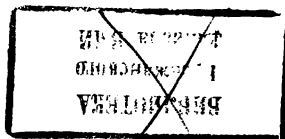
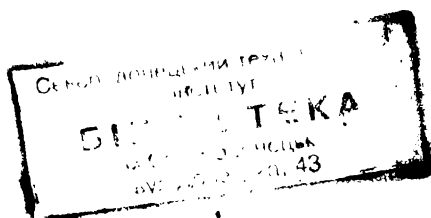


В. И. АТРОЩЕНКО, А. М. АЛЕКСЕЕВ, А. П. ЗАСОРИН,
И. П. КИРИЛЛОВ, В. И. КОНВИСАР, А. Я. ЛОБОЙКО,
А.В. ШАПКА, А. Р. ЯСТРЕБЕНЕЦКИЙ

ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА

Под редакцией академика АН УССР
В. И. Атрощенко

Допущено Министерством высшего
и среднего специального
образования УССР
в качестве учебника
для студентов химико-технологических
специальностей вузов



Киев
Головное издательство
издательского объединения
«Вища школа»
1985

Технология связанного азота / В. И. Атрощенко, А. М. Алексеев, А. П. Засорин и др.; Под ред. акад. АН УССР В. И. Атрощенко.— К. : Вища шк. Головное изд-во, 1985.— 327 с.

В учебнике изложены теория и технология связывания (фиксации) атмосферного азота в первичные продукты — аммиак и оксид азота (II). Описаны способы получения исходных технологических газов (водорода, азота, кислорода, синтез-газа), при этом основное внимание уделено процессам переработки природного газа в сырье для азотной промышленности; изложены принципы разделения воздуха и коксового газа криогенным методом. Рассмотрены основы технологии переработки аммиака в азотную кислоту, карбамид, аммиачную селитру, а также производство метанола.

Для студентов химико-технологических специальностей вузов и факультетов. Может быть полезен инженерно-техническим работникам химической и других отраслей промышленности, связанных с производством и применением аммиака, азотной кислоты, карбамида и другой продукции азотных заводов.

Табл. 77. Ил. 166. Библиогр.: 26 назв.

Рецензенты: доктор технических наук профессор *И. М. Коганский* (Одесский политехнический институт), доктор технических наук профессор *В. Д. Пархоменко* (Днепропетровский химико-технологический институт)

Редакция литературы по химии, химической технологии, горному делу и металлургии
Зав. редакцией *Т. С. Антоненко*

Азотная промышленность является важной, бурно развивающейся отраслью химической промышленности. От уровня ее дальнейшего развития зависит обеспечение сельского хозяйства азотными удобрениями, а промышленности — разнообразными азотсодержащими соединениями.

Решения Коммунистической партии Советского Союза об усилении развития химической промышленности требуют дальнейшего расширения подготовки инженерных и научных кадров, повышения их научного и технического уровня. Настоящий учебник поможет студентам химико-технологических специальностей вузов овладеть физико-химическими и инженерными основами технологии связанного азота.

В учебнике, составленном в соответствии с программой курса, описаны история развития азотной промышленности и методы связывания атмосферного азота, получение азота, водорода, освещены основные вопросы технологии связанного азота: синтез аммиака и спиртов, производство азотной кислоты, карбамида и аммиачной селитры. Приведены схемы производств и конструкции главных аппаратов. Освещены вопросы эффективности производства и качества продукции.

В книге изложены основы разделения газов криогенным методом, переработка природных, нефтяных и коксового газов с целью получения водорода и азотоводородной смеси для синтеза аммиака и метанола. Рассмотрены новые теоретические исследования и практические данные, опубликованные в печати за последние десять лет. Кратко освещены также вопросы экономики азотной промышленности, оптимизации производственных процессов и техники безопасности.

Введение и главы I, VI, IX, X написаны В. И. Атрощенко, главы II и VII — В. И. Конвисаром, главы III, IV — А. Р. Ястребенецким, глава V — И. П. Кирилловым, А. М. Алексеевым и А. Я. Лобойко, глава VIII — А. П. Засориным, глава XI — В. И. Атрощенко и А. П. Засориным, глава XII — А. В. Шапкой.

1. ПРОБЛЕМА АЗОТА

Проблема получения соединений азота является жизненно важно для развития человечества.

Тысячелетия труда и наблюдений позволили установить огромное значение соединений азота для повышения продуктивности сельского хозяйства и улучшения жизни и быта человека.

Важной частью всякого живого организма являются белки, в состав которых входит азот. В сутки человек потребляет 70—100 г белков, содержащих 13—16 г азота. Человеческий организм не может использовать для синтеза белков азот минерального происхождения. Только растения, обеспечивающие человека и животных белками, способны синтезировать белковые вещества непосредственно из нитратов или аммонийных соединений.

Азот входит в состав различных химических соединений: нитратов, нитритов, нитридов, аминов, нитросоединений, аминокислот, diazo-соединений и т. д. Исключительно велика роль азота в образовании жизни на Земле. Он является составной частью белков, нуклеиновых кислот, ферментов, нуклеопротеидов и др.

Известно, что основную массу растительных и животных организмов образуют четыре элемента; углерод, кислород, водород, азот. Источником первых трех элементов для растительного организма является углекислый газ воздуха и вода. Источником азота являются минеральные соли. Азот воздуха высшим растениям недоступен. Они неспособны непосредственно связывать свободный молекулярный азот.

Организм человека или животного лишен способности пользоваться для синтеза белков азотом неорганических соединений. Белковый азот, содержащий питательные вещества, нельзя заменить ничем другим. Содержание белка составляет: в мясе — 18—21 %, в рыбе — 15—23 %, в хлебе — 5,5—10 %, в горохе — 19—23 %, в яйце — 12,6 %. При недостатке в организме белков он приходит к истощению и гибели.

Проблема питания человека является вечной проблемой развития человечества. В конце прошлого века ученые мира были встревожены за судьбы будущего человечества. Урожайность сельскохозяйственной продукции непрерывно падала, а население Земли резко увеличивалось. В 1830 г. оно составляло 1 млрд., 1930 г. — 2, сегодня — более 4,5, к 2000 г. достигнет 6,2 млрд. человек.

Запасы природных соединений азота очень ограничены. Уже дав-

но стало ясно, что местные способы получения селитры из отходов сельского хозяйства в селитряницах не могут удовлетворить потребность человечества в азоте. Исчерпаемость природной селитры, содержащей природный азот, вызвала поиски учеными путей связывания атмосферного азота в оксид азота (II) и аммиак. Дело оказалось нелегким.

Об эффективности применения удобрений в сельском хозяйстве можно судить по приведенным данным:

Страна	Применение удобрений, кг/га	Сбор зерна, ц/га
Бельгия	316,8	35,3
Англия	143,5	30,8
Голландия	446,5	36,2
Дания	129,0	35,6
Италия	45,7	20,3
США	30,3	18,4
Франция	89,7	20,8
ФРГ	236,5	28,3

Увеличение урожая пшеницы при применении азотных удобрений составляет 12—25 кг на 1 кг азота, а картофеля — 100—150 кг. С 1 га пашни сейчас можно получить 35—60 ц зерна вместо 7—8 ц с пашни без применения азотных удобрений.

