	103015		6985	-	20000		12507	-	08607	-	08375	-	32	-	360	-	900	5410	-

(Принимаем, что 50% всех потерь тепла приходится на конусинтеза).

Тогда

$$(120000 - V_6) \cdot 11 + V_6 \cdot 9 = 112507 \cdot 93 + 21000,$$

$$\text{откуда } V_6 = 27850 \text{ м}^3/\text{час}, \quad \text{или } \frac{27850}{12000} \cdot 100 = 23,2\%$$

Количество газа основного входа, м<sup>3</sup>/час

$$V_{\text{осн.вх.}} = 120000 - 27850 = 92150,$$

$$\text{т.е. } \frac{92150 \cdot 100}{120000} = 76,8\% \text{ от общего количества газа, подаваемого в колон-}$$

ну синтеза.

#### ***Определение количества газа, подаваемого на полки колонны***

Принимаем, что на каждой полке образуется одинаковое количество метанола-сырца, кг/м<sup>3</sup>

$$0,0481 : 6 = 0,00801$$

Таким образом, содержание метанола-сырца в газе после

$$1\text{-й полки} - g_1 = 0,00801 \text{ кг/м}^3$$

$$2\text{-й полки} - g_2 = 0,01602 \text{ кг/м}^3$$

$$3\text{-й полки} - g_3 = 0,02403 \text{ кг/м}^3$$

$$4\text{-й полки} - g_4 = 0,03204 \text{ кг/м}^3$$

$$5\text{-й полки} - g_5 = 0,04005 \text{ кг/м}^3$$

$$6\text{-й полки} - g_6 = 0,04810 \text{ кг/м}^3$$

Расчет производим на 1000 м<sup>3</sup> газа, поступающего по основному ходу.

Количество байпасного газа составит, м<sup>3</sup>

$$\frac{1000}{76,8} \cdot 100 - 1000 = 302$$

Общее количество газа, поступающего в колонну, м<sup>3</sup>

$$1000 + 302 = 1302$$

Считаем, что сокращение объема газа после каждой полки одинаково и равно, м<sup>3</sup>

$$\frac{1302(1 - 0,937)}{6} = 13,8$$

где  $0,937 = \frac{20800}{22814,14}$

Расчет 1-й полки

Количество газа на выходе из первой полки, м<sup>3</sup>

$$100 - 13,8 = 986,2$$

Уравнение теплового баланса первой полки:

$$1000 \cdot I_{335} = 986,2 I_{\text{вых1}} + Q_{\text{потерь}}$$

где  $I_{335}$  – теплосодержание поступающей газовой смеси, ккал/м<sup>3</sup>;

$I_{\text{вых1}}$  – теплосодержание газовой смеси на выходе из полки, ккал/м<sup>3</sup>;



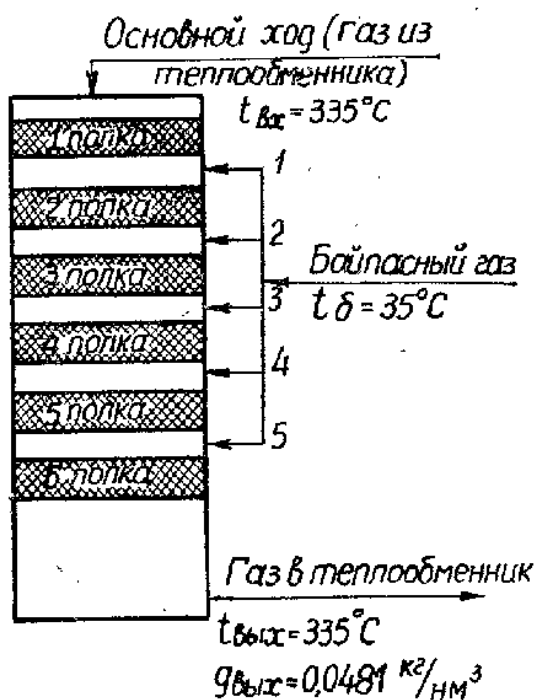


Рис.4.9. Схема байпасных вводов газов

Потери тепла на каждой полке, ккал

$$Q_{\text{потерь}} = \frac{7800 \cdot 1302}{22184,14 \cdot 2 \cdot 6} = 382$$

где 7800/2 – потери тепла в колонне синтеза на 1 т метанола-сырца, ккал;  
84,14 – количество газа на входе в колонну на 1 т метанола-сырца, м<sup>3</sup>;

$$1000 \cdot 111 = 986,2 I_{\text{вых1}} + 382$$

$$I_{\text{вых1}} = \frac{111000 - 382}{986,2} = 112,2 \text{ ккал/м}^3$$

Температура газа на выходе из 1-й полки  $t_{\text{вых1}} = 351^\circ\text{C}$ .

**Определение количества байпасного газа, добавляемого после 1-й полки** (рис.4.9). Уравнение смешения горячей прореагировавшей газовой смеси и холодного байпасного газа (температура газа после смешения принята  $335^\circ$ ):

$$986,2 \cdot I_{351} + I_{35} \cdot V_{61} = (986,2 + V_{61})I_{335}$$

где:  $I_{351}$  – теплосодержание газа при  $g_1=0,00801$  кг/м<sup>3</sup>, 112 ккал/м<sup>3</sup>;

$I_{335}$  – теплосодержание газа при  $g_1=0,00801$  кг/м<sup>3</sup>, 106,0 ккал/м<sup>3</sup>;

$I_{35}$  – теплосодержание байпасного газа при  $g_0=0,0$  кг/м<sup>3</sup>, 9 ккал/м<sup>3</sup>;

$V_{61}$  – количество байпасного газа, добавляемого после 1-й полки, м<sup>3</sup>.

$$986,2 \cdot 112,2 + 9V_{61} = (986,2 + V_{61}) \cdot 106; V_{61} = 63$$

Количество газа после смешения, м<sup>3</sup>

$$986,2 + 63,0 = 1049,2$$

Концентрация метанола-сырца в газе после смешения, кг/м<sup>3</sup>

$$C_1 = \frac{986,2 \cdot 0,00801}{1049,2} = 0,00753$$

*Расчет 2-й полки*

Уравнение теплового баланса 2-й полки:

$$1049,2 \cdot I_{335} = 1035,4I_{\text{вых}2} + Q_{\text{потерь}}$$

где  $I_{335}$  – теплосодержание газовой смеси, содержащей метанола-сырца 0,00753 кг/м<sup>3</sup>, 106,5 ккал/м<sup>3</sup>;

$I_{\text{вых}2}$  – теплосодержание газовой смеси на выходе из 2-й полки, ккал/м<sup>3</sup>

$$1049,2 \cdot 106,5 = 1035,4 \cdot I_{\text{вых}2} + 382; I_{\text{вых}2} = 107,5$$

Температура газа на выходе из 2-й полки  $t_{\text{вых}2}=352^\circ\text{C}$ .

Определение количества байпасного газа, добавляемого после 2-й полки.

Уравнение смешения горячего и холодного газов:

$$1035,4 \cdot I_{\text{ВЫХ}_{352}} + I_{35} \cdot V_{6_2} = (1035,4 + V_{6_2}) \cdot I_{335}$$

где  $I_{352}$  – теплосодержание газовой смеси при  $g_2=0,01602$  кг/м<sup>3</sup>, 107,5 ккал/м<sup>3</sup>;

$I_{335}$  – теплосодержание газовой смеси при  $g_2=0,01602$  кг/м<sup>3</sup>, 101,5 ккал/м<sup>3</sup>;

$V_{6_2}$  – количество байпасного газа (м<sup>3</sup>), добавляемого после 2-й полки, определяем из уравнения

$$1035,4 \cdot 107,5 + V_{6_2} \cdot 9 = (1035,4 + V_{6_2}) \cdot 101,5; V_{6_2} = 67,2$$

Количество газа после смешения, м<sup>3</sup>

$$1035,4 + 67,2 = 1102,6$$

Концентрация метанола-сырца в газе после смешения, кг/м<sup>3</sup>

$$C_2 = \frac{1035,4 \cdot 0,01602}{1102,6} = 0,01505$$

Аналогичным образом производятся расчеты 3-й, 4-й, 5-й и 6-й полок.

Температура газов, покидающих 3-ю полку, равна 351°, 4-ю полку 352°, 5-ю полку – 352°, 6-ю полку – 365°.

Соотношение между газом основного хода и газом, подаваемым по отдельным байпасам.

Подача газа в колонну синтеза	Количество газа, подаваемого в колонну синтеза	
	м <sup>3</sup>	% объемные
Основной ход	1000,0	76,8
Байпас 1	63,0	4,84
Байпас 2	67,2	5,16
Байпас 3	68,0	5,22
Байпас 4	78,3	6,02
Байпас 5	25,5	1,96

	1302,0	100,0
--	--------	-------

### ***Расчет теплообменника***

Температурный режим в теплообменнике:

$$35^\circ \xrightarrow{\text{Межтрубное пространство}} t_x$$

$$130^\circ \xleftarrow{\text{Трубное пространство 365}}$$

Уравнение теплового баланса теплообменника:

$$92150((I_x - I_{35}) + Q_{\text{потерь}}) = 112507(I_{365} - I_{130})$$

где  $I_x$  – теплосодержание газа на выходе из межтрубного пространства, ккал/м<sup>3</sup>;

$$92150(I_x - 9) + 21000 = 112507(93 - 9,23); I_x = 111$$

где  $92150=120000 \cdot 0,768$ ;  $21000$  – потери теплообменником в окружающее пространство, ккал/час.

Температура газа на выходе из межтрубного пространства теплообменника  $t_x=335^\circ$ , ( $\rho=0,0$  кг/м<sup>3</sup>).

Количество тепла, передаваемое в теплообменнике от горячего к холодному газу, составляет, ккал/час

$$Q = 112507(93 - 9,23) = 9420000$$

### ***Тепловой расчет конденсатора***

Охлаждение газа после колонны синтеза метанола проводится в конденсаторе (рис. 4.10). В начале газ охлаждается от  $130$  до  $70^\circ$  конденсатом, который нагревается от  $37^\circ$  до  $60^\circ$ , а затем газ охлаждается от  $70$  до  $25^\circ$  водой, которая нагревается от  $20$  до  $28^\circ$ .

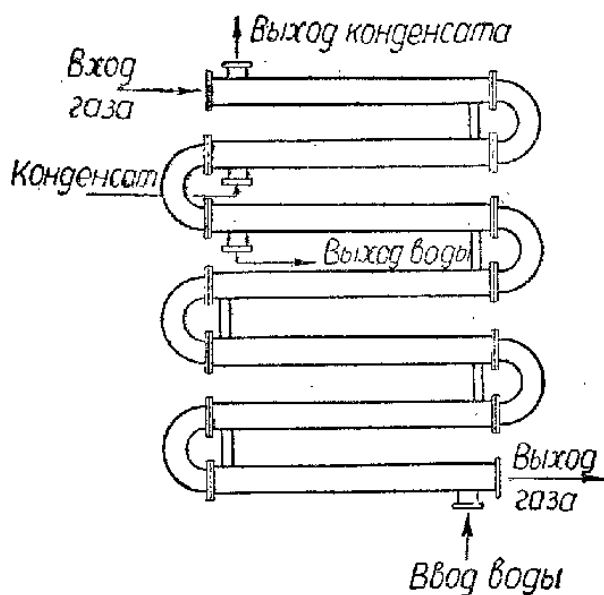


Рис.4.10. Схема конденсатора.

### **Приход тепла**

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{охл.}} + Q_{\text{конд.}}$$

где:  $Q_{\text{охл.}}$  – тепло охлаждения газовой смеси, ккал/час;

$Q_{\text{конд.}}$  – теплота конденсации метанола, ккал/час;

$$Q_{\text{охл.}} = 112507(I_{130} - I_{25}) = 112507(9,23 - (-26,5)) = 4020000$$

$$Q_{\text{конд.}} = 3900 \cdot 460 = 1795000$$

$$Q_{\text{общ}} = 4020000 + 1795000 = 5815000$$

### **Тепловая нагрузка 1-й зоны**

Температуру начала конденсации метанола-сырца из газовой смеси определяем по рис. 4.8 в зависимости от содержания паров метанола в сжатой газовой смеси при 300 атм.

Объемная доля метанола-сырца в газе

$$\frac{5410}{1,43 \cdot 112507} = 0,0336$$

где 1,43 – удельный вес метанола-сырца, кг/м<sup>3</sup>;

Объемной доле метанола-сырца 0,0336 соответствует температура начала конденсации 128°. Следовательно, сразу же при входе в водяной конденсатор из газовой смеси начинает конденсироваться метанол-сырец. Объемная доля метанола-сырца при температуре 70° и 300 атм. равна 0,008. Доля сконденсировавшегося метанола-сырца в 1-м вводе составляет

$$\frac{0,0336 - 0,008}{0,0336} 100 = 76,2\%$$

Тепловая нагрузка 1-й зоны, ккал/час

$$Q_1 = 112507(9,23 - (-12)) + 3900 \cdot 0,762 \cdot 460 = 3760000$$

где  $I_{70}$  – теплосодержание газовой смеси при 70° и  $g=0,0481$  кг/м<sup>3</sup> – 12 ккал/м<sup>3</sup>.

Тепловая нагрузка 2-й зоны, ккал/час

$$Q_2 = 5815000 - 3760000 = 2055000$$

**Расход** конденсата на охлаждение газа в 1-й зоне, м<sup>3</sup>/час

$$W = \frac{3760000}{1000(60 - 37)} = 163,5$$

**Расход** во 2-й зоне, м<sup>3</sup>/час

$$W = \frac{2055000}{1000(28 - 20)} = 257$$

Общая поверхность конденсатора равна 460 м<sup>2</sup> при диаметре труб 83x15 мм при 12 параллельных секциях. Длина горизонтальных труб 13 метров.

Выносной теплообменник имеет тепловую нагрузку 9420000 ккал/час, при этом газ после колонны синтеза охлаждается от 365 до 130° свежим газом, который нагревается от 35 до 335°. Общая поверхность теплообменника равна 430 м<sup>2</sup>. Теплообменник кожухотрубчатый. Количество трубок – 1026, длина=11,2 м,  $d=14 \times 2$  мм.

Электроподогреватель включается только на период разогрева и восстановления катализатора.

Потребная мощность электроподогревательного устройства определяется по формуле

$$W = \frac{Q}{860\tau\eta} \text{ кВт}$$

где:  $Q$  – расход тепла, ккал/час;

$\tau$  – время разогрева, час;

$\eta$  – электрический к. п. д. подогревателя (равен 0,95).

Максимальный расход тепла при разогреве колонны, ккал/час

$$Q = 10000 \cdot 3 \cdot 0,335 \cdot 20 = 201000$$

где: 10000 – объемная скорость, час<sup>-1</sup>;

3 – объем катализатора, м<sup>3</sup>;

0,335 – средняя теплоемкость газа, ккал/м<sup>3</sup>;

20 – скорость разогрева колонны, равная 20° в час.

Потребная мощность электроподогревателя с учетом 5% потерь тепла в окружающую среду, кВт

$$W = \frac{201000}{860 \cdot 1 \cdot 0,95} \cdot 1,05 = 258$$

## ГЛАВА 5

---

### РАЗДЕЛЕНИЕ ВОЗДУХА ГЛУБОКИМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

Азот, необходимый для получения азотоводородной смеси, промывки конвертированного газа от СО и кислород, используемый в производстве синтез-газа, получают путем ректификации сжиженного воздуха при температурах от -173 до -195 °С. При ректификации воздуха (попутно) в дополнительных устройствах могут быть выделены аргон, криптоно – ксеноновый концентрат, неон и гелий. Современные установки для разделения воздуха по назначению можно разделить на две группы:

- 1) установки для получения газообразного азота или кислорода;
- 2) установки для получения жидкого азота или кислорода.