Один голландский агроном при применении минеральных удобрений с четырех кустов картофеля получил урожай массой 600 кг.

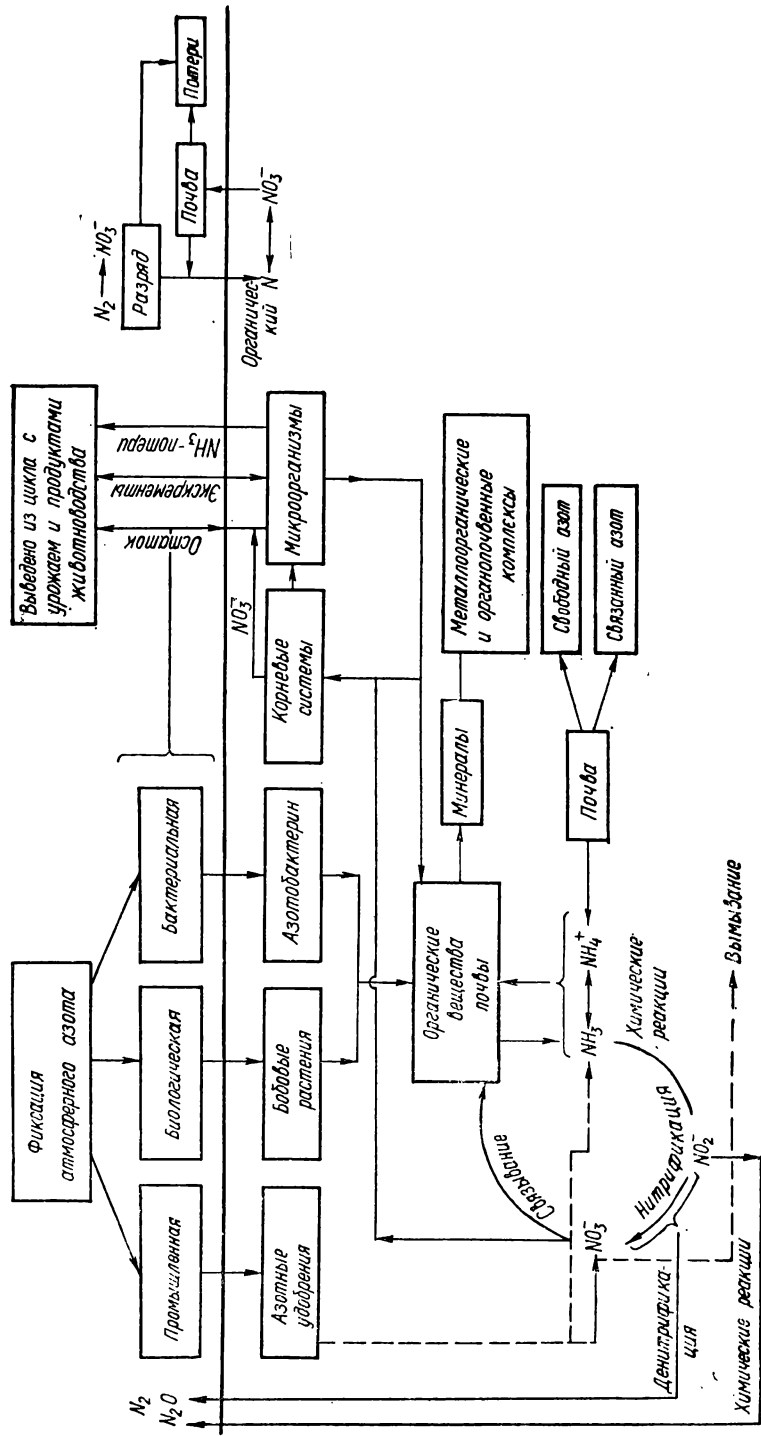
Академик Н. М. Жаворонков, отмечая огромное значение удобрений и прогресс техники их производства, считает, что при полноценном использовании процесса фотосинтеза можно рассчитывать на пищевые ресурсы, достаточные для жизни более чем 100 млрд. человек. При правильном использовании современных достижений химической науки наши жизненные ресурсы практически безграничны.

Кроме природных селитр соединения азота в сравнительно небольших количествах входят в состав углей (1—2,5 %), нефти (0,02—1,5 %), торфа, содержатся в виде нитратов и аммонийных солей в речной и дождевой воде, имеются в виде разнообразных органических соединений в поверхностном слое земли. Но основное количество азота (примерно $4 \cdot 10^{16}$ т) содержится в атмосферном воздухе. На 1 га земной поверхности приходится около 80 тыс. т азота.

По данным А. Е. Ферсмана, содержание азота в земной коре составляет 0,04, водорода 1,0 и кислорода 49,13 % (мас.).

В результате круговорота азота в природе происходит синтез из элементарного азота его соединений, которые потребляются растениями и животными, и последующее частичное разложение соединений азота снова до N_2 (см. схему на с. 6).

Потери фиксированного азота почвой связаны с денитрификацией его соединений, вызываемой особыми бактериями, находящимися в почве. Часть связанного азота вымывается из почвы водой и уносится в моря. Значительное количество азота, усваиваемого сельскохозяйственными растениями, вообще не возвращается в почву. Все это, а также необходимость повышения урожайности сельскохозяйственных



Круговорот азота в природе

культуры требует непрерывного внесения в почву большого количества соединений азота.

Для повышения продуктивности сельскохозяйственного производства и разрешения проблемы питания населения земного шара огромное значение имеет использование минеральных удобрений, в особенности азотных. Количество азота, уносимого растениями из почвы в условиях современного земледелия, приведено в табл. 1.

Таблица 1. Количество азота, уносимого растениями из почвы за один урожай

Культура	Содержание азота, %		Урожай, ц/га	Унос азота с урожаем, кг/га
	в зерне, клубнях, корнях	в соломе, ботве, листьях		
Пшеница	2,1	0,5	15—30	45—110
Рожь	1,8	0,4	20	50
Сахарная свекла	0,2	0,4	200—270	90—170
Картофель	0,3	0,5	200—350	100—175

Для дальнейшего повышения урожайности необходимы не только компенсация потерь азота почвой, но и непрерывное увеличение норм внесения азотных удобрений.

В настоящее время существуют два метода фиксации атмосферного азота: биологический и технический.

2. БИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Биологическая фиксация азота атмосферы связана с жизнедеятельностью находящихся в почве микроорганизмов — бактерий. Более 150 лет назад было установлено, что почва, на которой росли бобовые растения — горох, вика, люпин, клевер, бобы, — становится более плодородной. Такое действие бобовых растений связано с тем, что на корнях этих растений живут бактерии, усваивающие непосредственно азот из воздуха. Например, люцерна оставляет в почве до 70 кг азота на 1 га. На каждом гектаре почвы, занятой бобовыми растениями, имеющими на корнях клубеньки, связывается от 100 до 300 кг азота в год. На возможность связывания азота воздуха некоторыми микроорганизмами впервые обратил внимание физик П. С. Коссович в 1896 г. Исследуя клубеньки бобовых растений, М. С. Воронин в 1865 г. обнаружил, что они содержат микроорганизмы, в состав которых входит большое количество азота. Бактерии, живущие в симбиозе с корнями бобовых растений, питаются соками растений, поглощают азот воздуха и перерабатывают его в форму, доступную для усвоения растениями.