Производительность различных установок колеблется в пределах от 120 до 200 000 м<sup>3</sup>/час перерабатываемого воздуха. Для получения азота высокой концентрации в азотной промышленности применяются установки разделения воздуха следующих типов: (БР-6) или АКт15\*, (Бр-9) или АКтК-16. Для получения технологического кислорода применяются блоки разделения Кт -12 (БР-1), Кт 5 (БР- 5) и др. Перечень блоков разделения приведен в таблице 5.1.

\*Условные обозначения в приведенных типах установок:

А-азот;

Ар- аргон;

К –кислород технический;

Кт –кислород технологический;

Аж – азот жидкий;

Кж –кислород жидкий;

Цифры показывают производительность установки по основному продукту в тыс.м<sup>3</sup>/час.

#### 5.1. Теоретические основы процессов глубокого охлаждения

Под термином «глубокое охлаждение» подразумевают искусственный отвод тепла от какого-либо тела, температура которого на 120-240°С ниже температуры окружающей среды. Свойства реальных газов при низких



температурах и давлениях значительно отличаются от свойств идеальных газов. Применение в расчетах процесса глубокого охлаждения уравнения

$$PV = RT \quad (5.1)$$

дает ошибки в некоторых случаях достигающие 500 %. Поведение реальных газов (воздуха, азота, кислорода, окиси углерода, водорода, метана и др) при различных условиях (включая и область их сжижения) довольно хорошо с качественной стороны отражает уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \quad (5.2)$$

Критическое состояние характеризуется определенной для каждого вещества критической температурой  $T_{кр}$  (для воздуха  $T_{кр} = 132,3$  К). Давление насыщенного пара над жидкостью при критической температуре называется критическим давлением  $P_{кр}$ . Объем единицы массы газа в критическом состоянии называется критическим объемом  $V_{кр}$ . При температуре выше критической вещество может находиться только в газообразном состоянии. Отношения давления, объема и абсолютной температуры газа при данных условиях к его критическим параметрам называются соответственно приведенным давлением  $\pi = P/P_{кр}$ , приведенным объемом  $\nu = V/V_{кр}$  и приведенной температурой  $\tau = T/T_{кр}$ . В зависимости от  $\pi$  и  $\tau$  составлены обобщенные графики для определения теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, теплоты парообразования, вязкости, энтропии и коэффициентов сжимаемости для большинства газов.

Действительная сжимаемость газов также является характеристикой состояния газа. Она может быть выражена как степень сжимаемости

$$\rho = \frac{PV}{P_0V_0} \quad (5.3)$$

и как коэффициент сжимаемости

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (5.4)$$

Между  $Z$  и  $\rho$  существует зависимость

$$Z = \rho \cdot \frac{T_0}{T} \quad (5.5)$$

Пользуясь выражением (12.4) уравнение состояния реальных газов можно записать в следующей форме:

$$PV = Z \cdot RT \quad (5.6)$$

Значения коэффициентов сжимаемости и степеней сжимаемости приведены в справочных таблицах.

**Методы глубокого охлаждения.** Известны три общих метода, которые применяются на практике для достижения низких температур:

1. дросселирование газов;
2. расширение газов с совершением внешней работы;
3. испарение жидкостей.

Два первых метода широко используют в технике глубокого холода;

На третьем основаны каскадные паровые циклы, которые в ограниченных масштабах используются для сжижения метана.

**Дросселирование** – снижение давления потока газа при прохождении его через суженное отверстие (вентиль) без сообщения и отвода тепла и без совершения внешней работы. Изменение температуры при этом называется эффектом дросселирования.

Различают **дифференциальный** и **интегральный** эффект дросселирования.

**Дифференциальный эффект**  $\alpha_i$  – это отношение бесконечно малого изменения температуры к бесконечно малому изменению давления. Практически дифференциальным эффектом считают изменение температуры при снижении давления на 0,1 МПа (1 кгс/см<sup>2</sup>).

**Интегральный эффект** изменение температуры  $\Delta T_i$  во время дросселирования при значительном понижении давления  $P_2$

$$T_i = T_1 - T_2 = \int_{P_1} \alpha_i \cdot dp = \alpha_i \cdot \Delta P \quad (5.7)$$

$T_1$  и  $T_2$  начальная и конечная температуры при дросселировании.

Изменяя перепад давлений воздуха при дросселировании, регулируют холодопроизводительность установок глубокого охлаждения.

Эффект дросселирования любого газа может быть **положительным** (если температура газа понижается), **отрицательным** (при повышении температуры) и равным нулю. Температура при которой эффект дросселирования равен нулю, называется **точкой инверсии**. Каждому давлению газа соответствуют две точки инверсии: **нижняя** в области жидкости и **верхняя** – в области газа. Между инверсионными точками эффект дросселирования положительный, ниже первой и выше второй – отрицательный.

### **Термодинамические диаграммы.**

Графическое изображение термодинамических зависимостей в виде диаграмм состояния позволяет наглядно представить все основные

термодинамические процессы. Наиболее удобны энтропийные диаграммы S-T. Ими чаще всего пользуются при расчетах холодильных процессов.

По диаграмме S-T для воздуха (рис. 5.1), построенной по точным экспериментальным данным, можно проследить ход процессов, протекающих при постоянных температуре, давлении, энтальпии, а также определить среднюю теплоемкость в определенном интервале температур, удельный объем, интегральный эффект Джоуля – Томсона, изотермический эффект дросселирования, эффекты адиабатического и политропического расширения воздуха в детандерах, теплоту испарения жидкого воздуха, долю воздуха сжижаемого при дросселировании, количество тепла, отданного воздуху или отнятого у него в теплообменниках.

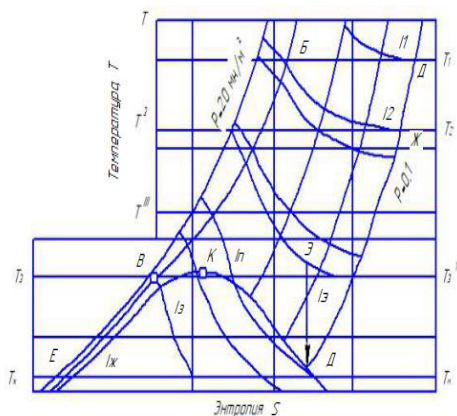


Рис. 5.1. Диаграмма S – T для воздуха.

Аналогичные S – T диаграммы строены для азота, кислорода, водорода и других газов либо по экспериментальным данным, либо в соответствии с теоретическими счетами. На диаграмме S-T (рис 5.1.) несены следующие обозначения:

АБ – линия изотермического сжатия при температуре  $T_1$ ;

БЖ – линия дросселирования газа и  $J_2 = \text{const}$ ; интегральный эффект дросселирования  $\Delta T_1 = T_1 - T_2$ ; изотермический эффект дросселирования  $\Delta J = J_1 - J_2$  (Дж/кг).

БВ- линия охлаждения газа в теплообменнике при  $P = \text{const}$  от

температуры  $T_1$  до  $T_3$ ;

ВГ – линия дросселирования при  $J_3 = \text{const}$  в области влажного пара,  $\Delta T^{\text{II}} = T_3 - T_{\text{ж}}$ ;

ГД – линия испарения жидкости после дросселирования, отношение ГД/ЕД определяет долю жидкости X (бкг жидкости на 1 кг сжатого газа) в конце процесса дросселирования;

ЕГД – линия испарения сжиженного газа (теплота испарения жидкости  $\gamma = J_n - J_{\text{ж}}$ , в Дж/кг);

ДА – линия нагревания в теплообменнике сухого насыщенного пара до начальной температуры  $T_1$  при  $P = \text{const}$ ;

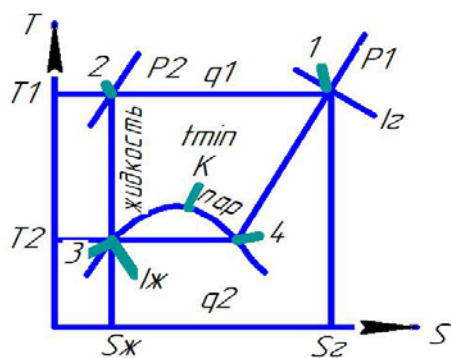
ЗД – линия адиабатического расширения газа с совершением внешней

работы; изменение температуры при этом  $\Delta T = T_3^1 - T_{II}$ ; изменение энтальпии  $\Delta J = J_3^1 - J_{II}$  (Дж/кг)

## 5.2. Циклы глубокого охлаждения

**Идеальный цикл сжижения газов.** Достижение низких температур основано на осуществлении обратного кругового процесса, называемого холодильным циклом. В холодильном цикле происходит перенос тепла от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой, например к воде или окружающему воздуху. Перенос тепла с низшего температурного уровня к высшему возможен только при совершении внешней работы. Цикл, в котором на охлаждение затрачивается минимальная работа, называется **идеальным циклом**. Затраты энергии будут минимальны в процессе сжижения газа путем его изотермического сжатия и адиабатического расширения.

На диаграмме  $S-T$  идеального цикла сжижения газа (рис. 5.2.) линия 1-2 характеризует изотермическое сжатие газа до необходимого давления  $P_2$ , линия 2-3 - адиабатическое расширение с совершением внешней работы, при котором газ постепенно охлаждается и в точке 3 полностью сжижается, линия 3-4 соответствует испарению жидкости при потоянном давлении  $P_1$  и температуре  $T_2$ , линия 4-1 - нагреванию газа (пара) до начального состояния за счет теплообмена с охлаждаемой средой. Тепло  $q_1$ , выделяющееся при сжатии газа и передаваемое охлаждающей воде, изображается на диаграмме площадью, ограниченной линиями 1-2-Sж -Sr. Тепло  $q_2$ , отводимое от сжижаемого газа в процессах 3-4 и 4-1, изображается площадью 1-4-3-Sж -Sr.



сжижения газов на диаграмме  $S-T$ .

Рис. 5.2. Идеальный цикл

Если минимальную работу, затрачиваемую на проведение цикла обозначить  $L_{min}$ , то согласно первому закону термодинамики

$$q_1 = q_2 + L_{min} \quad (5.8)$$

Значения  $L_{min}$  соответствует площадь цикла 1-2-3-4. Идеальный цикл является мерилем экономичности в расходе энергии на сжижение во всех реальных циклах глубокого охлаждения. Практически идеальный цикл не осуществим

## Реальные циклы сжижения газов (глубокого охлаждения)

Их можно разделить на **дроссельные циклы**, основанные на использовании эффекта Джоуля-Томсона, и **детандерные**, которые основаны на расширении газов с совершением внешней работы.

**Цикл с однократным дресселированием.** При дресселировании воздуха, имеющего начальную температуру 303 К, от 20 МПа до 0,1 МПа температура газа понижается только до 268 К. Поэтому, чтобы путем дресселирования достигнуть температуры сжижения воздуха, применяют регенеративный принцип. Он заключается в непрерывном использовании холода, получаемого при дресселировании, для охлаждения новых порций газа в противоточном теплообменнике.

На рис. 5.3. изображена S –T диаграмма процесса постепенного охлаждения воздуха, начиная от температуры окружающей среды до температуры кипения жидкого воздуха дресселируется (линия В -1) до начального давления, при этом его температура понижается на  $\Delta t_1$ . Охлажденный при дресселировании воздух встречается в теплообменнике со второй порцией сжатого воздуха и охлаждает его на  $\Delta t_1^1$  (линия В -1). Вторая порция сжатого и охлажденного воздуха тоже дресселируется (линия 1-2) до первоначального давления, благодаря чему ее температура снижается на  $\Delta t_2$ . Эта порция воздуха встречается в теплообменнике с третьей – и охлаждает её на  $\Delta t_2^1$  (линия VI -II) и т.д. Процесс продолжается до тех пор, пока после дресселирования не будет достигнута температура (точка) кипения жидкого воздуха  $T_{ж} = 81$  К, после чего наступает устойчивый процесс сжижения воздуха. На рис. 5.4. приведены схема рассматриваемого цикла и его графическое изображение в диаграмме S-T. Сжатый в компрессоре К воздух охлаждается в холодильнике Х водой до первоначальной температуры  $T_1$ , а в теплообменнике ТО – потоком холодного расширенного воздуха до температуры  $T_2$ . Затем воздух дресселируется в сборник жидкости С, охлаждаясь до температуры сжижения  $T_{ж}$ . В сборнике расширившийся воздух отделяется от сжиженной части и проходит межтрубное пространство теплообменника ТО, где нагревается до первоначальной температуры  $T_1$  за счет тепла исходного сжатого воздуха, после чего цикл начинается снова.

На диаграмме S –T этого цикла линия 1-2 характеризует изотермическое сжатие воздуха от  $P_1$  до  $P_2$ ; 2-3 охлаждение в теплообменнике при давлении  $P_2$ ; 3-4 дресселирование до давления  $P_1$ ; точка 4-состояние влажного пара после дресселирования, соотношение

отрезков 4-5 соответствует доле сжиженного воздуха 5-0; линия 5-1 характеризует нагревание несжиженной части воздуха в теплообменнике при  $P_1$ .

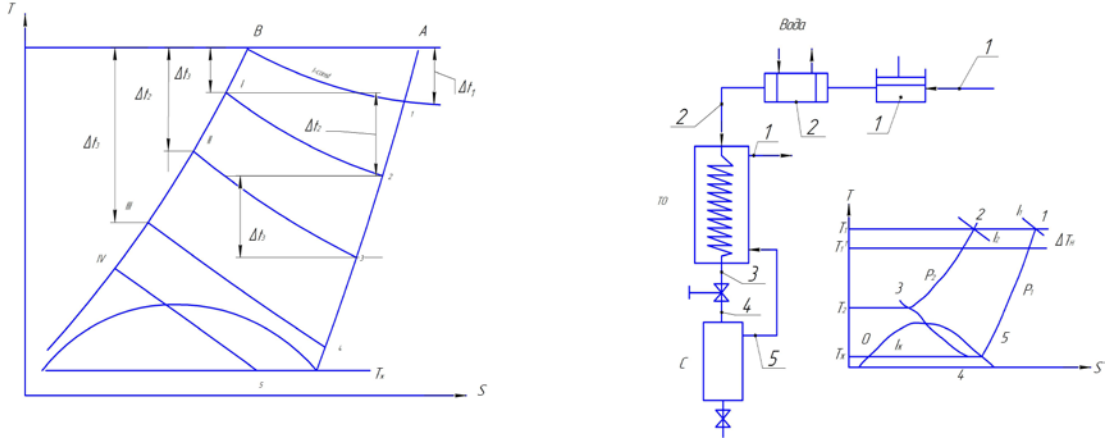


Рис. 5.3. Изображение процесса постепенного охлаждения воздуха на диаграмме  $S - T$   
 Рис. 5.4. Схема цикла с нократным дросселированием на диаграмме  $S - T$ .

Холодопроизводительность цикла с однократным дросселированием равна количеству тепла  $q_0 = J_1 - J_2$ , которое отводится от поступающего сжатого воздуха. Величина  $q_0$  зависит от температуры  $T_1$  на входе в теплообменник и от  $\Delta P = P_2 - P_1$ . Количество тепла, которое надо отвести при давлении  $P_1$  для охлаждения и сжижения воздуха (коэффициент сжижения) составляет [ в кг/кг (моль/моль) сжатого воздуха]

$$X_T = q_0 / q_2 = \frac{(J_1 - J_2)}{(J_1 - i_{ж})} \quad (5.9)$$

Действительная доля сжижаемого воздуха  $X$  меньше из-за потерь холода в окружающее пространство  $q_n$  и неполноты теплообмена  $q_H$ :

$$X = \frac{(J_1 - J_2 - q_n - q_H)}{(J_1 - i_{ж})} \quad (5.10)$$

Величина недорекуперации  $\Delta T$  в различных установках практически колеблется от 3 до 10 К. В установках, где отводится жидкий продукт (азот или кислород) и имеется кислородный насос, добавляются также потери холода с сжатым продуктом  $q_{ж}$  и от работы насоса  $q_{нас}$ . Неполнота теплообмена заключается в том, что расширенный воздух в теплообменнике нагревается не до  $T_1$  (см. рис.5.4), а только до  $T_1^1$ : разность  $\Delta T_n = T_1 - T_1^1$  называется **недорекуперацией**. В установках с однократным дросселированием  $q_n = 6,5 \text{ кДж/кг}$ , а  $\Delta T_n = 5 \text{ К}$ . Следовательно,  $q_H = C \cdot T_n = 1 \cdot 5 = 5 \text{ кДж/кг}$ . [с – теплоемкость воздуха, примерно равная  $1 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°C)}$ ]. Цикл с однократным дросселированием применяется в установках небольшой производительности. Они мало экономичны, но просты по

оборудованию и обслуживанию.

**Цикл с однократным дросселированием и предварительным аммиачным охлаждением.** На диаграмме  $S - T$  газа видно, что с понижением начальной температуры при данных начальном и конечном давлениях холодопроизводительность цикла  $q_0$  быстро увеличивается, теплота охлаждения и сжижения газа  $q_2$  уменьшается, следовательно, доля сжижаемого газа  $X$  увеличивается. Температуру газа на входе в основной теплообменник путем аммиачного охлаждения можно понизить до 228 К (-45 °С).

Аммиачное охлаждение существенно повышает экономичность установок. Для отнятия 1 кДж тепла при аммиачном охлаждении (до -45 °С) расходуется 0,9 кДж энергии, а при глубоком охлаждении (до -190 °С под давлением 20 МПа) - 23 кДж.

По рассматриваемому циклу (рис. 5.5) сжатый воздух охлаждается в предварительном теплообменнике ТП до температуры  $T_a$  (линия 2- 2a), в аммиачном теплообменнике ТА до температуры  $T_a$  (линия 2a -2) и в основном теплообменнике ТО до температуры  $T_2$  (линия 2 -3) и затем дросселируется в сборник С (линия 3-4). После отделения в нем жидкости расширенный воздух проходит межтрубное пространство теплообменников ТО и ТП. В первом воздух нагревается от температуры  $T_{ж}$  до  $T_a$  (линия 5 - 1), во втором до  $T_1$  (линия 1 -1). Цикл азота с дросселированием и предварительным аммиачным охлаждением широко применяется в установках для глубокого охлаждения.

**Цикл с двумя давлениями воздуха.** Цикл с двумя давлениями воздуха изображен на рис 5.6. На диаграмме  $S-T$  линия 1-2 характеризует сжатие 1 кг воздуха в первых ступенях компрессора К от давления  $P_1$  до  $P_2$ ; линия 2-3- сжатие (1-М) кг воздуха в последних ступенях от  $P_2$  до  $P_3$ ; линия 3-4- охлаждение воздуха высокого давления в теплообменнике Т2; линия 2-6- охлаждение М кг воздуха низкого давления в теплообменнике Т1; линия 4-5 – дросселирование воздуха высокого давления от  $P_3$  до  $P_2$  в колоннуразделения Кл; линия 7-8- дросселирование жидкого воздуха от  $P_2$  до  $P_1$  из нижней части колонны Кл в верхнюю; линия 9-1 нагревание продуктов разделения в теплообменниках Т1 и Т2 до начальной температуры  $T_1$ . Цикл с двумя давлениями и предварительным аммиачным охлаждением экономичный.

**Цикл низкого давления с турбодетандером (цикл П. Л. Капицы).**

Воздух рис.5.7, сжатый до 0,6 МПа (линия 1-2) в турбокомпрессоре ТК, охлаждается на холодной насадке поочередно работающих регенераторов Р

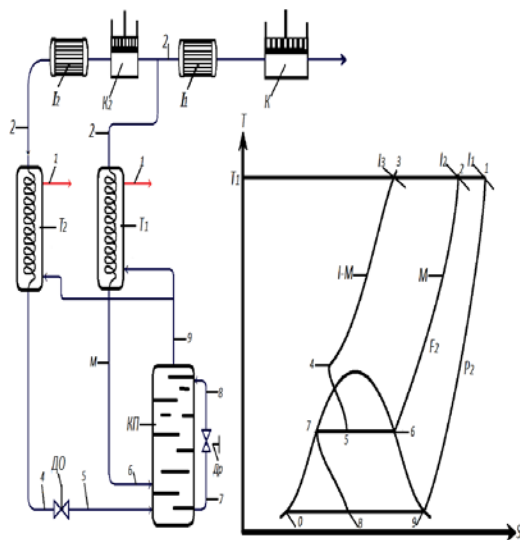


Рис. 5.6. Схема цикла с двумя давлениями воздуха на диаграмме  $S - T$ .

(линия 2-3), а затем разделяется на две части. Большая его часть ( $M=95\%$ ) расширяется (линия 3-6) в турбодетандере TD до давления  $0,13$  МПа и при состоянии, близком к сжижению, поступает в трубки конденсатора K, а затем для охлаждения на насадку регенераторов (линия 6<sup>1</sup>-1). Маленькая часть (1-M) идет под давлением  $0,6$  МПа в межтрубное пространство конденсатора, где сжижается (3-4) холодным воздухом низкого давления.

Жидкость из межтрубного пространства дросселируется (линия 4-5) в сборник С. Небольшая часть воздуха, испаряющая при дросселировании, присоединяется к воздуху из турбодетандера. Линия 3-6 характеризует адиабатическое расширение воздуха с совершением внешней работы; по линии 3-6 протекает действительный политропический процесс его расширения. Наивыгоднейшее распределение воздуха между конденсатором и турбодетандером происходит самопроизвольно в зависимости от холодопотерь.

Кроме цикла низкого давления при глубоком охлаждении применяются также детандерные циклы среднего давления  $1,5 - 6,0$  МПа и высокого давления  $16,5 - 20,0$  МПа с расширением газа в поршневых детандерах и охлаждением в теплообменниках. Для первых  $M=0,8$  для вторых  $M=0,5-0,6$ . Коэффициент полезного действия поршневых детандеров  $\eta_{ад}=0,6 - 0,7$ .

### Сравнение холодильных циклов

Экономичность циклов глубокого охлаждения определяется следующими показателями:

- 1) ожигаемой долей воздуха  $X$ , кг/кг
- 2) расходом энергии на 1 кг перерабатываемого воздуха (на его сжатие),



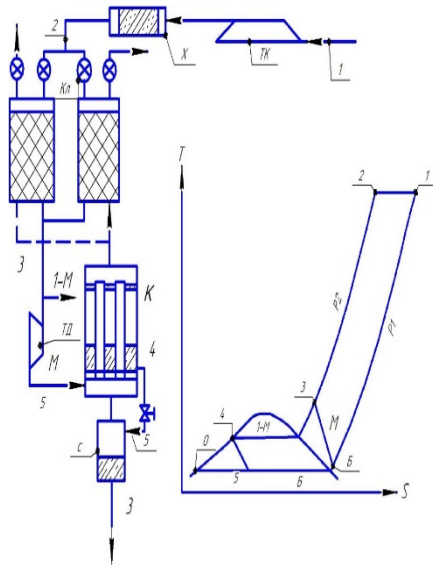


Рис. 5.7. Схема цикла низкого давления П.Л.Капицы на диаграмме  $S - T$ .

$l$ , кВт.час/кг.

- 1) расходом энергии на получение 1 кг жидкого воздуха,  $l_{ж}$ , кВт.час/кг;
- 2) расходом энергии на получение единицы холода  $l_x = \text{Дж/Дж}$ ;
- 3) расходом энергии на получение 1 м<sup>3</sup> (газообразного) кислорода  $l_k$ , кВт.час/м<sup>3</sup>;
- 4) к.п.д. цикла, равным отношению минимальной работы сжижения 1 кг воздуха к действительной, к.п.д. равен  $0,205/l_{ж}$ .

Одной из наиболее важных характеристик является  $l_k$ , так затраты на электроэнергию в крупных установках составляют 50-70 % от стоимости продукции.

Цикл с двумя давлениями и предварительным аммиачным охлаждением уступает по показателям только циклу низкого давления с турбодетандером. Расход энергии на сжатие воздуха и на получение кислорода небольшой. Но установки, работающие по этому циклу, отличаются сложностью оборудования и обслуживания.

Детандерные циклы среднего и высокого давления имеют достаточно высокие показатели, причём цикл высокого давления для производства жидких продуктов является наиболее экономичным из всех циклов. Он обеспечивает наибольший выход жидкого воздуха и наименьшие затраты энергии на сжижение.

Самый простой и достаточно экономичный для производства газообразных продуктов - цикл П.Л.Капицы. Большинство крупных воздухоразделительных установок строятся по этому циклу с вводом газообразного воздуха в верхнюю колонну.

При производстве жидких азота и кислорода по циклу низкого давления с турбодетандером наблюдается повышенный расход энергии. Однако по мере увеличения производительности установок, а также в связи с ростом к.п.д. машин и снижением удельных потерь холода процесс сжижения по циклу П.Л. Капицы приближения по энергетическим показателям к процессу сжижения по циклу высокого давления с

детандером.

### Циклы, основанные на испарении жидкости.

Из рассмотрения физических свойств всех известных жидкостей очевидно, что холодильный цикл, основанный на испарении, не может привести к очень большому перепаду температур. Этот перепад принципиально ограничен температурами: критической и в тройной точке. Наинизшая температура, достигаемая по этому методу с помощью одного вещества (хладоагента), равна примерно 200 К. Однако, используя несколько веществ так, чтобы вещество конденсировалось под действием испаряющегося (с более низкой точкой кипения) вещества, можно достичь очень низких температур. Это так называемая **каскадная система**. Этим способом можно получить наинизшую температуру 63 К. Комбинируя этот метод с методом, основанным на эффекте Джоуля-Томсона (дресселирование) можно получить гелиевые температуры. На рис. 5.8 - показан каскадный цикл в комбинации с циклом дресселирования.

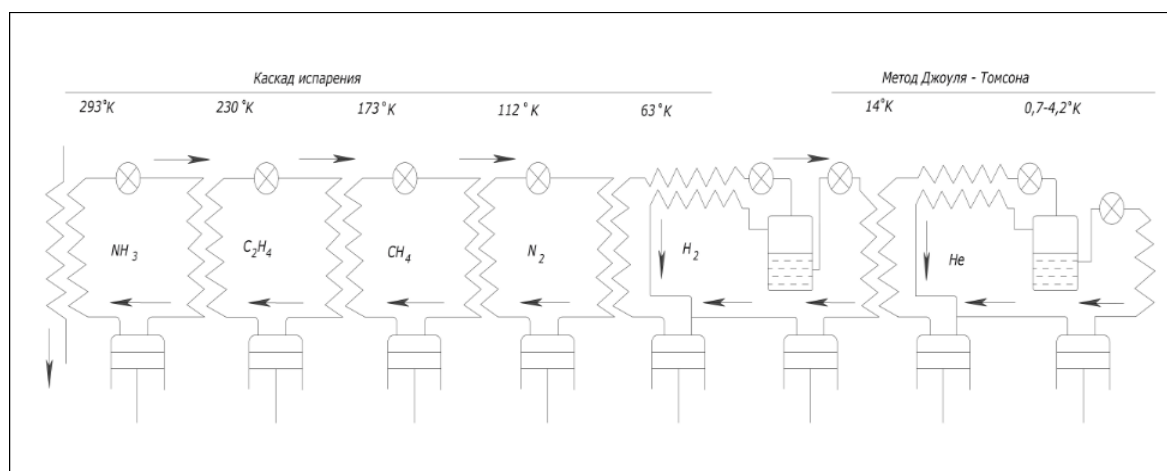


Рис. 5.8. Каскадный метод ожижения газов.

В первом цикле холодильным агентом обычно служит аммиак. Во втором цикле сжижается этилен, конденсируемый под давлением в аммиачном испарителе. Этилен испаряется при 173 К и сжижает метан, являющийся хладоагентом третьего цикла. Метан, испаряясь при 112 К сжижает в четвертом цикле сжатый азот. Испарением азота под вакуумом удастся понизить температуру до 63 К. Так как эта температура лежит выше критической температуры водорода (33 К), то сжижать водород простым продолжением каскадного цикла не удастся. Сжатый водород под давлением в 15 МПа охлаждается до 63 К испаряющимся азотом в

противоточном теплообменнике, после чего дросселируется и частично ожижается (пятый цикл). Температура 14 к (испарение водорода под вакуумом) выше критической температуры гелия (5,2 К), поэтому в шестом цикле сжатый до 4 МПа гелий охлаждается кипящим водородом и после переохлаждения и дросселирования частично ожижается. Испаряя гелий под вакуумом можно получить температуру 0,7 К и ниже. Кроме перечисленных компонентов, воздух содержит незначительные количества водорода, редких газов (гелий, неон, криптон, ксенон, радон), а также водяной пар. Влажность воздуха сильно колеблется в зависимости от времени года, состояния погоды и географических координат.

Для разделения воздуха на азот и кислород высокой чистоты применяется метод ректификации жидкого воздуха. Жидкие азот и кислород смешиваются во всех отношениях и образуют почти идеальную смесь. Состав воздуха объем % ,весовой %

Азот - - - - - 78,09 75,52

Кислород - - - - - 20,95 23,15

Двуокись углерода - - 0,03 0,05

Аргон- - - - - 0,93 1,28

Количества  $\text{CO}_2$  в воздухе в районах расположения крупных промышленных предприятий может достигать 0,04 объемн. %.

Некоторые физические константы азота и кислорода воздуха:

Азот Кислород

Температура кипения

при норм условиях, К 77,35 90,19

критическая температура, К 126,1 154,4

критическое давление, Мпа 3,51 5,2

Парциальное давление паров азота при 80-95 к в 4-5 раз выше давления паров кислорода. Таким образом азот является легколетучим компонентом воздуха, кислород – труднолетучим. Равновесные содержания азота и кислорода в жидкости и в паре определены экспериментально. По этим данным составлен ряд диаграмм и номограмм, удобных для расчета процессов разделения воздуха.

### 5.3. Ректификация воздуха

Ректификация жидкого воздуха протекает так же, как и жидких смесей при высоких температурах. На верх ректификационной колонны подается

более холодная азотная флегма (96 К). Снизу поступает на тарелки и барботирует через жидкость воздух (пары при 100-105 К). Поток пара, двигаясь вверх, обогащается азотом. Поток жидкости, стекая вниз, обогащается кислородом. Для разделения воздуха широко применяются аппараты двукратной ректификации. Такие аппараты (рис. 5.9) состоят из нижней и верхней колонн. Нижняя колонна, работающая под давлением 0,55-0,65 МПа, служит для предварительного разделения воздуха на азот и воздушнокислородную смесь (кубовую жидкость), содержащую 60-65 %  $N_2$ . В верхней колонне, работающей под давлением 0,13 -0,14 МПа, происходит окончательное разделение воздушнокислородной смеси на азот и кислород.