В начале XX в. были обнаружены свободно живущие бактерии, названные Бейериком азотобактерами, которые в процессе жизнедеятельности также способны превращать азот воздуха в форму, усвояемую растениями. Азотобактеры дают до 50 кг азота на 1 га почвы. В настоящее время производится препарат нитрагин, способствующий быстрому размножению клубеньковых бактерий.

С. Н. Виноградскому удалось выделить из почвы группу бактерий, способных окислять (нитрифицировать) аммиак и соли аммония в нитраты.

Исследованиями К. А. Тимирязева, Д. Н. Прянишникова, М. В. Федорова и многих других ученых в нашей стране заложены основы научного развития биологического метода обогащения почвы связанным азотом. В СССР общее количество азота, связываемого биологическим методом (посевы бобовых в сочетании с современными способами размножения бактерий), достигает нескольких миллионов тонн в год.

Сейчас ведутся эксперименты по пересадке пшенице генов живущих в почве бактерий, которые придают им способность усваивать (фиксировать) атмосферный азот. Если они удадутся ученым, то это будет настоящей революцией в сельском хозяйстве, ликвидацией дефицита азотных удобрений. Новую высокопродуктивную «породу» полезных бактерий, обладающих уникальной способностью усваивать и превращать бесполезный для растительного мира азот атмосферы в формы, доступные растениям, вывели микробиологи Украины.

Один килограмм дрожжевой массы может дать до 100 кг белковых веществ, которые могут использовать животные.

Связанный азот поступает в почву также с атмосферными осадками в виде азотной и азотистой кислот, образующихся из воздуха при электрических разрядах. Количество связанного азота, вносимого в почву с осадками, по М. В. Федорову, составляет от 4 до 15 кг на 1 га в год.

Потребность сельского хозяйства в азотных удобрениях постоянно увеличивается. Вместо 30—50 кг азотных удобрений, вносимых в среднем сейчас на 1 га почвы под технические культуры, агрохимики считают необходимым довести норму внесения азотных удобрений до 200—450 кг на 1 га.

При относительной простоте биологического метода фиксации атмосферного азота его отличает малая скорость протекания процесса.

Получение белка из нефти основано на использовании микроскопическими организмами, например дрожжами, живущими в питательной среде — нефти, природном газе, — кислорода и азота в присутствии некоторых минеральных веществ. Эти белки содержат до 10—15 % азота.

Академик А. Н. Несмеянов выдвинул вопрос о синтезе продуктов питания. Основные виды пищевых продуктов — белки, углеводы, жиры, соли, витамины — могут быть получены из минерального сырья. Из парафиновых углеводородов можно получать аминокислоты, т. е. белки; из синтетических жирных кислот и глицерина — жиры; на основе крахмала и сахара — углеводы. Эти продукты позволяют получать синтетическое мясо.

3. ТЕХНИЧЕСКИЙ МЕТОД ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Технический метод фиксации атмосферного азота характеризуется бурными темпами развития. Он позволяет получать минеральные удобрения с высоким содержанием азота, применение которых оказывает

быстрое агрохимическое воздействие на повышение урожайности. Азотные удобрения, получаемые в виде солей, жидкого аммиака и других азотсодержащих веществ, могут сохраняться длительное время без разложения и легко транспортируются. Внесение их в почву в большом количестве позволяет резко повысить урожайность сельскохозяйственных, в особенности технических, культур (табл. 2).

Следует учитывать, что растения могут усваивать азот в форме органических соединений, находящихся в почве в виде ионов аммония,

Таблица 2. Увеличение урожая при применении минеральных удобрений (в кг на 1 кг питательных веществ)

Культура	Питательные вещества в пересчете на		
	N ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O
Озимая пшеница	12—25	7—20	3—7
Хлопчатник	10—12	5—6	2
Сахарная свекла	120—160	50—55	40—50
Картофель	120	40—50	40—50

амидов и нитратов. Большие количества азота, содержащегося в почве в виде органических соединений, растениями не усваиваются.

В осуществлении подъема продуктивности сельского хозяйства наряду с другими важными мероприятиями большое значение имеет применение химических удобрений. Стоимость продукции сельского хозяйства, дополнительно получаемой в результате применения азотных удобрений, в течение 2—3 лет покрывает расходы, связанные со строительством азотно-туковых заводов.

Главными продуктами азотной промышленности являются аммиак, азотная кислота и получаемые на их основе соли и удобрения. Доля азотных удобрений в общем объеме производства минеральных удобрений составляет примерно 40 %. Почти все азотные удобрения являются соединениями аммиака или азотной кислоты (или оксидов азота). Новое слаборастворимое азотное удобрение — оксамид (CONH₂)₂ — получают на основе синильной кислоты или циана.

Технический метод связывания атмосферного азота имеет не меньшее значение и для развития всей химической промышленности, укрепления обороны страны и удовлетворения бытовых запросов населения.

Путем нитрования различных органических веществ (толуола, фенола, уротропина, ксилола, пентаэритрита, бензола, нафталина, антрацена, целлюлозы, глицерина и др.) получают их нитропроизводные, имеющие разнообразное применение в качестве взрывчатых веществ в военной и горнодобывающей технике, в строительстве дорог и гидротехнических сооружений, в качестве полупродуктов при синтезе красителей и других химических препаратов.

Азот является составной частью органических соединений — аминов, амидов, нитрилов, цианатов, оксимов, лактамов и др., применяемых при синтезах самых различных веществ, в том числе таких

важнейших полимеров, как полиамиды, полиуретаны, полиакрилонитрил и т. д.

Азотная кислота и оксиды азота применяются как окислители, например, в ракетной технике, в производстве серной кислоты нитрозным методом для окисления сернистого ангидрида. Оксид азота (IV) применяется также для стерилизации семян перед внесением их в почву, при этом за 15 мин уничтожаются даже самые стойкие из вредных микробов и грибов. Соли, образуемые аминами и феноксиуксусной и трихлорфеноксиуксусной кислотами, широко используются в качестве гербицидов.

Одно из самых «молодых» азотных удобрений — карбамид — используется и как белковая добавка в кормовые рационы жвачных животных. В последнее время начинают применять медленно растворимые в почве карбамидо-формальдегидные удобрения, дающие очень высокий прирост урожая, в особенности хлопчатника.

4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА

Современное бурное развитие технического метода фиксации атмосферного азота связано с глубоким изучением физических и химических свойств этого элемента и его соединений.