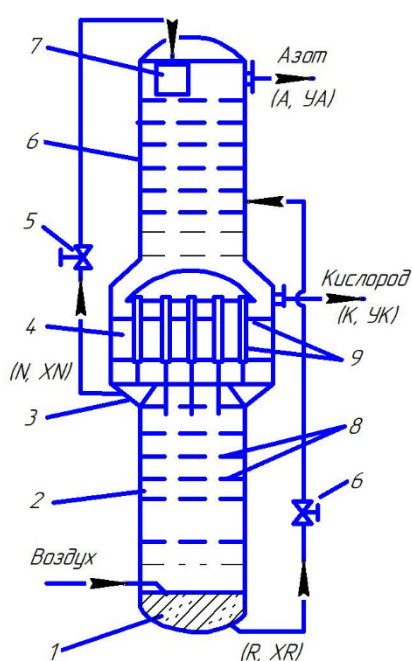


Рис. 5.9. Схема аппарата для двукратной ректификации:  
 1 – куб колонны, 2 – нижняя колонна, 3 – азотные карманы, 4 – конденсатор-испаритель, 5 – дроссельные вентили, 6 – верхняя колонна, 7 – мерник жидкого азота, 8 – трубки конденсатора, 9 – тарелки.

Между верхней и нижней колоннами расположен теплообменный аппарат-конденсатор-испаритель. Для нижней колонны он служит конденсатором азота, для верхней - испарителем кислорода. Трубное пространство этого аппарата сообщается с нижней колонной, межтрубное - с верхней. В крупных блоках разделения воздуха колонны и конденсаторы установлены отдельно и соединены трубопроводами. Давление в нижней колонне выбирают так, чтобы температура конденсации низкокипящего компонента (азота) в трубках конденсатора была выше температуры кипения высококипящего компонента (кислорода) в межтрубном пространстве. Температура конденсации азота под давлением 0,55-0,65 МПа составляет 95,5-97,6 К, температура кипения кислорода при 0,13 -0,14 МПа находится в пределах 92,8-93,5 К. Следовательно, температурный напор  $\Delta T$  в конденсаторе составляет 2-3 К, что обеспечивает нормальный ход процесса.

Описанная колонна работает следующим образом. В установках высокого давления воздух при  $P=5-6$  МПа дросселируется в куб нижней

колонны, а в установках низкого давления- поступает туда из регенератора. Температура поступающего воздуха 101-104 К. Этот воздух вместе с парами кубовой жидкости поднимается вверх по тарелкам колонны, барботируя через стекающую в куб более холодную жидкость. При этом кислород постепенно конденсируется, а пары обогащаются азотом. На верхних тарелках нижней колонны содержание азота в парах достигает 98-99,5 %. Пары азота конденсируются в трубках 8 конденсатора –испарителя. Часть жидкого азота (флегма) стекает из трубок на тарелки нижней колонны, остальной- собирается в карманах 3.Отсюда азотная флегма дросселируется на орошение верхней колонны. Флегма в обеих колоннах поглощает «проскакивающие» вверх пары кислорода, что предотвращает значительные потери  $O_2$  с отбираемым азотом. Воздушнокислородная смесь из куба нижней колонны дросселируется в среднюю часть верхней. Стекая вниз она обогащается кислородом, пары которого поднимаются из аппарата 4, испаряя азот, оставшийся в стекающей жидкости. Азот (газ) отбирают с верха колонны, а кислород (газ) – из верхней части конденсатора-испарителя. В небольших ректификационных колоннах сжатый воздух проходит через змеевик, расположенный в кубе нижней колонны, после чего дросселируется на тарелки. В этом случае кубовая жидкость содержит до 55 %  $N_2$  . Процесс ректификации рассчитывают для определения числа тарелок в колонне, обеспечивающего требуемые концентрации продуктов разделения. В простейших случаях при расчете воздух рассматривают как бинарную смесь; в более сложных случаях ( при разделении воздуха на три фракции) следует рассматривать воздух как тройную смесь и вести расчет, учитывая влияние аргона. Существуют три метода расчета процесса ректификации.

- 1) метод Мак- Кэба и Тиле
- 2) метод Понсона
- 3) метод Столпера.

Графический метод Мак-Кэба и Тиле наиболее прост. Им пользуются для ориентировочных расчетов ректификации бинарных смесей. В основу метода положено допущение о постоянстве количества поднимающихся паров и стекающей жидкости на рассматриваемом участке колонны до ввода или вывода какого-либо материального или теплового потока. Метод Понсона также является графическим. В отличие от метода Мак-Кэба и Тиле по методу Понсона учитывают разницу в скрытых теплотах парообразования азота и кислорода, поэтому метод Понсона более точен. Расчет ведут по  $X - i$  диаграмме. При более точных расчетах ректификации необходимо учитывать влияние содержащегося в воздухе аргона.

Рассмотрим метод расчета ректификации Мак-Кэба и Тиле. Расчет ведут по диаграмме равновесия, построенной для давления в рассчитываемом аппарате (колонне):

$$X_D = f(X_G) \quad (5.11)$$

$X_D$  и  $X_G$  – содержание азота в жидкости и в равновесном ей паре при расчете (рис.5.10) на диаграмму равновесия наносят рабочую линию, характеризующую зависимость между содержанием азота в стекающей жидкости  $X_D$  и в поднимающихся парах в каждом сечении рассматриваемого участка колонны. Число рабочих линий должно быть равно числу участков колонны между вводами и выводами материальных или тепловых потоков.

Теоретическим контактом или теоретической тарелкой называется обогащение входящих на тарелку паров легкокипящим компонентом (азотом) до равновесия со стекающей с тарелки жидкостью и обогащение приходящей на тарелку жидкости тяжелокипящим компонентом (кислородом) до состояния равновесия с уходящим с тарелки паром.

Чтобы найти теоретическое число тарелок, нужно от рассматриваемой точки на рабочей линии (например, точки А на рис. 5.10) провести вверх вертикаль до линии равновесия (точки В), а затем по горизонтали вернуться на рабочую линию (точка С). Повторяя построение, находят число теоретических тарелок, необходимое для получения заданных пределов обогащения, паров или жидкости на рассматриваемом участке и во всей колонне. Уравнение рабочей линии для любого участка колонны в общем виде

$$X_G = \left(\frac{g}{G}\right) \cdot X_g + a \quad (5.12)$$

Отношение количества стекающей жидкостик количеству поднимающихся паров  $\frac{g}{G}$  равно тангенсу угла  $\varphi$  наклона рабочей линии, т.е.

$$\frac{g}{G} = \operatorname{tg} \varphi \quad (5.13)$$

Количество стекающей жидкости и поднимающихся паров можно найти, рассматривая конкретные условия работы данного участка. Например для нижней колонны:

$$G = \frac{Q}{r_{аз}}$$

$$r_{аз} g = G - N$$

$r_{аз}$  – теплота конденсации азота, ккал/м<sup>3</sup>. Для верхнего участка верхней колонны

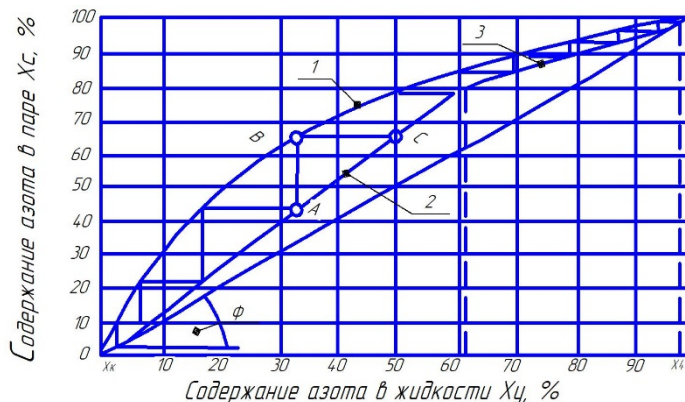


Рис. 5.10. Расчет процесса ректификации по методу Мак-Кэба и Тиле: 1–линия равновесия, 2– рабочая линия нижнего участка, 3 – рабочая линия верхнего участка.

$$G = A - (1 - \alpha)N, \quad g = \alpha \cdot N$$

Для нижнего участка верхней колонны

$$G = A - (1 - \alpha)N - (1 - \beta)R \quad g = \alpha \cdot N + \beta \cdot R$$

$\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты, характеризующие долю неспарившейся при дросселировании азотной флегмы  $N$  и кубовой жидкости  $R$ .

Действительное число тарелок

$$n_g = \frac{n_T}{\eta_{тар.}}$$

$\eta_{тар.}$  – к.п.д. тарелки при расчете по описанному методу принимают следующим:

Для:

Нижней колонны - - - - - 0,3 - 0,5

Нижнего участка верхней колонны - - - - - 0,2 - 0,3

Верхнего участка верхней колонны - - - - - 0,3 - 0,5.

## 5.6. Промышленные установки разделения воздуха

Установки разделения воздуха различают по производительности, типу холодильного процесса и составу получаемых продуктов. По производительности они разделяются на малые установки, перерабатывающие до 1500 м<sup>3</sup>/час воздуха, средние от 1500 до 20000 м<sup>3</sup>/час и большие, перерабатывающие более 25 000 м<sup>3</sup>/час.

## Установка АКт -15

Азотокислородная установка АКт -15 для разделения воздуха имеет производительность 15 тыс. м<sup>3</sup>/час азота высокой концентрации (99,998 % N<sub>2</sub>) и 7,84 тыс.м<sup>3</sup>/час технологического кислорода (95 % O<sub>2</sub>). Количество перерабатываемого воздуха составляет 43 тыс. м<sup>3</sup>/час (объемы приведены к стандартным условиям, т.е. 20 °С и 760 мм рт.ст.). Холодопроизводительность установки обеспечивается за счет расширения потока воздуха в турбодетандере. Отбор чистого азота производится из верхней колонны (дополнительная колонна является ее верхней частью). Установка включает блок разделения воздуха, два турбодетандерных агрегата, вспомогательные аппараты. Схема установки АКт -15 показана на (рис.5.11). Воздух, нагнетаемый турбокомпрессором под давлением 0,62 МПа поступает в блок разделения и проходит через каменную насадку одного азотного регенератора 2 и одного кислородного регенератора 3.

Каждая пара регенераторов 2 и 3 работает поочередно. В то время как поток воздуха проходит насадку одного азотного и одного кислородного регенераторов, во втором азотном и втором кислородном регенераторах через насадку движутся обратные потоки отбросного («грязного») азота и технологического кислорода. В первых двух регенераторах воздух, соприкасаясь с холодной насадкой и змеевиками, охлаждается от 35 до -172 °С, что способствует вымораживанию из воздуха влаги и двуокиси углерода. При этом насадка во всех сечениях регенераторов несколько нагревается. В двух других регенераторах обратные газовые потоки, воспринимая тепло насадки, нагреваются от минус 175 – минус 176°С до 32,5 °С. Средняя разность температур воздуха и обратных потоков на теплом конце регенераторов (недорекуперация) составляет 2-3°С. Средняя разность температур на холодном конце регенераторов поддерживается не выше 6-8 °С.

Из середины регенераторов при прямом потоке отбирают 10-12 % воздуха в «петлевой» поток. Вследствие этого обратные потоки в холодной части регенераторов становятся больше прямых и разность температур между ними уменьшается (до -4°С). «Петлевой» поток при температуре -90 °С, уже не содержащий влаги, поступает в межтрубное пространство одного из поочередно переключаемых вымораживателей 4. Здесь из воздуха «петли», охлаждаемого до -162°С, вымораживается двуокись углерода. Переключаются вымораживатели через 4-5 сут. После вымораживателей «петлевой» воздух смешивается с воздухом из регенераторов и вместе с ним



поступает в куб нижней колонны, барботируя через кубовую жидкость и поддерживая ее в состоянии кипения.

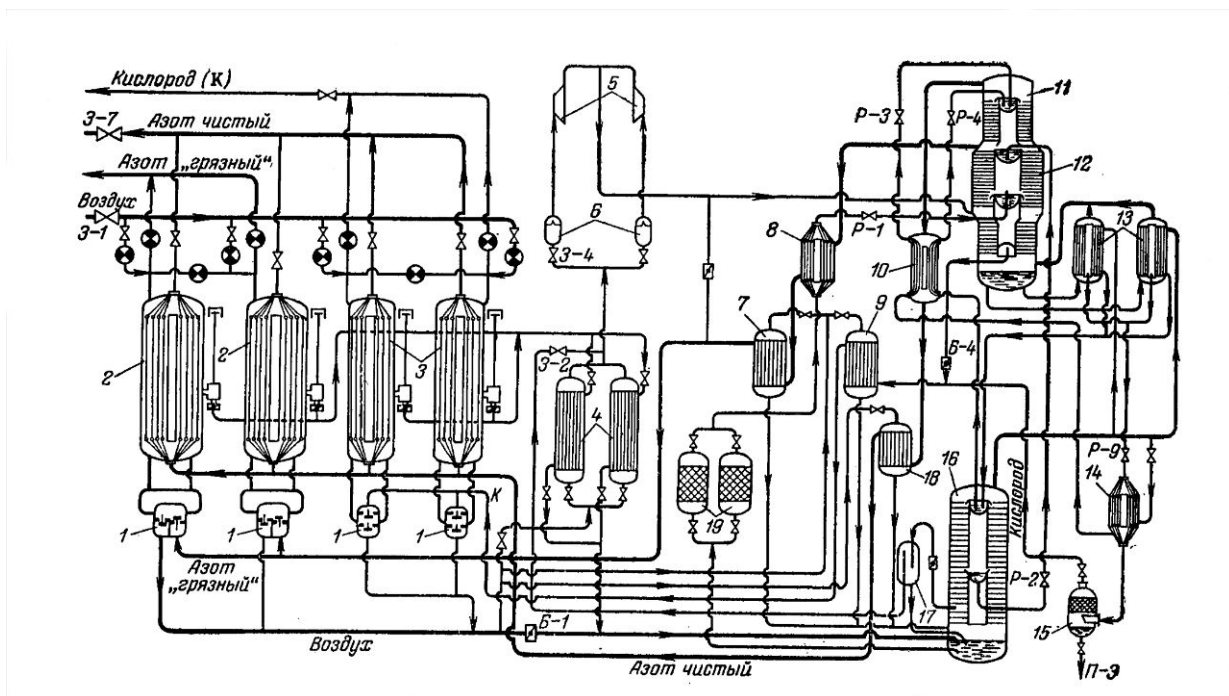


Рис. 5.11. Схема установки для разделения воздуха типа Акт-15:

1-клапанные коробки, 2-азотные регенераторы, 3-кислородные регенераторы, 4-вымораживатели, 5-турбодетандеры, 6-фильтры, 7-подогреватель грязного азота, 8-переохладитель кубовой жидкости, 9-подогреватель кислорода, 10-переохладитель азотной флегмы, 11-дополнительная колонна, 12-верхняя колонна, 13-основные конденсаторы, 14-выносной конденсатор, 15-отделитель ацетилена, 16-нижняя колонна, 17-отделитель жидкости, 18-подогреватель чистого азота, 19-адсорберы.

Большая часть воздуха в нижней колонне подвергается разделению на чистую азотную флегму, «грязную» азотную флегму и кубовую жидкость. Остальной воздух после промывки на трех первых тарелках от ацетилена и частиц  $\text{CO}_2$ , унесенных из регенераторов, через отделитель жидкости 17 направляется в турбодетандер. До  $4400\text{ м}^3$  этого воздуха идет в трубки вымораживателей, где нагревается «петлевым» потоком до  $-105 \div -110 \text{ }^\circ\text{C}$ , а  $6500 \text{ м}^3$  минует вымораживателя. Оба этих потока после вымораживателей смешиваются и уже при температуре  $-148 \text{ }^\circ\text{C}$  поступают через детандерные фильтры 6 для очистки от пыли и механических примесей в турбодетандеры 5. Один турбодетандер рабочий, а другой используется при пуске и является резервным. В турбодетандере воздух расширяется от  $0,58 \text{ МПа}$  до  $0,14 \text{ МПа}$ , после чего при  $-182 \text{ }^\circ\text{C}$  подается на 14 тарелку верхней колонны. Кубовая жидкость из нижней колонны очищается от твердых частиц  $\text{CO}_2$  и ацетилена

в переключающихся адсорберах 19, затем в аппарате 8 переохлаждается до  $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  потоком «грязного» азота и дросселируется на 17-ю тарелку верхней колонны. Грязная азотная флегма отбирается с 14-ой тарелки нижней колонны и дросселируется на 30-ю тарелку верхней колонны. Чистая азотная флегма образуется из паров чистого азота, которые из-под крышки нижней колонны поступают в межтрубное пространство основных конденсаторов 13 и выносного конденсатора 14, где при  $-177\text{ }^{\circ}\text{C}$  азот сжижается. Из аппарата 13 конденсат стекает в сборник жидкого азота нижней колонны, откуда большая часть жидкости поступает в качестве флегмы на тарелки нижней колонны 16. Другая часть жидкого азота из сборника отбирается в змеевики аппарата 10, переохлаждается и дросселируется в дополнительную колонну 11 в качестве флегмы. Жидкий азот из выносного конденсатора 14 также переохлаждается в змеевиках аппарата 10 и дросселируется на верх дополнительной колонны. В верхней колонне происходит окончательное разделение воздуха на чистый азот, «грязный» азот и технологический кислород. «Грязный» азот, отбираемый с 30-й тарелки верхней колонны, подогревается в аппаратах 8 и 7 до  $-177\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поступает в один из азотных регенераторов 2, охлаждает насадку регенератора и отводится в атмосферу. Вместе с «грязным» азотом из системы удаляются  $\text{CO}_2$ , пары воды и значительная часть аргона, содержащегося в перерабатываемом воздухе. Чистый азот отбирается из верхней части колонны 11 (с 58-й тарелки верхней колонны). Пройдя переохладитель 10 и подогреватель 18, он нагревается до  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  и непрерывно поступает в змеевики всех регенераторов. Выходит азот из установки при температуре  $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Жидкий кислород при температуре  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  из верхней колонны поступает в трубки основных конденсаторов 13, где испаряется, нагреваясь парами азота. Из конденсаторов пары кислорода возвращаются на обогрев верхней колонны. Часть жидкого кислорода из конденсатора 13 испаряется в выносном конденсаторе 14. Аппараты 13 и 14 являются проточными, поэтому в них не происходит накопление ацетилена, растворенного в жидком кислороде. Из выносного конденсатора 14 газообразный кислород с небольшой примесью жидкого  $\text{O}_2$  поступает в аппарат 15, где отделяется ацетилен. Газообразный кислород направляется через верхнюю часть адсорбера в подогреватель 9, в котором соединяется с основным потоком технологического кислорода, выходящего из колонны 12, в жидкость; растворенный ацетилен, стекает вниз и периодически сливается в специальный испаритель. В теплообменнике 9 общий поток технологического кислорода нагревается до  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  и затем проходит в регенераторы 3, удаляя с их насадки  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Из регенераторов кислород

поступает потребителям. В подогревателях 7,9 и 18 в качестве греющего агента используют небольшое количество паров воздуха, которые отбирают из потока воздуха после сепараторов. При теплообмене эти пары конденсируются и стекают в куб нижней колонны. Установка АКт -15 оборудована дополнительной колонной для получения 150 м<sup>3</sup>/час технического кислорода. Существует и более новая модификация этой установки АКт -16-1 производительностью 16000 м<sup>3</sup>/час чистого азота, 8850 м<sup>3</sup>/час технологического кислорода, 150 м<sup>3</sup>/час технологического кислорода и 40 л/час неново-гелиевой смеси.

### **Установка АКтК-16**

Азотокислородная установка АКтК-16 с отбором чистого азота из нижней колонны работает так же, как и АКт-15 по циклу одного низкого давления. Производительность установки: по азоту с содержанием 99,998 % N<sub>2</sub>-15000 м<sup>3</sup>/час при атмосферном давлении и 1000 м<sup>3</sup>/час под давлением 0,6 МПа; по технологическому кислороду с содержанием 95 % O<sub>2</sub>-16000 м<sup>3</sup>/час. Количество перерабатываемого воздуха составляет 84 000 м<sup>3</sup>/час. Холодопроизводительность установки обеспечивается расширением в турбодетандере потока чистого азота из нижней колонны. Установка АКтК-16 оборудована одной парой кислородных и тремя парами азотных регенераторов, работающих со смещением цикла 2,25 мин. Это обеспечивает более равномерную работу блока по сравнению с установкой АКт-15 и др. Все регенераторы установки АКтК-16 имеют одинаковые размеры и заполнены каменной насадкой. В каждый регенератор встроены змеевики для чистого азота атмосферного давления, для чистого азота под давлением 0,6 МПа, для технологического кислорода и змеевик для «петлевого» потока (в нижней части аппарата). Потоки газов в змеевиках движутся непрерывно независимо от дутья по насадке. Переключение регенераторов производится через каждые 9 мин. Незамерзаемость регенераторов обеспечивается «петлевым» потоком чистого азота из нижней колонны. «Петлевой» азот проходит змеевики в нижней части регенераторов, нагревается до -93 °С, затем смешивается со вторым потоком чистого азота и после расширения и подогрева снова проходит через регенераторы, но уже по змеевикам для чистого азота атмосферного давления. В нижней колонне установки (рис.78) происходит разделение воздуха на чистый азот, кубовую жидкость и загрязненную азотную флегму. Газообразный азот высокой концентрации на выходе из нижней колонны разделяется на две части. Одна часть поступает на конденсацию в основные 9 и продукционный 10 конденсаторы. Сконденсированный азот стекает в

нижнюю колонну в качестве флегмы. Другая часть азота делится на три потока. Первый является «петлевым». Он проходит змеевики, затем смешивается со вторым потоком и поступает в турбодетандер 3. Смешением первого и второго потоков достигается необходимая температура азота перед турбодетандером. Третий поток идет в змеевики регенераторов под давлением 0,6 МПа. Чистый азот А после расширения подогрывается в аппарате 6 и направляется в змеевики регенераторов. Нагретые в змеевиках азот под давлением и азот расширенный поступают на потребление. Кубовая жидкость очищается от  $C_2H_2$  и остатков  $CO_2$  в адсорберах 4. Затем переохлаждается в аппарате 5 загрязненным азотом и дросселируется в середину верхней колонны. В качестве флегмы в верхней колонне используется жидкий азот, который отбирают с уровня средней тарелки нижней колонны.

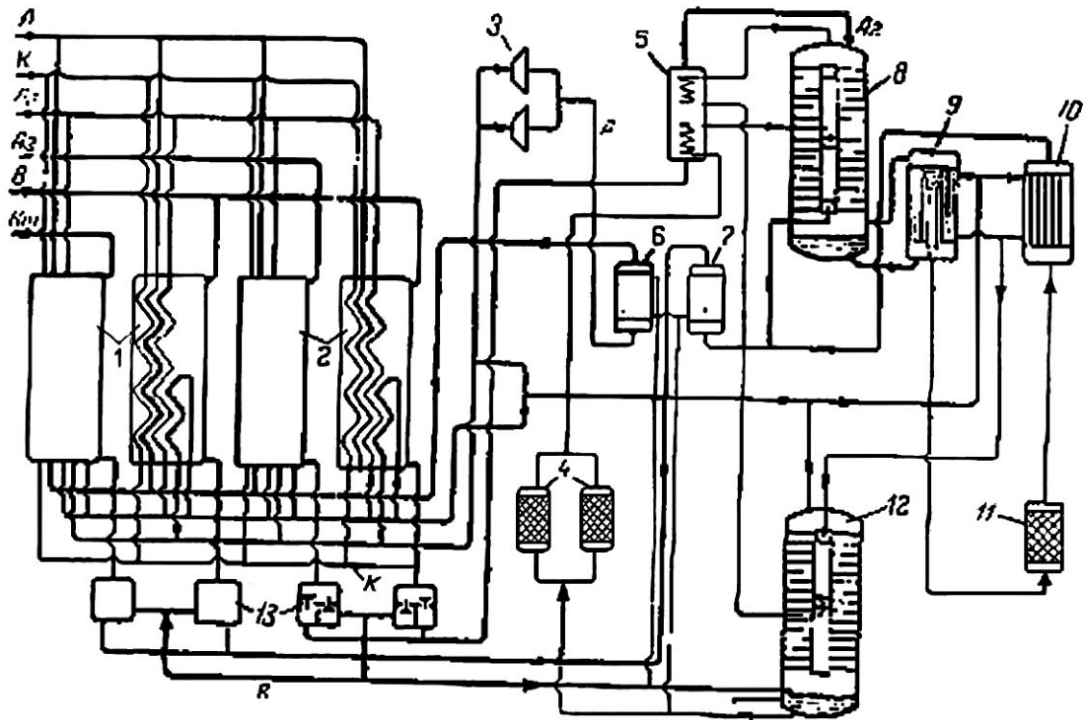


Рис. 5.12. Принципиальная схема установки для разделения воздуха типа АКТК-16: 1-кислородные регенераторы, 2-азотные регенераторы, 3-турбодетандеры, 4-адсорберы, 5-переохладитель кубовой жидкости и азотной флегмы, 6-подогреватель азота, 7-подогреватель кислорода, 8-верхняя колонна, 9-основные конденсаторы, 10-продукционный конденсатор, 11-адсорбер ацетилена, 12-нижняя колонна, 13-клапанные коробки.

В верхней колонне кубовая жидкость разделяется на жидкий технологический кислород и загрязненный азот (3 % O<sub>2</sub>).

Жидкий кислород собирается в нижней части верхней колонны и поступает в трубки основных конденсаторов, конденсирует пары азота, а сам частично испаряется. Пары кислорода возвращаются для обогрева верхней колонны. Оставшаяся жидкость очищается в адсорбере ацетилена 11 и испаряется в аппарате 10. Полученный газообразный кислород К после нагрева в аппарате и на насадке кислородного регенератора поступает потребителю. Подогрев азота и кислорода в аппаратах 6 и 7 производят парами воздуха. Загрязненный азот А, после нагрева в переохладителе 5 и на насадке азотных регенераторов выбрасывается в атмосферу. Установки АКтК -16 оборудованы также дополнительным блоком для получения криптонового концентрата в 150 м<sup>3</sup>/час технического кислорода и концентратом неона-гелиевой смеси.

#### **Сравнение установок разделения воздуха.**

Азотокислородные установки АКт -15 и АКтК -16 выдают примерно одинаковое количество азота, однако вторая из них вырабатывает вдвое больше кислорода, поэтому эта установка применяется на химических комбинатах, где вместе с большим количеством чистого азота требуются и большие количества кислорода. Себестоимость продуктов разделения на этих установках одинаковая. На установке АКт -15 получают (от количества перерабатываемого воздуха) 53,5 % продуктов разделения, в том числе 34,8 % азота, на АКтК -16 соответственно 38,5 и 19,2 %. Масса первой установки 1000 т, второй более 2000т.

#### ***Получение из воздуха редких газов.***

Редкие газы, содержащиеся в воздухе, находят большое применение. Аргон используют в качестве защитной среды в процессах сварки и резания металлов, при производстве титана, вольфрама, меди, урана, циркония, магния, натрия, полупроводниковых материалов, для продувки жидких сталей. Криптон и ксенон, обладающие высокой плотностью и низкой теплопроводностью, применяются для заполнения газотронов, газосветных ламп, газовых ламп и ламп накаливания. При этом получают малогабаритные электролампы, потребляющие на 10-15 % меньше электроэнергии. Криптон и ксенон непроницаемы для рентгеновского излучения, поэтому применяются для радиационной защиты различных объектов. Неон используют в сигнальных и газосветных лампах и в качестве хладагента в криогенной технике. В большинстве случаев воздух является единственным источником редких газов, поэтому для их получения используют воздухоразделительные установки. Кроме того, при разделении

воздуха с извлечением инертных газов снижается себестоимость получаемых азота и кислорода. Для извлечения аргона на уровне между 18-й и 22-й тарелками верхней колонны отбирают аргонную фракцию, которая содержит 5 -12 % Ar. Путем ее ректификации получают сырой аргон (70-95 %-ный). Далее его очищают химическими методами и выделяют чистый аргон. Криптон и ксенон извлекают жидким кислородом в виде 0,1 -0,2 % -ного концентрата, который затем обогащают. Концентрированную смесь криптона и ксенона разделяют ректификацией.

Неон выделяют из неонгелиевой смеси, отбираемой из ее концентратора, помещаемого в мернике жидкого азота верхней колонны.

Разделение воздуха производится в аппарате двукратной ректификации. В верхнюю колонну подается жидкий азот двух концентраций : в середину колонны более «грязный», а на верхнюю тарелку чистый. В соответствии с этим из середины колонны отводится газообразный «грязный» азот, а из верхней части – производственный чистый азот.

Технологическая схема блока разделения воздуха показана на рис. 5.21. Сжатый в компрессорах воздух поступает одновременно в три регенератора с каменной насадкой и встроенными змеевиками. По насадке всех регенераторов попеременно проходят потоки сжатого воздуха и отбросного азота.

Регенераторы переключаются при установившемся режиме работы через 9-12 сек. В змеевиках 1 и 2 регенераторов проходят потоки технического и технологического кислорода, 3 и 4 – технологического кислорода и чистого азота, 5 и 6 чистого азота без давления и под давлением.

Из середины регенераторов отбирается часть воздуха (около 10-15 %) и направляется в один из адсорберов двуокиси углерода 7. После очистки от  $\text{CO}_2$  этот воздух (петлевой поток) смешивается с потоком воздуха из нижней колонны (всего в детандеры идет около 25-30 % перерабатываемого воздуха), проходит один из фильтров 9, затем попадает в турбодетандеры 8, расширяется и поступает в среднюю часть верхней колонны.