В обычных условиях азот — газ с критической температурой 125,84 К, критическим давлением 3,35 МПа. Температура кипения азота при атмосферном давлении равна 77,2 К, температура плавления 63,1 К. В твердом состоянии азот существует в двух модификациях — кубической и гексагональной. Молекулярная масса азота равна 28,016, молекулярный объем 22,404 л/моль (при 273 К и 0,1 МПа). Молекула азота двухатомна ($N \equiv N$).

Атмосферный азот состоит из двух изотопов; ^{14}N (99,63 %) и ^{15}N (0,37 %). Изотоп ^{15}N используется для захвата тепловых нейтронов в атомных реакторах. Известны радиоактивные изотопы азота ^{13}N и ^{16}N . Ядра азота содержат семь протонов и в соответствии с атомной массой изотопов ^{13}N , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}N — шесть, семь, восемь и девять нейтронов.

Атом азота имеет семь электронов, из них пять находится во внешнем слое. Электронная формула атома азота — $1s^2 2s^2 2p^3$ — соответствует расположению электронов в двух слоях (рис. 1). В K -слое имеются два электрона ($1s^2$). Слой L имеет два уровня с общим числом электронов — пять; на одном — два электрона ($2s^2$), на другом — три электрона ($2p^3$). Электроны стремятся расположиться таким образом, чтобы число неспаренных электронов с параллельными спинами было минимальным. Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов (p -электронов).

В основном атом азота имеет три неспаренных электрона, которые и определяют его истинную валентность.

Простейшее соединение азота с водородом — аммиак NH_3 . Довольно стойким соединением азота с водородом является гидразин NH_2-NH_2 . Известны другие водородные соединения азота: азотистоводородная кислота N_3H , диимид $NH=NH$, гидроксилламин NH_2OH и др. Гидразин используется как реактивное топливо.

С кислородом азот образует следующие оксиды: оксид азота (I) N_2O , оксид азота (II) NO , оксид азота (IV) NO_2 , или N_2O_4 , оксид азота (III), или азотистый ангидрид, N_2O_3 , оксид азота (V), или азотный ангидрид, N_2O_5 . К кислородным соединениям азота относятся также азотистая HNO_2 и азотная HNO_3 кислоты.

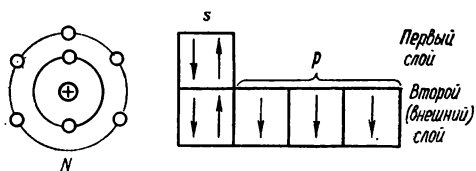
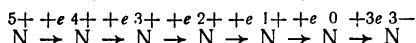
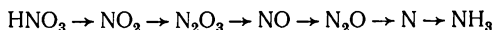


Рис. 1. Схема расположения электронов в атоме азота.

Атомы азота могут приобретать не более восьми электронов и восстанавливаться до трехвалентного состояния по схеме:



Известно соединение N_2O_2 , устойчивое только при температурах, близких к точке кипения оксида азота (II). Найденны соединения азота с кислородом пероксидного типа — NO_3 и N_2O_6 . Идентифицированы масс-спектрометрическим методом нестабильные молекулы N_2H , N_2H_2 , N_2H_3 , N_3H_3 , полученные при разложении аммиака и оксида азота (IV) N_2O_4 .

Азот является составной частью большого числа органических и неорганических соединений, куда он входит в виде различных групп: цианата — CN , изоцианата — NC , азогруппы $\equiv N$, нитрозила — NO , нитрогруппы NO_2 , тиоцианата — SCN , изотиоцианата — NCS , нитрила — CN , амидооксима — $C(=NOH)NH_2$, нитрооксима — $C(=NOH)NO_2$, азогруппы — $N=N$ —, третичного амина $\equiv N$, имидной группы $=NH$, нитрозооксима — $C(=NOH)NO$, тетрамина — $C(CH_2=N-CH_2)_3N$, гидроксилamina NH_2OH и др.

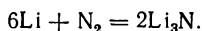
Известны также соединения азота с серой: нитрид серы S_2N_2 (или S_4N_4), сульфамид $SO_2(NH_2)_2$, хлорид сульфонура $(NSOCl)_3$, а также хлорид азота NCl_3 , иодид азота NI_3 , хлорамин NH_2Cl . Представляют интерес соединения азота с фосфором.

В промышленности азот используется в качестве охлаждающего вещества для достижения низких температур, например при фракционной конденсации коксового и природного газов, как инертный газ при проведении ряда химических процессов. Огромные количества азота расходуются в производстве синтетического аммиака.

Жидкий азот применяется для промывки азотоводородной смеси от оксида углерода (II). Наряду с аргонем азот используется при получении низкотемпературной плазмы.

Основной метод получения чистого азота заключается в ректификации жидкого воздуха, при этом одновременно можно получать и фракции благородных газов (криптона, неона, ксенона).

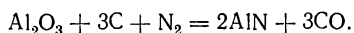
При азотировании порошка лития при комнатной температуре образуется нитрид лития:



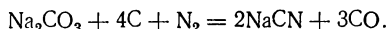
Нитриды других металлов — калия, рубидия, цезия — получают взаимодействием их гидридов с азотом. Нитрид алюминия AlN получают

азотированием порошка алюминия при высокой температуре. Нитрид бора BN очень термостоек и жаропрочен.

При высокой температуре азот бурно реагирует с церием и ураном. Нитрид алюминия образуется при взаимодействии азота с алюминием, а также с раскаленной смесью оксида алюминия и угля:

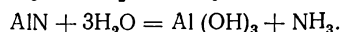
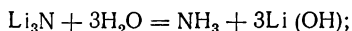


При пропускании азота через нагретую смесь соды с углем образуется цианид натрия:



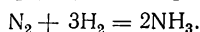
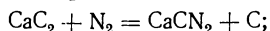
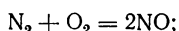
При комнатной температуре азот легко реагирует с низковалентными металлоорганическими соединениями хрома, молибдена, вольфрама.

Из нитридов металлов можно получить аммиак:



Все эти реакции связывания свободного азота в качестве технического метода фиксации азота экономически не выгодны.

Промышленное значение имеют процессы получения связанного азота через оксид азота (II), цианамид кальция и аммиак:



5. ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

После открытия Г. Кавендишем в 1781 г. явления образования оксидов азота при электрическом разряде в воздухе предпринимались многочисленные попытки применить этот процесс на практике. Первый патент на способ получения оксидов азота при помощи электрического разряда в воздухе и превращения полученных оксидов азота в нитраты и нитриты принадлежит французской исследовательнице Лефебр.

В конце XIX в. в связи с развитием строительства гидроэлектростанций появилась возможность получения дешевой электроэнергии, что создало реальные предпосылки и для фиксации атмосферного азота. Отмечая эти возможности, К. А. Тимирязев говорил, что мы находимся накануне капитального переворота в земледелии, получения самого важного из удобрительных средств прямо из воздуха.

В 1902 г. у Ниагарского водопада был сооружен завод по фиксации атмосферного азота с помощью электрической дуги, возникающей при пропускании между электродами тока напряжением 8000 В и силой 0,75 А в печи конструкции Брэдли и Ловджоя. Из-за несовершенства конструкции печи, в которой находилось 185 дуговых контактов, и большого расхода электроэнергии этот завод был закрыт в 1904 г.

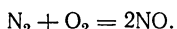
Более совершенными печами, нашедшими широкое распространение в Норвегии, были печи Х. Биркелянда и С. Эйде, отличительной особенностью которых являлось применение магнитов для создания электриче-

Рис. 2. Схема печи А. И. Горбова и В. Ф. Миткевича для окисления азота в электрической дуге:

1 — ввод воздуха; 2 — электроды; 3 — печь; 4 — ввод воды; 5 — электрическая дуга; 6 — змеевик; 7 — вывод оксидов азота; 8 — вывод воды; 9 — водное пространство.

ской дуги в виде диска большого диаметра, через который проходил воздух. Первые разработанные ими установки начали действовать в 1904 г.

Дуговой процесс основан на реакции

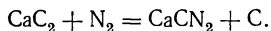


В 1907—1909 гг. А. И. Горбов и В. Ф. Миткевич предложили оригинальную конструкцию печи для окисления азота кислородом. Особенностью этой печи являлась воронкообразная форма пламени электрической дуги. Проходя через печь, воздух вытягивал дугу до образования ею воронки и тесно соприкасался с пламенем, благодаря чему достигался высокий выход оксида азота (II). Быстро охлаждая оксид в холодильнике, расположенном сразу после печи, производили «закалку» NO без его значительного разложения. В газе после синтеза удалось получить до 2,5 % оксида азота (II). Схема печи А. И. Горбова и В. Ф. Миткевича представлена на рис. 2. О получении азотной кислоты из воздуха ими был сделан доклад на Первом Менделеевском съезде.

Дуговой способ связывания атмосферного азота развивался вплоть до 1929 г., затем он был вытеснен другими, более экономичными способами.

Параллельно с разработкой дугового метода фиксации атмосферного азота проводились исследования по фиксации азота через цианамид кальция CaCN_2 , открытый в 1878 г. Г. Мейером (на возможность поглощения азота карбидом кальция впервые указал А. Муассан).

В 1895 г. А. Франк и Н. Каро установили, что карбид кальция при высокой температуре поглощает азот с образованием цианамида кальция:



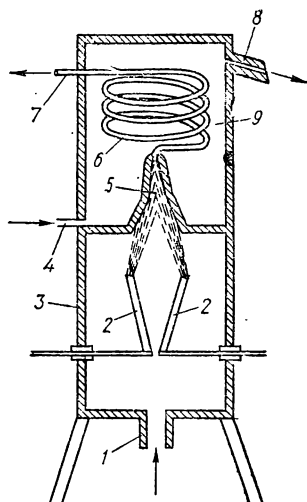
Азот для этого процесса получали путем пропускания воздуха через раскаленную медь, при этом образуются оксид меди (I) и чистый азот.

Цианамид кальция может являться сырьем и для получения аммиака по реакции:



Сплавляя цианамид кальция с углем и щелочами, можно получать цианистые соединения.

С 1906 г. метод фиксации атмосферного азота через цианамид кальция стал быстро распространяться во многих странах, поскольку он оказался в три-четыре раза экономичнее дугового метода. Так, если расход энергии на получение 1 т связанного азота дуговым методом

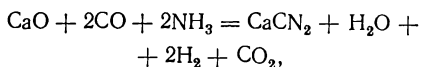




А. И. Горбов

составлял 70 тыс. кВт · ч (или, по эквиваленту, 64 т угля), то на получение такого же количества связанного азота цианамидным методом (и производство необходимого для этого процесса карбида кальция) расходовалось 15 тыс. кВт × ч энергии (или 13,5 т угля).

В настоящее время разрабатывается новый бескарбидный способ получения цианамид кальция с применением аммиака. Исследования С. А. Сигова с сотрудниками показали, что, проведя процесс на основе реакции



можно получить белый цианамид кальция, содержащий до 28 % азота.

Одними из наиболее сложных и важных исследований в области неорганической химии были работы по изучению процесса получения аммиака из азота и водорода и его окисления в оксиды азота и азотную кислоту. Еще в начале прошлого столетия аммиак получали в ограниченном количестве из различных азотных соединений. Позже из газов, выделяющихся в процессах термической переработки углей, научились извлекать аммиак в виде аммиачной воды. В результате последующего быстрого развития производства металлургического кокса из коксового газа стали извлекать все большие количества аммиака. При коксовании углей 15—20 % содержащегося в них азота превращается в аммиак, поглощаемый далее из коксового газа водой или серной кислотой. Из 1 т шихты, загружаемой в современные коксовые печи, образуется 2,5—3,5 кг аммиака.

С конца XIX в. начинаются поиски путей синтеза аммиака непосредственно из азота и водорода. Огромное значение в развитии химии азота имели работы Д. И. Менделеева, который еще в 1869 г. в своих «Основах химии» наметил новые направления в исследованиях соединений азота и пути разработки технически выгодного способа связывания атмосферного азота.

Многочисленные исследования по синтезу аммиака из H_2 и N_2 проводились и в других странах. В 1839 г. Ф. Кюльман безуспешно пытался синтезировать аммиак из азота и водорода, пропуская их через раскаленную губчатую платину. В 1886 г., пытаясь осуществить синтез аммиака, Рамзай и Вильямс пришли к выводу, что этот процесс фактически неосуществим, так как при температуре ниже 1300 К они не наблюдали взаимодействия азота с водородом, а при более высокой температуре весь аммиак разлагался.

Исследования Ф. Габера и В. Нернста, проведенные ими в 1904—1907 гг., позволили установить более точные значения констант равновесия реакции синтеза аммиака. Исходя из принципа Ле Шателье о смещении равновесия под действием внешнего воздействия и правила

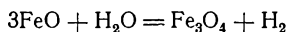
фаз Гиббса, указывающего на необходимость учитывать три степени свободы реакции синтеза аммиака, был сделан вывод о возможности синтеза аммиака под высоким давлением. В результате этих исследований Ф. Габер и К. Бош разработали замкнутую циркуляционную систему синтеза аммиака, позже А. Митташ и Ф. Габер открыли активные катализаторы этого процесса.

Первая промышленная установка синтеза аммиака по методу Габера и Боша была введена в эксплуатацию в 1913 г. В последующую разработку процесса получения синтетического аммиака включалось все больше исследователей. Могучим средством ускорения химической реакции в этом процессе стал катализ. Применение высокого давления оказало решающее влияние на смещение равновесия реакции синтеза NH_3 , протекающей с уменьшением числа молекул, и на повышение производительности установок.

Внедрение в промышленность процесса синтеза аммиака, в свою очередь, вызвало необходимость в широких всесторонних исследованиях криогенной техники, необходимой для получения азота и производства водорода. Именно в азотной промышленности криогенный метод нашел самое широкое применение.