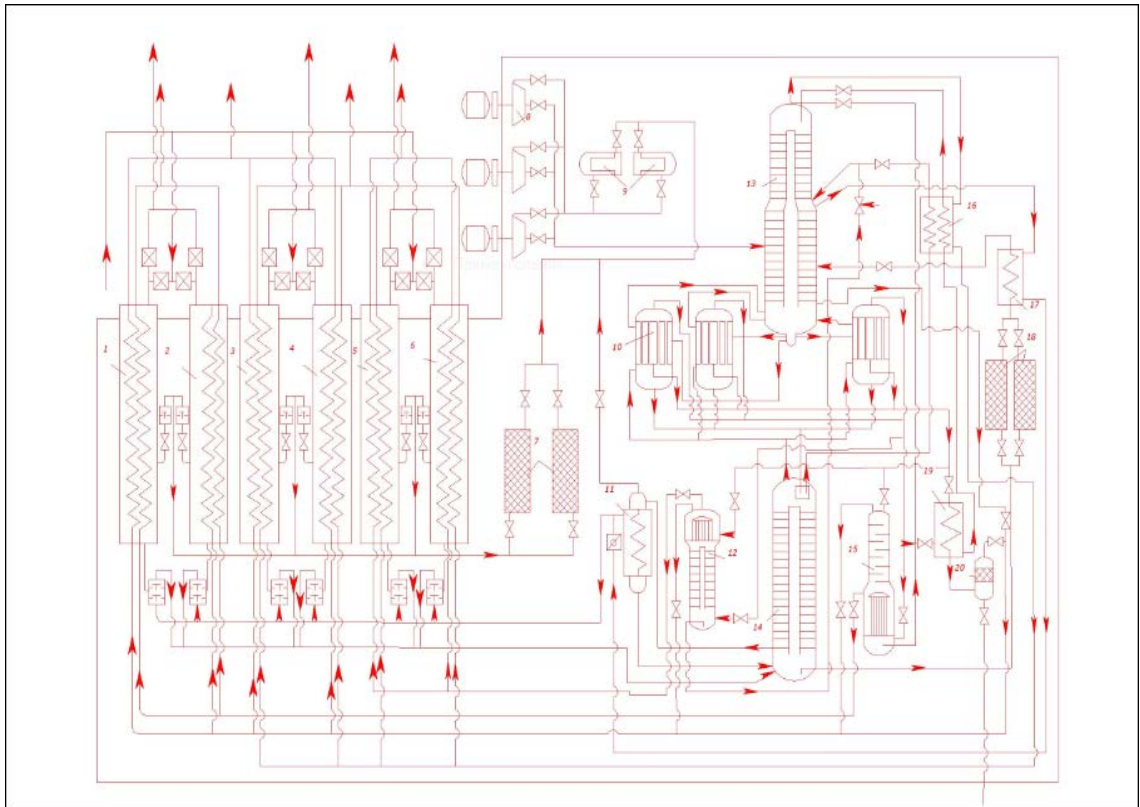


Рис.5.21. Схема блока разделения воздуха азото-кислородной установки фирмы Кобе Стил:1-6-регенераторы, 7-адсорберы  $\text{CO}_2$ , 8-турбодетандеры, 9-фильтры, 10-основные конденсаторы, 11-подогреватель азота, 12-азотная колонна, 13-верхняя ректификационная колонна, 14-нижняя ректификационная колонна, 15-колонна технического кислорода, 16-переохладитель жидкого азота, 17-переохладитель жидкого обогащенного воздуха, 18-адсорберы ацетилена, 19-выносной конденсатор, 20-отделитель ацетилена.

Воздух, охладившийся в регенераторах, направляется в нижнюю ректификационную колонну 14. Здесь происходит его предварительное разделение. Обогащенный жидкий воздух из нижней части колонны поступает в один из адсорберов ацетилена 18, затем переохлаждается в переохладителе 17 и дросселируется в середину верхней колонны 13.

Газообразный азот из верхней части нижней колонны направляется в трубное пространство основных конденсаторов 10 и ожижается за счет испарения кислорода в межтрубном пространстве. Часть газообразного азота из-под верхней крышки конденсатора отбирается в выносной конденсатор 19 и конденсатор колонны технического кислорода 15 и в них ожижается (эта часть азота имеет более высокую концентрацию, чем поступающий в основные конденсаторы газообразный азот, благодаря тому,

что в конденсаторе протекает процесс дефлегмации).

Жидкий азот из выносного конденсатора через переохладитель 16 дросселируется в сборник, расположенный в верхней части колонны. Сюда же дросселируется и жидкий азот из конденсатора колонны технического кислорода.

В результате ректификации в верхней ректификационной колонне получают жидкий технологический кислород, газообразный чистый азот и «грязный» азот.

Жидкий кислород стекает в межтрубное пространство основных конденсаторов, испаряется, в газообразном виде возвращается в колонну и участвует в процессе разделения в ней.

Часть жидкого кислорода, отбирается из нижней полости основных конденсаторов, направляется в выносной конденсатор 19. Кислород почти полностью испаряется в трубах аппарата и затем попадает в отделитель ацетилена 20, где газообразный технологический кислород отделяется от капелек жидкости. Из отделителя кислород поступает в секции змеевиков технологического кислорода в регенераторах 1, 2, 3 и 4, нагревается и выдается потребителю.

«Грязный» азот (концентрацией 95 %  $N_2$ ) отводится из средней части верхней колонны. Он проходит переохладитель обогащенного жидкого воздуха, подогреватель азота 11 и поступает в регенераторы. В подогревателе азот нагревается вследствие конденсации паров воздуха, которые отбираются из нижней колонны и после оживления вновь возвращаются в нее. Регулированием количества азота, направляемого в подогреватель, поддерживается необходимая температура на входе азота в регенераторы. Проходя по насадке регенераторов, «грязный» азот нагревается и уносит двуокись углерода и влагу, отложившееся на насадке при прохождении по ней воздуха.

После выхода из регенераторов этот поток выбрасывается в атмосферу.

Чистый азот из верхней части колонны поступает в переохладитель жидкого азота и затем направляется в соответствующие секции змеевиков регенераторов 3, 4, 5, 6, подогревается и направляется к потребителю.

Чистый кислород (концентрацией 99,5 %  $O_2$ ) получают в колонне технического кислорода 15. Для этой цели на верхнюю тарелку колонны подводится жидкий кислород из основных конденсаторов. В результате обогащения в межтрубное пространство конденсатора колонны технического кислорода сливается чистый кислород. Здесь он испаряется благодаря конденсации в трубном пространстве азота. Большая часть паров кислорода поднимается по колонне, участвуя в процессе ректификации в



ней. Около 200 м<sup>3</sup>/час технического кислорода отбирается из нижней полости колонны. Этот поток поступает в змеевики технического кислорода регенераторов 1 и 2, нагревается и выдается в качестве готового продукта. Газообразный технологический кислород из верхней части колонны технологического кислорода присоединяется к потоку технологического кислорода из выносного конденсатора.

Для получения чистого азота под давлением используется азотная колонна 12. В нижнюю часть ее подается азот из-под крышки основных конденсаторов. Поднимаясь по колонне, пары концентрируются по азоту и поступают в конденсатор, расположенный в верхней части колонны. Здесь чистый азот конденсируется, испаряя жидкий кислород, поступающий в межтрубное пространство из основных конденсаторов. Образующаяся азотная флегма орошает тарелки колонны. Из-под крышки конденсатора отбирается около 1000 м<sup>3</sup>/час чистого азота, далее он направляется в секцию змеевиков чистого азота под давлением в регенераторах 5 и 6, нагревается и выдается потребителю. Газообразный кислород из межтрубного пространства конденсатора так же, как и из колонны технического кислорода, присоединяется к потоку технологического кислорода из выносного конденсатора.

Аппараты блока разделения воздуха размещаются в стальном, одностенном сварном кожухе. Изоляцией заполняется весь внутренний объем блока. Для этой цели применяется материал по типу мипоры.

Во внутренней вставке нижней ректификационной колонны размещены 34 ситчатые двухсливные тарелки. Кроме того, одна нижняя колпачковая промывная тарелка крепится непосредственно к наружному корпусу колонны. Выше этой тарелки воздух из колонны отбирается в подогреватель азота и на турбодетандер. У верхней ректификационной колонны всего 63 ректификационные тарелки по конструкции аналогичные тарелкам нижней колонны. Самая нижняя тарелка – колпачковая.

Основной конденсатор обычного типа у него 25662 медные трубки диаметром 8×0,8 мм, длиной 1564 мм. Решетки выполнены из латуни., корпус – из меди, верхнее и нижнее днище – из нержавеющей стали.

Выносной конденсатор – витой теплообменный аппарат. Он наматывается из 2197 трубок диаметром 10×0,76 мм, длиной 22 м.

Азото-кислородная установка фирмы Линде предназначена для производства чистого азота и технологического кислорода. На установке вырабатывается 12400 м<sup>3</sup>/час чистого азота концентрацией 99,98 % N<sub>2</sub> и 8950 м<sup>3</sup>/час технологического кислорода концентрацией 95 % O<sub>2</sub>.

В установке принят холодильный цикл одного давления с расширением

части перерабатываемого воздуха в турбодетандере. Незабываемость регенераторов обеспечивается отбором части сжатого воздуха из середины регенераторов. Затем этот поток очищается от двуокиси углерода в переключающихся адсорберах. Чистый азот выводится из установки через змеевики, встроенные в азотные и кислородные регенераторы. Особенность установки – наличие газового адсорбера на всем потоке воздуха из регенераторов в нижнюю колонну. Благодаря этому перерабатываемый воздух очищается от углеводородов до попадания его в разделительный аппарат. Чтобы в конденсаторе не накапливались вредные примеси, применяются специальный адсорбер, через который циркулирует жидкий кислород из конденсатора.

### 5.5.Расчёт материального и теплового баланса

Для расчёта принимаются следующие исходные данные:

Количество перерабатываемого воздуха (при 0 °С и 760 ммрт.ст.), м <sup>3</sup> /ч	82 000
Количество получаемого кислорода (при 0 °С и 760 мм рт.ст.), м <sup>3</sup> /ч	... 4 513
Температура поступающего в аппарат воздуха, °С	.....30
Разность температур на тепловом конце теплообменника, град.	.....5
Абсолютное давление кислорода и азота на выходе из теплообменника, кгс/см <sup>2</sup>	.....1,2
Содержание кислорода в жидкости испарителя, %	.....42
Содержание азота в жидкости из карманов конденсатора, %	.....95

Находим количество воздуха и продуктов разделения (в кг/ч):

$$\text{Воздух} \dots\dots\dots V = 1,29 \cdot 82\ 000 = 105\ 780$$

$$\text{Кислород} \dots\dots\dots K = 1,43 \cdot 14\ 513 = 20\ 754$$

$$\text{Азот} \dots\dots\dots A = V - K = 105\ 780 - 20\ 754 = 85\ 026$$

Определим, какое количество пара поступает из нижней колонны в конденсатор и какое количество флегмы стекает из конденсатора в нижнюю колонну.

Приближенно можно считать, что искомое количество пара ( $A_{\text{п}}$ ), поступающего в конденсатор равно сумме количеств пара, образующегося при дросселировании воздуха в нижней колонне ( $B_{\text{п}}$ ), и пара, поднимающегося из испарителя ( $K_{\text{п}}$ ), т.е.

$$A_{\text{п}} = B_{\text{п}} + K_{\text{п}}$$

В свою очередь

$$V_{\text{п}} = V \cdot \frac{i_{\text{в}}''' - i_{\text{ж}}}{i_{\text{п}} - i_{\text{ж}}}$$

где  $V$  – количество дросселируемого воздуха, кг/ч;  
 $i_{\text{в}}'''$  – линия постоянной энтальпии, равной 34,6 ккал/кг;  
 $i_{\text{ж}}$  – энтальпия жидкости, ккал/кг;  
 $i_{\text{п}}$  – энтальпия пара, ккал/кг.

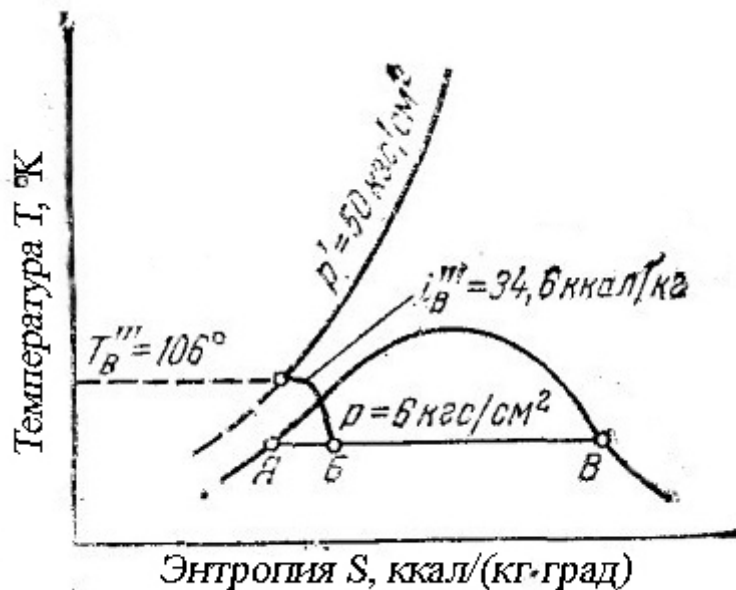


Рис. 5.23. Определение по диаграмме  $S - T$  количества пара, образующегося при дросселировании воздуха

По диаграмме  $S - T$  (рис. 10) для воздуха при давлении  $p_a = 6 \text{ кгс/см}^2$  и  $T_{\text{п}} = T_{\text{ж}} \sim 100^\circ\text{К}$  находим значение энтальпий (в ккал/кг):

Сухой насыщенный пар.....  $i_{\text{п}} = 71,3$

Жидкость.....  $i_{\text{ж}} = 31,4$

Подставив найденные значения, получим, кг/ч

$$V_{\text{п}} = 105\,780 \cdot \frac{34,6 - 31,4}{71,3 - 31,4} = 8\,484$$

Количество паров, поднимающихся из испарителя находится по следующей формуле, кг/ч

$$K_{\text{п}} = \frac{Q_{\text{зм}}}{r}$$

где  $Q_{\text{зм}}$  – количество теплоты, передаваемое в змеевике, ккал/ч;

$r$  – скрытая теплота испарения жидкости состава 42%  $O_2$  и 58%  $N_2$  (по объему) при  $p_a = 6$  кгс/см<sup>2</sup>, ккал/кг.

Определим величину  $Q_{зм}$ , ккал/ч

$$Q_{зм} = V(i_B'' - i_B''')$$

где  $i_B''$  - энтальпия воздуха, поступающего в змеевик при  $T_B'' = 145,5^\circ K$  и  $p_a = 50$  кгс/см<sup>2</sup>, равная 68,5 ккал/кг;

$i_B'''$  - энтальпия воздуха при  $T_B''' = 106^\circ K$  и  $p_B' = 50$  кгс/см<sup>2</sup>, равная 34,6 ккал/кг.

Подставив значения энтальпий, получим тепловую нагрузку змеевика, ккал/ч

$$Q_{зм} = 105\,780(68,5 - 34,6) = 3\,585\,942$$

Определим величину  $r$ . Вначале состав жидкости испарителя выразим в весовых процентах

Плотность жидкости данного объемного состава равна, кг/м<sup>3</sup>:

$$0,42 \cdot 1,43 + 0,58 \cdot 1,25 = 1,325$$

Содержание кислорода в жидкости ( в вес. %):

$$\frac{0,42 \cdot 1,43 \cdot 100}{1,325} = 45,3$$

То же азота (вес. %):

$$100 - 45,3 = 54,7$$

По диаграмме  $i - \lg p$  (рис. 5.23) кислорода и азота определим скрытые теплоты испарения этих газов при давлении  $p_a = 6$  кгс/см<sup>2</sup>, ккал/кг:

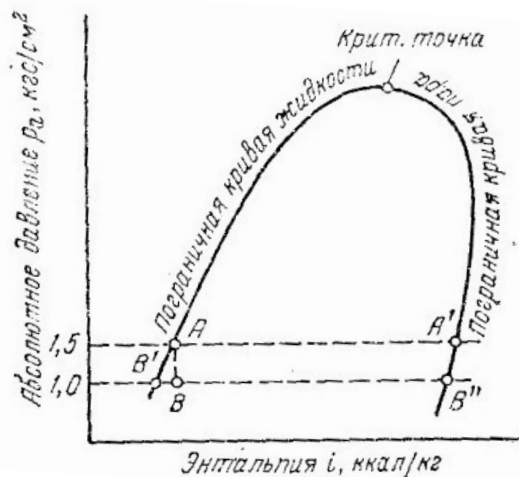


Рис. 5.24. Определение по диаграмме  $i - \lg p$  потерь жидкого кислорода на испарение при дросселировании

$$r_K = 57,5 - 13,9 = 43,6$$

$$r_A = 50,4 - 10,2 = 40,2$$

Следовательно, скрытая теплота испарения жидкости в испарителе, ккал/кг:

$$r = 43,6 \cdot 0,453 + 40,2 \cdot 0,547 = 41,7$$

Искомое количество паров, поднимающихся из сосуда испарителя, кг/ч:

$$K_{\Pi} = \frac{Q_{3M}}{r} = \frac{3\,585\,942}{41,7} = 85\,994$$

Найдем искомое количество пара, поступающего в конденсатор, кг/ч:

$$A_{\Pi} = B_{\Pi} + K_{\Pi} = 8\,484 + 85\,994 = 94\,478$$

Количество флегмы, стекающей из конденсатора в нижнюю колонну, в этом случае:

$$A_{\Phi} = A_{\Pi} - A_{\text{ж}}$$

где  $A_{\text{ж}}$  – количество жидкости, отводимой из карманов конденсатора, кг/ч.