В 1895 г., основываясь на эффекте Джоуля — Томсона охлаждения реальных газов при их адиабатическом (изоэнтальпном) расширении, К. Линде разработал исключительно простой метод сжижения газов. В 1902 г. Ж. Клод предложил метод производства жидких газов, в том числе жидкого воздуха, путем изотропного расширения сжатых газов (расширения с отдачей внешней работы). Этому открытию предшествовали кропотливые исследования Л. Кальете, Р. Пикте и многих других ученых. Вслед за тем К. Линде создал конструкцию ректификационной колонны двойного действия, позволяющую достигать почти 100 %-го выхода чистых азота и кислорода. Если до этого времени азот получали из воздуха дорогостоящим способом, связывая кислород медью при высоких температурах, то по завершении замечательных работ К. Линде и Ж. Клода стало возможным промышленное получение дешевых азота и кислорода.

На первых этапах развития производства синтетического аммиака необходимый для этого процесса водород в ряде стран получали громоздким железопаровым методом, разработанным А. Л. Лавуазье еще в 1783 г. Данный метод, основанный на попеременном окислении FeO парами воды до Fe_3O_4 по реакции



и восстановлении Fe_3O_4 водяным газом снова до FeO , был малопроизводителен и связан с огромными затратами теплоты.

В 1909 г. Линде и Брон, а также А. Франк разработали криогенный метод получения азотоводородной смеси для синтеза аммиака из водяного и коксового газов. Используя свой метод получения низких температур (при помощи изотропного расширения газов), подобную установку создал и Ж. Клод.

В азотной промышленности находят применение также электрохимические методы получения водорода путем разложения воды.

В свое время широкое распространение в азотной промышленности

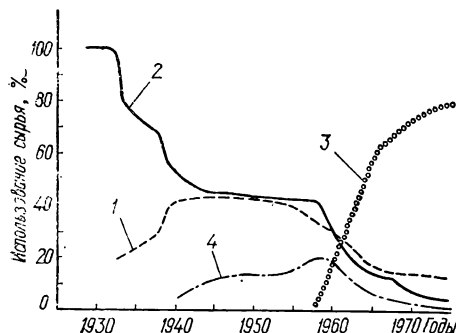


Рис. 3. Изменение сырьевой базы производства синтетического аммиака в СССР:

1 — коксовый газ; 2 — твердое топливо; 3 — природный газ; 4 — электролиз воды и другие источники.

Динамика изменения сырьевой базы азотной промышленности СССР приведена на рис. 3.

Развитие синтетического способа производства аммиака вызвало необходимость дальнейшей разработки методов получения оксидов азота и азотной кислоты путем контактного окисления NH_3 . Имеются сведения о том, что уже в 1800 г. А. Фуркруа, пропуская аммиак с воздухом через раскаленные железные трубки, получил оксиды азота. В 1839 г. контактным окислением аммиака на губчатой платине оксиды азота были получены французским исследователем Ф. Кюльманом, который первым правильно оценил промышленное значение производства азотной кислоты из аммиака. На основе дальнейшего развития его работ В. Оствальд в 1902 г. предложил промышленный метод получения азотной кислоты контактным окислением аммиака.

В России И. И. Андреев совершенно самостоятельно разработал технологию получения азотной кислоты контактным окислением аммиака. За исключительно короткий срок он выполнил целый комплекс таких важных исследований, как определение выхода оксида азота (II) на платине в зависимости от скорости газа, температуры, состава аммиачно-воздушной смеси. Эти исследования велись сначала в лабораториях, а затем были перенесены в полужаводские условия. На полужаводской установке была испытана работа катализатора на реальной газовой смеси и изучены все параметры, необходимые для проектирования цеха окисления аммиака и цеха абсорбции полученных оксидов азота. По инициативе И. И. Андреева было налажено производство платиновых катализаторных сеток, исследованы кислотостойкие материалы, необходимые для сооружения абсорбционных башен, и разработана рецептура кислотостойкого цемента для кладки гранитных камней, из которых тогда выполнялись эти башни.

И. И. Андреев успешно решил также сложные вопросы, связанные с получением аммиака из аммиачной воды коксохимических заводов и очисткой этого аммиака от вредных примесей.

На основе результатов проведенных работ И. И. Андреев,

нашел метод получения водорода и азотоводородной смеси путем конверсии оксида углерода (II), содержащегося в газах газификации твердого топлива (кокса и антрацита).

Начиная с 50-х годов, основным сырьем для производства аммиака стали углеводородные газы (природный, коксовый, попутные нефтяные), конверсией которых теперь получают огромные количества дешевого водорода. В последние десятилетия для производства водорода стали использовать также мазуты и нефтяные дистилляты. Таким образом, современная азотная промышленность базируется на переработке главным образом углеводородного сырья.

Н. М. Кулепетов и А. К. Колосов разработали проект первого в России азотно-кислотного завода, который был построен в Юзовке (ныне г. Донецк) в 1916—1917 гг. По технике оборудования контактного отделения он оказался в то время лучшим в мире. Впервые в качестве катализатора здесь были применены платиновые сетки вместо сложных спиралей, предложенных В. Оствальдом. Диаметр контактных аппаратов составлял 300 мм, тогда как в аппаратах конструкции В. Оствальда он был равен всего 100 мм.

Осуществление промышленного производства азотной кислоты контактным окислением аммиака явилось большим успехом в истории развития химической промышленности.

Большой вклад в развитие техники связывания атмосферного азота и получения азотсодержащих продуктов внесли советские ученые. За время, прошедшее после Великой Октябрьской социалистической революции, неизмеримо расширилась подготовка научных кадров, были созданы десятки новых институтов и факультетов по подготовке специалистов для основной химической промышленности, организованы научно-исследовательские и проектные институты, построены заводы химического машиностроения.

К настоящему времени значительно усовершенствованы способы сжижения воздуха и его разделения для получения чистых кислорода, азота и инертных газов. Разработаны методы синтеза аммиака с использованием высокоактивных отечественных катализаторов, а также оригинальные процессы получения азотной кислоты.

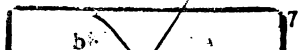
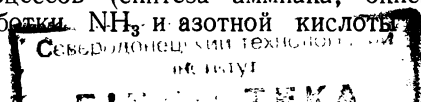
М. Е. Вольпин (Институт элементоорганических соединений АН СССР) недавно обнаружил, что ряд комплексов переходных металлов способен активировать молекулярный азот и вступать с ним в реакцию при комнатной температуре и атмосферном давлении. К таким комплексам, в частности, относится карбен — соединение двухвалентного углерода, которое с N_2 образует диазосоединения. Трифенилфосфинкарбинольный комплекс одновалентного иридия способен присоединять молекулярный азот, который затем гидрируется до NH_3 . Эти явления могут послужить основанием для разработки нового метода связывания атмосферного азота.

Как следует из сказанного выше, по проблеме связывания атмосферного азота ведутся широкие исследования, результаты которых могут сыграть огромную роль в жизни человечества.

В последние годы наметилась тенденция к использованию теплоты ряда процессов (синтеза аммиака, окисления его в оксиды азота и переработки NH_3 и азотной кислоты в соли) для получения пара



И. И. Андреев



энергетических параметров. Опыт промышленной эксплуатации таких энерготехнологических комплексов показал их высокую экономическую эффективность.

Современная азотная промышленность, являющаяся одной из самых передовых отраслей химической индустрии, развивается на базе новейших достижений науки и техники. В производстве связанного азота применяются низкие температуры (для разделения газов), сложные высокоактивные катализаторы для обеспечения больших скоростей реакций, высокие температуры и высокие давления. На азотно-туковых комбинатах используются весьма мощные и совершенные контактные аппараты, компрессоры, абсорбционные и ректификационные колонны, холодильные аппараты, высокотемпературные печи, изготавливаемые из химически стойких и жаропрочных материалов — хромоникелевых, молибденовых, вольфрамовых и других специальных сталей и сплавов.

В азотной промышленности широко внедряется автоматизация производственных процессов, что позволяет оптимизировать технологический режим, улучшить качество и снизить себестоимость выпускаемой продукции.

Проблемой большого масштаба является кооперирование предприятий азотной промышленности и производства основного органического синтеза на базе общего использования сырья — природного газа и газов нефтепереработки. На основе комплексного использования сырья и полупродуктов на азотно-туковых комбинатах кроме аммиака, азотной кислоты, удобрений производятся также метанол и высшие синтетические спирты, формальдегид и целый ряд других органических продуктов.

При таком кооперировании водород для синтеза аммиака можно получать из синтез-газа, являющегося отходом производства ацетилена пиролизом углеводородных газов, из газов риформинга, из газов, получаемых частичным окислением нефтепродуктов или газификацией мазутов, и др.

Дальнейшее развитие азотной промышленности в СССР будет связано с резким укрупнением всех производственных агрегатов (например, до суточной мощности 2000 т аммиака и 1500 т азотной кислоты), со значительным усовершенствованием аппаратуры, еще более широкой автоматизацией процессов, более полным использованием теплоты реакций, внедрением новых высокоактивных катализаторов, применением в ряде случаев более высоких давлений.

Новый этап развития азотной промышленности будет характеризоваться не только количественным ростом продукции, но и большими качественными изменениями технологии, глубокой оптимизацией процессов с использованием вычислительной техники.

6. МАСШТАБЫ ПРОИЗВОДСТВА СВЯЗАННОГО АЗОТА

О масштабах производства связанного азота и развитии различных методов его получения можно судить по данным, приведенным в табл. 3.

Из природных источников в настоящее время добывают менее 1 % общего количества связанного азота; доля азота, получаемого при коксовании углей, не превышает 2 %. Дуговой метод связывания азота

Таблица 3. Объем производства связанного азота, тыс. т

Год	Природный азот (в виде селитры)	Азот из каменного угля (в виде аммиака)	Синтетический азот, полученный			Всего
			по дуговому методу	по цианамидному методу	из N ₂ и H ₂	
1903	239,1	112,9	—	—	—	352,0
1906	290,3	149,7	—	0,1	—	440,1
1907	294,4	187,1	0,2	0,3	—	482,0
1909	335,1	190,0	1,6	2,3	—	530,6
1912	413,2	252,0	8,9	25,7	—	699,8
1914	394,6	257,9	15,9	41,7	11,0	720,9
1918	455,9	365,8	28,6	89,1	127,5	1066,9
1920	400,8	289,4	32,4	94,1	96,5	913,2
1923	208,9	324,4	29,2	102,2	218,8	981,6
1925	408,3	365,2	33,9	167,4	422,5	1397,3
1927	264,8	391,7	31,8	199,4	563,6	1451,3
1929	529,2	440,5	16,8	254,1	1121,8	2362,4
1932	71	295	—	168	1130	1664
1935	178	368	—	232	1294	2072
1939	230	476	—	290	2098	3094
1948	280	500	—	209	2622	3611
1955	232	600	—	359	6772	7963
1960	185	653	—	331	11 843	13 012
1962	140	720	—	304	13 361	14 525
1965	135	800	—	310	18 775	20 000
1970	130	970	—	340	35 000	36 440
1975	110	1100	—	300	58 600	60 100
1980	—	—	—	—	—	80 000

Таблица 4. Доля некоторых стран в мировой суммарной мощности по производству аммиака, %

Страна	Годы				
	1960/71	1975/76	1980/81	1981/82	1985/86
СССР	15,7	18,9	22,9	23,1	22,5
США	23,3	19,7	16,3	15,4	13,0
Франция	5,0	3,7	2,9	2,7	2,3
ФРГ	5,2	3,9	2,6	2,5	2,3
Румыния	2,2	2,7	3,5	3,7	3,2
Китай	4,0	5,5	8,1	7,7	7,4
Индия	2,8	4,0	5,5	5,6	7,0
Япония	5,7	5,1	2,5	2,4	2,0

вследствие нерентабельности был вытеснен из промышленности еще в 1932 г.

Основным методом производства связанного азота уже к концу 30-х годов стал синтез аммиака из H₂ и N₂. В настоящее время доля синтетического метода в общем производстве азотных соединений превышает 97 %.

Рост производства синтетического аммиака в передовых странах мира приведен на рис. 4 и в табл. 4. Рост мощности агрегатов синтеза аммиака в Советском Союзе показан на рис. 5.

Таблица 5. Расход энергии на 1 т связанного азота при различных методах фиксации
(по данным Н. М. Жаворонкова)

Способ фиксации атмосферного азота	Конечный продукт	Расход сырья		Расход энергии			Общий эквивалент условного топлива ^в , т
		Фактический		В пересчете на условное топливо ^а , т	Электрической, кВт·ч	В пересчете на условное топливо ^б , т	
Электродуговой	Кальциевая селитра	4 т известняка		—	80 000	32,0	32,0
Цианамидный	Цианамид кальция	7,5 т известняка; кокс из 3,5 т угля		3,12	12 000	4,8	7,98
Синтез аммиака:	водород, полученный электролизом воды	12500 кВт·ч электроэнергии; 4 т известняка		5,0	3500 ^в	1,4	6,40 (5,60)
	водород из полуводяного газа, полученного газификацией кокса	Кокс из 2,5 т угля; 4 т известняка		2,23	8000 ^в	3,2 ^г	5,43 (4,63)
	водород из коксового газа, полученный криогенным методом	4500—5000 м ³ коксового газа; 4 т известняка		1,65 ^д	3880 ^в	1,55	3,20 (2,40)

водород из природного газа, полученный методом парокислородной конверсии при атмосферном давлении	»	1160 м³ газа с удельной теплотой сгорания 64740 кДж/м³; водяной пар (14,8 МДж); 4 т известняка	1,30	4190 ^в	1,67	3,29 (2,49)
водород из природного газа, полученный методом конверсии с водяным паром в трубчатых печах под давлением 3 МПа; синтез аммиака в агрегатах производительностью 600 т/сут; сжатие до 30—32 МПа в поршневых компрессорах	»	1370 м³ газа (64740 кДж/м³); избыточный водяной пар на сторону (6,225 МДж); 4 т известняка	1,53 0,132	2960 ^в	1,185	2,58 (1,79)
установка по новой технологии; водород из природного газа, полученный методом конверсии с водяным паром под давлением 3 МПа; синтез аммиака в агрегатах 1200—1500 т/сут; сжатие до 30—32 МПа в турбокомпрессорах с паровым приводом	»	1385 м³ газа (64740 кДж/м³); 4 т известняка	1,55	2040,5	0,82	2,37 (1,57)