Для этого составим материальный баланс нижней колонны по азоту, м<sup>3</sup>/ч:

$$K + A = 82\,000; \quad y_K K + y_A A = 0,791 \cdot 82\,000$$

откуда находим количество кубовой жидкости, отводимой из испарителя, м<sup>3</sup>/ч:

$$K = 82\,000 \cdot \frac{y_A - 0,791}{y_A - y_K} = 82\,000 \cdot \frac{0,95 - 0,791}{0,95 - 0,58} = 35\,238$$

Количество жидкого азота (в пересчете на газ), отводимого из карманов конденсаторов, м<sup>3</sup>/ч:

$$A = 82\,000 - K = 82\,000 - 35\,238 = 46\,762$$

По массе это составит:

жидкого кислорода из испарителя, кг/ч

$$K_{\text{ж}} = 35\,238 \cdot (1,43 \cdot 0,42 + 1,25 \cdot 0,58) = 46\,712$$

жидкого азота из карманов конденсатора, кг/ч

$$A_{\text{ж}} = 1,29 \cdot 82\,000 - 46\,712 = 59\,068$$

где 1,43 кг/м<sup>3</sup>, 1,25 кг/м<sup>3</sup> и 1,29 кг/м<sup>3</sup> – плотность кислорода, азота и воздуха при 0°С и 760 мм.рт.ст.

Найдем искомое количество флегмы, кг/ч:

$$A_{\Phi} = A_{\Pi} - A_{\text{ж}} = 94\,478 - 59\,068 = 35\,410$$

Для более точного расчета составим тепловой баланс верхней колонны и конденсатора.

В верхнюю колонну из нижней все продукты поступают в жидком виде и испаряются в верхней колонне теплотой, передаваемой из нижней колонны через конденсатор.

Найдя тепловую нагрузку конденсатора, определим количество паров азота, поступающих в конденсатор и конденсирующихся в нем, т.е. получим величину  $A_{\text{п}}$ .

Кислород поступает в теплообменник в виде насыщенного пара из парового пространства конденсатора, давление в котором примем равным  $p_a = 1,5 \text{ кгс/см}^2$ . По диаграмме  $i - lgp$  (рис. 5.22) для этого давления кислорода имеем энтальпию сухого насыщенного пара  $i_K'' = 56,3 \text{ ккал/кг}$  и температуру  $T_K'' = 94,3^\circ\text{K}$ . Таким образом температура кислорода в конденсаторе  $T_K = T_K'' = 94,3^\circ\text{K}$ . В трубки конденсатора из нижней колонны поступают пары азота концентрацией 95%  $\text{N}_2$  и под абсолютным давлением 6  $\text{кгс/см}^2$ . В этих условиях температура азота  $T_A = 97^\circ\text{K}$ . Разность  $\Delta T = T_A - T_K = 97,0 - 94,3 = 2,7$  град представляет собой температурный напор в конденсаторе, обеспечивающий передачу теплоты от жидкого кислорода к парам азота.

При расчете конденсаторов более крупных установок необходимо учитывать повышение температуры кипения кислорода в нижних слоях жидкости и уменьшении этого температурного напора в конденсаторе (так называемая «температурная депрессия»).

Абсолютное рабочее давление в верхней колонне принимаем 1,5  $\text{кгс/см}^2$ . В верхнюю колонну вносится теплота с жидким азотом из карманов конденсатора, с жидкостью испарителя и через изоляцию.

а) Определим  $Q_{A_{\text{ж}}}$  поступающую с жидким азотом из карманов конденсатора, подаваемым на верх верхней колонны.

По диаграмме  $i - lgp$  для азота определяем, что при дросселировании с 6 до 1,5  $\text{кгс/см}^2$  испаряется 17,7% подаваемой жидкости. Кроме того, по этой же диаграмме при абсолютном давлении 1,5  $\text{кгс/см}^2$  находим энтальпии:

жидкого азота -  $T_{A_{\text{ж}}} = 80,7^\circ\text{K}$ ;  $i_{A_{\text{ж}}} = 1,7 \text{ ккал/кг}$ ;

газообразный азот -  $T_{A_{\text{г}}} = 80,7^\circ\text{K}$ ;  $i_{A_{\text{г}}} = 48,5 \text{ ккал/кг}$ .

Для упрощения считаем, что из карманов конденсатора в верхнюю колонну подается чистый жидкий азот (а не концентрация 95%  $\text{N}_2$ ) и состав его при дросселировании не изменяется. Тогда

$$\begin{aligned} Q_{A_{\text{ж}}} &= A \cdot (0,177 \cdot i_{A_{\text{г}}} + 0,823 \cdot i_{A_{\text{ж}}}) = 59\,068 \cdot (0,177 \cdot 48,5 + 0,823 \cdot 1,7) \\ &= 589\,711 \text{ ккал/кг} \end{aligned}$$

б) Определим  $Q_{ж.и}$ , поступающую с жидкостью испарителя на середину колонны.

Состав жидкости испарителя:  $O_2$  – 42% по объему, или 45,3% по массе;  $N_2$  – 58% по объему, или 54,7% по массе.

Примем условно, что при дросселировании этой жидкости до абсолютного давления  $1,5 \text{ кгс/см}^2$  состав ее не изменяется, а образующиеся при этом пары имеют равновесный с нею состав. По номограмме определим состав пара: 83,5%  $N_2$  по объему, или 81,5% по массе и 16,5%  $O_2$  по объему, или 18,5% по массе. По номограмме находим также температуру жидкости этого состава и равновесного ей пара при  $p_a = 1,5 \text{ кгс/см}^2$ , равную  $T_{ж.и} = 84,5^\circ\text{К}$ . по диаграммам  $i - lgp$  для азота и кислорода находим энтальпии газа и жидкости при этой температуре:

	ккал/кг
Кислород	
жидкий.....	$i_{Кж} = 3$
газообразный.....	$i_{Кг} = 55$
Азот	
жидкий.....	$i_{Аж} = 3,8$
газообразный.....	$i_{Аг} = 48,8$

Подсчитаем количество пара, образующегося при дросселировании жидкости испарителя с абсолютного давления  $6 \text{ кгс/см}^2$  до  $1,5 \text{ кгс/см}^2$ :

$$K'_п = K \cdot \frac{i_{ж} - i_{\phi}}{i_{п} - i_{\phi}} \text{ кг/ч}$$

где  $i_{ж}$  – энтальпия жидкости состава по массе 45,3%  $O_2$  и 54,7%  $N_2$ , при  $6 \text{ кгс/см}^2$ .

По номограмме температура этой жидкости при  $p_a = 6 \text{ кгс/см}^2$  равна  $T_{ж.и} = 101^\circ\text{К}$ . Из диаграммы  $i - lgp$  имеем:

Азот жидкий, ккал/кг:

$$T_{ж.и} = 101^\circ\text{К}; i_{Аж} = 12$$

Кислород жидкий, ккал/кг

$$p_a = 6 \text{ кгс/см}^2; i'_{Кж} = 9,5$$

Отсюда, ккал/кг

$$i_{ж} = 0,453 \cdot 9,5 + 0,547 \cdot 12 = 10,85$$

$i_{\phi}$  – энтальпия флегмы того же состава при  $p_a = 1,5 \text{ кгс/см}^2$ . Из предыдущего следует, что для этого давления  $T_{ж.и} = 84,5^\circ\text{К}$ . Тогда, ккал/кг

$$i_{\phi} = 0,453 \cdot 3 + 0,547 \cdot 3,8 = 3,44$$

$i_{\pi}$  – энтальпия пара, равновесного по составу с жидкостью при абсолютном давлении  $p_a = 1,5 \text{ кгс/см}^2$ , т.е. 18,5 вес.%  $\text{O}_2$  и 81,5 вес.%  $\text{N}_2$ .

Тогда, ккал/кг

$$i_{\pi} = 0,185 \cdot 55 + 0,815 \cdot 48,8 = 50$$

Подставив подсчитанные значения, получим, %

$$K'_{\pi} = 100 \cdot \frac{10,85 - 3,44}{50 - 3,44} = 15,9 \approx 16$$

Приняв это парообразование, подсчитаем величину  $Q_{ж.и}$  по уравнению

$$\begin{aligned} Q_{ж.и} &= K \cdot [0,84 \cdot (0,453 \cdot i_{K_{ж}} + 0,547 \cdot i_{A_{ж}}) + 0,16 \cdot (0,185 \cdot i_{K_{г}} + 0,815 \cdot i_{A_{г}})] = \\ &= 43\,208 \cdot [0,84 \cdot (0,453 \cdot 3 + 0,547 \cdot 3,8) + 0,16 \cdot (0,185 \cdot 55 + 0,815 \cdot 48,8)] \\ &= 470\,064 \text{ ккал/ч} \end{aligned}$$

в) определим  $Q_{и}$  – приток теплоты через изоляцию верхней и нижней колонны.

Для нижней колонны его можно принять равным  $0,3 q_{и}$  ккал/ч, а для верхней  $0,6 q_{и}$  ккал/ч. Считая, как и прежде,  $q_{и} = 1,5$  ккал/кг, имеем, ккал/ч:

$$Q_{и} = (0,3 \cdot q_{и} + 0,6 \cdot q_{и})V = 0,9 \cdot 1,5 \cdot 105\,780 = 142\,803$$

Из верхней колонны продуктами разделения уносится теплоты: газообразным азотом, ккал/ч

$$Q_A = A_{г} \cdot i_{A_{г}} = 85\,026 \cdot 48,8 = 4\,149\,269$$

газообразным кислородом, ккал/ч:

$$Q_K = K_{г} \cdot i''_K = 20\,754 \cdot 56,3 = 1\,168\,450$$

Через конденсатор передается количество теплоты, равное разности между теплотой, уносимой из верхней колонны, и теплотой, поступающей в нее. Это соответствует тепловой нагрузке конденсатора, ккал/ч:



$$\begin{aligned}
Q_{\text{конд}} &= (Q_A + Q_K) - (Q_{A_{\text{ж}}} + Q_{\text{ж.и}} + Q_{\text{и}}) = \\
&= (4\,149\,269 + 1\,168\,450) - (589\,711 + 470\,064 + 142\,803) = \\
&= 4\,115\,142
\end{aligned}$$

Это количество теплоты передается конденсирующимися парами азота кислороду, кипящему в межтрубном пространстве конденсатора. По диаграмме  $i - lgp$  для азота находим, что при абсолютном давлении 6 кгс/см<sup>2</sup> скрытая теплота испарения (конденсации) для азота  $r_A = 40,5$  ккал/кг. Таким образом, из нижней колонны в конденсатор поступает количество паров, кг/ч

$$A_{\text{п}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{r_A} = \frac{4\,115\,141}{40,5} = 101\,608$$

а не 94 478 кг/ч, как это было приближенно подсчитано выше. Из этого количества пара в верхнюю колонну отводится  $A = 59\,068$  кг/ч и стекает обратно в нижнюю колонну в виде флегмы, кг/ч:

$$A_{\text{ф}} = A_{\text{п}} - A = 101\,608 - 59\,068 = 42\,540$$

Определим какое количество паров поднимается из конденсатора в верхнюю колонну и какое количество кислородной флегмы стекает в конденсатор.

Скрытая теплота испарения жидкого кислорода при абсолютном давлении 1,5 кгс/см<sup>2</sup> по диаграмме  $i - lgp$  для кислорода  $r_K = 50$  ккал/кг.

Общее количество образующихся в конденсаторе паров при данной нагрузке конденсатора  $Q_{\text{конд}} = 4\,115\,141$  ккал/ч будет как раз равно количеству флегмы стекающей в конденсатор из верхней колонны, а именно, кг/ч

$$K_{\text{ф}} = \frac{Q_{\text{конд}}}{r_K} = \frac{4\,115\,141}{50} = 82\,303$$

Эта флегма испаряется в конденсаторе, а часть образующихся паров ( $K_{\text{г}} = 20\,754$  кг/ч) отводится в виде продукта. Следовательно, из конденсатора в верхнюю колонну поступает пара, кг/ч:

$$K_{\text{п}}'' = \frac{Q_{\text{конд}}}{r_K} - K_{\text{г}} = 82\,303 - 20\,754 = 61\,549$$

Определим какое количество пара поднимается с верхней тарелки верхней колонны.

Из колонны отводится общее количество газообразного азота  $A_{\Gamma}$ , равного сумме количеств паров азота  $A''_{\Pi}$ , образующихся при дросселировании жидкости из карманов конденсатора, и искомого количества паров  $A'_{\Pi}$ , образующихся на верхней тарелке. Следовательно,  $A_{\Gamma} = A'_{\Pi} + A''_{\Pi}$ , откуда  $A''_{\Pi} = A_{\Gamma} - A'_{\Pi}$ . Подставив числовые значения, получим, кг/ч:

$$A''_{\Pi} = 85\,026 - 0,177 \cdot 62\,572 = 73\,950$$

Таблица 3

**Сводная таблица материального баланса**

Статья	Приход		Статья	Расход	
	кг/ч	%		кг/ч	%
Жидкий азот, поступающий из карманов конденсатора на верх колонны	59 068	28	Газообразный азот	85 026	45
Жидкость из испарителя, поступающая на середину колонны	43 208	21	Газообразный кислород	20 754	11
Приток через изоляцию верхней и нижней колонны	105 780	51	Количество флегмы, стекающей в конденсатор из верхней колонны	82 303	44

**Сводная таблица теплового баланса**

Статья	Приход, ккал/ч	Статья	Расход, ккал/ч
Жидкий азот, поступающий из карманов конденсатора на верх колонны	589 711	Газообразный азот	4 149 269
Жидкость из испарителя, поступающая на середину колонны	470 064	Газообразный кислород	1 168 450
Приток через изоляцию верхней и нижней колонны	142 803	Количество флегмы, стекающей в конденсатор из верхней колонны	4 115 141

***Расчет верхней ректификационной колонны****Подбор конструктивного материала*

При конструировании химической аппаратуры следует применять стойкие металлические и неметаллические конструкционные материалы в заданных агрессивных средах. Важно учитывать все виды возможного коррозионного разрушения материалов в агрессивной среде при заданных рабочих параметрах.

Принимаем высоколегированную сталь 10X17N13M2T. Сталь 10X17N13M2T применяется для обечаек, днищ, фланцев, трубных решеток, патрубков штуцеров, тарелок и других деталей сварной, кованной, литой химической аппаратуры, работающих в условиях рабочих температур -253 до +610°C и неограниченным давлением.

Для испарителя и дефлегматора выбираем сталь легированную 12X18N10T.

Остальные детали, не соприкасающиеся с токсичной, коррозионной средой, изготавливаются из стали Ст3.

***Определение числа теоретических тарелок.*** Верхняя часть ректификационной колонны, расположенная выше уровня ввода разделяемой смеси, называется *концентрационной секцией*. В ней повышается концентрация ком-

понента смеси (дистиллята), которым при разделении воздуха является азот. Нижняя часть колонны, расположенная ниже уровня ввода смеси, называется *отгонной секцией*. В ней происходит отгонка низкокипящего компонента (азота) и вследствие этого – повышение концентрации высококипящего компонента – кислорода.

Число теоретических тарелок определяют обычно графическими методами. Достаточно простым является метод Мак-Кэба и Тиле. В основу метода положено допущение о постоянстве количества поднимающихся паров и стекающей жидкости на рассматриваемом участке колонны до ввода какого-либо материального или теплового потока.

Из графика имеем для концентрационной секции 3, а для отгонной – 5 теоретических тарелок. Принимаем, учитывая влияние аргона, к.п.д. тарелок для концентрационной секции 0,3 и для отгонной 0,2. Тогда получим число фактических тарелок

в концентрационной секции  $\frac{3}{0,3} = 10$

в отгонной секции  $\frac{5}{0,2} = 25$

а всего тарелок в колонне  $10 + 25 = 35$

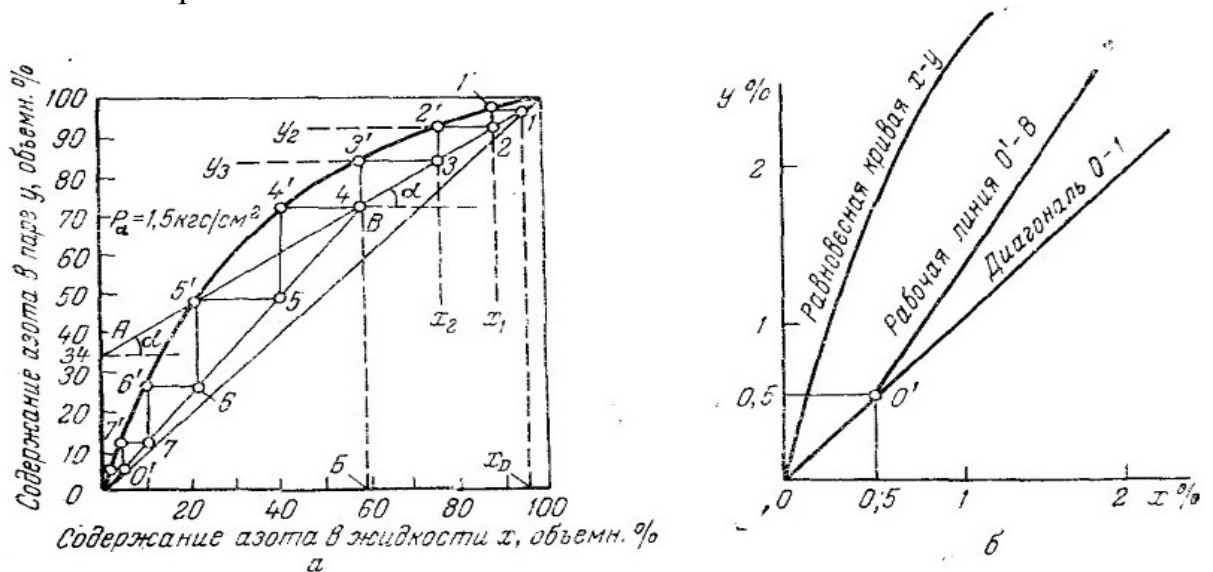


Рис. 12. Графическое определение числа теоретических тарелок в верхней колонне: а) общий график; б) нижняя часть графика в увеличенном масштабе.

Принимаем практическое число тарелок в верхней ректификационной колонне: 36 шт.

Выбранное значение соответствует числу тарелок в верхней ректификационной колонне промышленного изготовления. Тем самым это означает правильность выполненных расчетов по определению числа тарелок в верхней ректификационной колонне.

### *Расчет обечайки колонны*

Цилиндрические обечайки при избыточном давлении среды в аппарате до  $10 \text{ мн/м}^2$  изготавливаются преимущественно из листов вальцовкой с последующим соединением стыков сваркой. Расчет производится для проверки толщины стенки обечайки выбранного типа колонны технологическим условиям.

Определение номинальной расчетной толщины стенки  $S$  обечайки исходя из прочности производится по формуле:

$$S_p = \frac{P \cdot D_B}{2 \cdot \varphi_{ш}[\sigma] - P}$$

где  $P$  – рабочее давление аппарата,  $P = 0,15 + 0,2 = 0,35$  МПа;

$\varphi_{ш}$  – коэффициент прочности продольного сварочного шва. Принимаем  $\varphi_{ш} = 0,9$ .

$[\sigma]$  – допускаемое напряжение для стали 10X17H13M2T. Номинальное допускаемое напряжение для данной марки стали  $[\sigma] = 130$  МПа.

Подставив данные в формулу, получим, м :

$$S_p = \frac{0,35 \cdot 2,8}{2 \cdot 0,9 \cdot 130 - 0,35} = 0,0042$$

При расчете толщины стенки необходимо делать прибавку на коррозионный допуск. Толщина стенки обечайки с учетом допуска составит:

$$S = S_p + c_1 + c_2$$

где  $c_1$  – прибавка на коррозию металла. При расчетном сроке службы колонны 10 лет, прибавка составит, м :

$$c_1 = 0,01 \cdot 10 = 0,1 \text{ мм} = 0,0001$$

$c_2$  – прибавка на минусовой допуск,  $c_2 = 0,8$  мм

Тогда, м :

$$S = 0,0042 + 0,0001 + 0,0008 = 0,0051$$

Ближайшее значение толщины стенки по сортименту  $S = 6$  мм, следовательно, выбранный тип колонны с толщиной стенки обечайки  $S = 8$  мм, соответствует заданным условиям.

Проверим условие:

Допустимое давление в обечайке определяется по формуле:

$$P_d = \frac{2 \cdot \sigma_d \cdot \varphi_{ш} \cdot (S - C_K)}{D_B + (S - C_K)}$$

где  $\sigma_d$  – допускаемое напряжение для стали 10X17H13M2T.  $\sigma_d = 130$  МПа;

$\varphi_{ш}$  – коэффициент прочности продольного сварочного шва.  $\varphi_{ш} = 0,9$ ;

$D_B$  – диаметр внутренней колонны.

Подставив значения в формулу, получим, Мпа :

$$P_d = \frac{2 \cdot 130 \cdot 0,9 \cdot (0,006 - 0,001)}{2,8 + (0,006 - 0,001)} = 0,42$$

Полученное давление намного превышает рабочее давление в колонне:

$$0,15 \text{ МПа} < 0,42 \text{ МПа}$$

Следовательно, выбранная обечайка удовлетворяет условиям работы колонны.

#### *Расчет толщины стенки днища*

Одной из рациональных форм днищ в цилиндрических аппаратах (с точки зрения восприятия давления) является эллиптическая. Штампованные эллиптические днища применяют в аппаратах, работающих под избыточным давлением до 10 МПа. Расчет производится для проверки соответствия выбранной толщины стенки днища технологическим условиям.

Определение номинальной расчетной толщины стенки эллиптического днища  $S'$  производится по формуле:

$$S' = \frac{R_B \cdot (P + P_{ж})}{2\sigma_{\Delta}\varphi - (P + P_{ж})}$$

где  $R_B$  – внутренний радиус кривизны в вершине днища, м. для стандартных днищ  $R_B = D_B$ , поэтому принимаем  $R_B = 2,8$  м;

$P$  – рабочее давление аппарата,  $P = 0,15 + 0,2 = 0,35$  МПа;

$\sigma_{\Delta}$  – допускаемое напряжение для стали 10X17H13M2T.  $\sigma_{\Delta} = 130$  МПа;

$\varphi$  – коэффициент прочности продольного сварочного шва.  $\varphi_{ш} = 0,9$ ;

$P_{ж}$  – дополнительное давление, создаваемое объемом кубовой жидкости на днище колонны.

Определим объем кубовой жидкости по формуле, м<sup>2</sup>:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^2 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 1,45^2 = 12,76$$

Определим массу кубовой жидкости по формуле:

$$m = V \cdot \rho$$

где  $\rho$  – плотность жидкого кислорода,  $\rho = 1,429 \text{ г/см}^3$

Отсюда, кг:

$$m = 12,76 \cdot 1429 = 18\,234$$

Площадь днища определяем по формуле,  $\text{см}^2$ :

$$S = \frac{\pi D^2}{2} = \frac{3,14 \cdot 2,8^2}{2} = 12,3 \text{ м}^2 = 12\,300$$

Зная массу и площадь днища найдем давление жидкости на  $1 \text{ см}^2$  площади по формуле,  $\text{кг/см}^2$  или Мпа:

$$P_{\text{ж}} = \frac{m}{S} = \frac{18\,234}{12\,300} = 1,48\,0,148$$

Подставив известные значения в формулу, получим, м:

$$S' = \frac{2,9 \cdot (0,35 + 0,148)}{2 \cdot 0,9 \cdot 130 - (0,35 + 0,148)} = 0,0062$$

Общая толщина стенки S днища с учетом допуска составит:

$$S = S' + c_1 + c_2$$

где  $c_1$  – прибавка на коррозию металла,  $c_1 = 0,0001 \text{ м}$

$c_2$  – прибавка на минусовой допуск,  $c_2 = 0,0006 \text{ м}$ .

Подставив данные в формулу, получим, м:

$$S = 0,0062 + 0,0001 + 0,0006 = 0,007$$

Полученное значение совпадает со значением по сортименту  $S = 8 \text{ мм}$ , и такой же как у обечайки колонны (принятое).

Проверим выполнение условия:

$$\frac{S - C_K}{D_B} = \frac{8 - 1}{2800} = 0,0025 < 0,1$$

Т.е. условие выполнено.

Допускаемое давление в днище определяем по формуле:

$$P_{\text{д}} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{д}} \cdot \varphi_{\text{ш}} \cdot (S - C_K)}{D_B + (S - C_K)}$$

где  $\sigma_d$  – допускаемое напряжение для стали 10X17H13M2T.  $\sigma_d = 130$  МПа;

$\varphi_{ш}$  – коэффициент прочности продольного сварочного шва.  $\varphi_{ш} = 0,9$ ;

$D_B$  – диаметр внутренней колонны, Мпа.

$$P_d = \frac{2 \cdot 130 \cdot 0,9 \cdot (0,006 - 0,001)}{2,8 + (0,006 - 0,001)} = 0,42$$

Полученное давление намного превышает рабочее давление в колонне:

$$0,15 \text{ МПа} < 0,42 \text{ МПа}$$

Следовательно выбранный тип днища удовлетворяет условиям работы колонны.

#### *Гидравлический расчет тарелок верхней ректификационной колонны*

В установках разделения воздуха с большой производительностью (более  $100 \text{ м}^3/\text{час}$ ) применяют колонны с тарелками. Наиболее широко используют ситчатые тарелки, изготавливаемые из перфорированного листа с отверстиями диаметром  $0,9\text{--}1,2 \text{ мм}$  при шаге  $3,25 \text{ мм}$ .

Для расчетной колонны применяем ситчатую тарелку.

Дальнейшие расчеты проводятся для определения конструктивных размеров тарелки, соответствующих ее нормальной работе.

Расчет тарелок производится, согласно методике расчета конструктивных размеров ректификационных тарелок, разработанной лабораторией процессов и аппаратов ВНИИКИМАШа.

Определение потоков по высоте колонны:

Количество пара в сечении II-II,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$G_H = 53,9 \cdot 820 = 44\ 198$$

Количество жидкости,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$g_H = 20,6 \cdot 820 = 16\ 892$$

Количество пара в сечении I-I,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$G_I = 47,205 \cdot 820 = 38\ 708$$

Количество жидкости,  $\text{м}^3/\text{ч}$ :

$$g_H = 67,2 \cdot 820 = 55\ 104$$

Размеры тарелок, мм:

$$\text{Наружный диаметр } D_H = 2\ 800$$



Диаметр вытеснителя  $D_{\text{вн}} = 1\ 120$  мм

Высота сливной перегородки  $z_1 = 10$  мм

Высота подпорной перегородки с учетом толщины дна кармана  $z_2 = 32$  мм

Высота начального гидравлического затвора  $a = 7$  мм

Число сливов  $n = 3$

Сетка с отверстиями  $d = 1$  мм

и с шагом  $t = 3,25$  мм

расстояния между тарелками  $H_T = 130$  мм

Тарелка работает всем сечением.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
Глава 1. Производство аммиака .....	4
1.1. Очистка природного газа от серосодержащих соединений.....	4
1.2. Расчет установки двухступенчатой конверсии $\text{CH}_4$ и $\text{CO}$ .....	23
1.3. Расчет установки по очистке конвертированного газа от $\text{CO}_2$	51
1.4. Расчет установки для синтеза $\text{NH}_3$ .....	60
Глава 2. Производство азотной кислоты средней концентрации.....	110
2.1. Составление материального баланса контактного узла.....	114
2.2. Составление теплового баланса контактного узла.....	120
2.3. Расчет материального и теплового балансов холодильника-конденсатора.....	124
2.4. Расчет добавочного воздуха и воды на образование $\text{HNO}_3$ ...	128
2.5. Расчет энергии на компрессию воздуха и нитрозных газов.....	131
2.6. Расчет энергии, вырабатываемой в газовых турбинах.....	134
2.7. Расчет холодильника-конденсатора.....	135
2.8. Расчет процесса абсорбции по тарелкам.....	138
2.9. Расчет теплового баланса процессов, протекающих на первой тарелке .....	146
Глава 3. Производство синтетического карбамида.....	151
3.1. Технологическая схема производства карбамида .....	153
3.2. Расчет материального баланса .....	157
3.3. Расчет материального баланса колонны синтеза .....	159
3.4. Расчет материального баланса стриппер-аппарата .....	163
3.5. Расчет материального баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции.....	165
3.6. Расчет теплового баланса колонны синтеза карбамида.....	168
3.7. Расчет теплового баланса стриппер-аппарата .....	172
3.8. Расчет теплового баланса ректификационной колонны второй ступени дистилляции .....	174
3.9. Расчет основных параметров колонны синтеза карбамида...	177
Глава 4. Производство метанола и высших синтетических спиртов....	179
4.1. Расчет материального баланса синтеза метанола.....	190
4.2. Тепловой баланс колонны синтеза метанола.....	199
Глава 5. Разделение воздуха глубоким охлаждением.....	212

5.1 Теоретические основы процессов глубокого охлаждения.....	212
5.2. Циклы глубокого охлаждения.....	216
5.3. Ректификация воздуха.....	223
5.4. Промышленные установки разделения воздуха.....	227
5.5. Расчёт материального и теплового баланса.....	238

Учебное издание

**Гаврилюк Андрей Николаевич**  
**Дормешкин Олег Борисович**  
**Эркаев Актам Улашевич**  
**Шарипова Хабиба Тешаевна**

# **ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА И АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*  
Компьютерная верстка *А. А. Селиванова*  
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 31.11.2019. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 9,4. Уч.-изд. л. 9,7.  
Тираж 75 экз.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.