Примечание. Для обеспечения водородом на 1 т аммиака расходуется 700 м³, на 1 т азота — 850 м³ природного газа. В таблице приняты следующие обозначения:

а тепловой эквивалент израсходованного кокса или газа в пересчете на уголь с удельной теплотой сгорания 58100 кДж;

б вычислено из расчета расхода 0,4 кг условного топлива на 1 кВт·ч, к. п. д. котельной установки в расчетах принят равным 0,8 (расход топлива на 1 МДж — 14,66 кг);

в включая 2000 кВт·ч на переработку аммиака в азотную кислоту и нитрат кальция;

г в случае применения парового привода компрессора для сжатия азотоводородной смеси расход энергии соответственно ниже;

д с учетом возврата богатого газа после выделения водорода;

е в скобках указан расход условного топлива (в т) на фиксацию 1 т азота в форме аммиака.

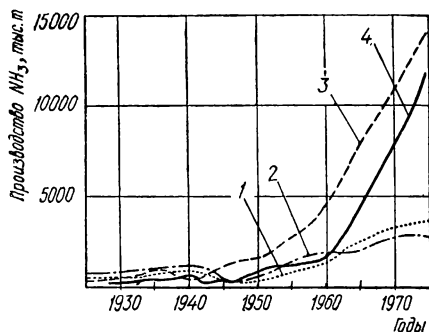


Рис. 4. Рост производства аммиака:
1 — в Японии; 2 — в ФРГ; 3 — в США,
4 — в СССР.

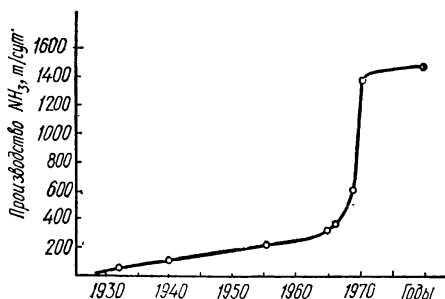


Рис. 5. Увеличение мощности агрегатов
производства аммиака в СССР.

Азотная промышленность СССР дает 16 % товарной продукции предприятий МХП.

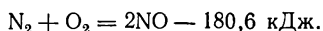
Первый в нашей стране завод по производству синтетического аммиака был пущен 9 февраля 1928 г. в Дзержинске. Этим было положено начало создания отечественной азотной промышленности. В апреле 1933 г. был создан крупный научно-исследовательский проектный институт ГИАП, с работами которого связано строительство новых комбинатов: Березняковского, Горловского, Новомосковского, Днепродзержинского, Чирчикского, Кемеровского, Северодонецкого, Щекинского, Руставского, Новгородского, Ровенского, Куйбышевского, Одесского и др.

Основной прогресс в азотной промышленности связан с укрупнением мощности агрегатов, с разработкой более совершенных конструкций контактных аппаратов и абсорбционных колонн с более полным использованием теплоты реакций и улучшением технологических показателей и режимов, с применением более активных и селективных катализаторов и широкой автоматизацией производства. Важнейшие задачи химиков — уменьшение вредных выбросов в атмосферу, почву и водоемы и снижение расходов сырья и электроэнергии (табл. 5). Унос соединений азота с полей водой приводит не только к потерям и уменьшению эффективности удобрений, но способствует также загрязнению рек и быстрому зарастанию их водорослями. Так, в Белое море с водами рек ежегодно уносится 1,25 млн. т связанного азота.

К 2000 году производство связанного азота в мире составит 110—120 млн. т в год.

1. ДУГОВОЙ МЕТОД

Метод связывания азота и кислорода, содержащихся в атмосфере, при помощи пламени электрической дуги — так называемый дуговой метод — был разработан в начале XX века. Окисление азота воздуха при высокой температуре (порядка 3300 К) происходит по реакции



Других оксидов азота в этих температурных условиях фактически не образуется.

Равновесие реакции

$$K = \frac{c_{\text{NO}}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{O}_2}}$$

изучалось многими исследователями.

Уравнение изохоры по Нернсту:

$$\lg K = -\frac{9452}{T} + 1,084,$$

где K — константа равновесия реакции; T — температура, К.

Равновесные концентрации оксида азота (II) при использовании воздуха для окисления азота, по экспериментальным данным, имеют следующие значения:

$T, \text{ К}$	1811	1877	2033	2195	2580	2675	3000
$x_{\text{NO}}, \% (\text{об.})$	0,37	0,42	0,64	0,97	2,05	2,23	3,57

Равновесную концентрацию NO, согласно реакции, можно определить по уравнению

$$K = \frac{x^2}{(79,2 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)} \approx \frac{x^2}{1647},$$

где x — концентрация оксида азота (II), % (об.); 79,2 и 20,8 — соответственно концентрации азота и кислорода в воздухе, % (об.).

Равновесную концентрацию оксида азота в воздухе в зависимости от температуры можно приблизительно определить, комбинируя вышеуказанные уравнения:

$$\lg x = -\frac{4726}{T} + 2,152.$$

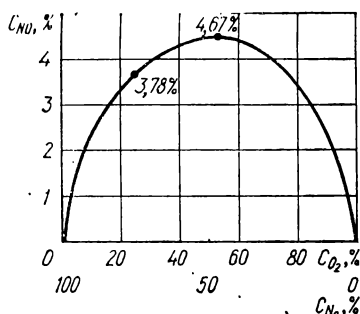


Рис. I.1. Зависимость концентрации оксида азота (II) от соотношения $O_2 : N_2$.

Для получения максимального выхода оксида азота (II) исходный газ должен содержать, согласно реакции, 50 % азота и 50 % кислорода. В этом случае равновесную концентрацию NO можно рассчитать по уравнению

$$K \approx \frac{x^2}{2500};$$

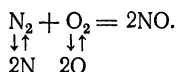
$$\lg x = -\frac{4726}{T} + 2,243.$$

Если при 3000 К равновесная концентрация NO в воздухе по расчету составляет 3,78 %, то при использовании исходного газа, содержащего 50 % N_2 и 50 % O_2 , эта концентрация повышается до 4,67 % (рис. I.1).

Используя исходную смесь со стехиометрическим соотношением азота и кислорода, можно достигнуть значительно большей скорости реакции, чем при применении воздуха.

Давление не влияет на смещение равновесия реакции в пределах температур, при которых не происходит диссоциация азота и кислорода на атомы. Однако, в связи с тем что синтез оксида азота (II) из азота и кислорода проводится в области высоких температур, при расчете равновесной концентрации оксида азота (II) следует учитывать диссоциацию молекул азота и кислорода на атомы.

Ниже приводятся данные Е. Н. Еремина и А. Н. Мальцева по расчету равновесия реакции



Обозначим равновесные концентрации NO, N, O, O_2 и N_2 соответственно через x , y , z , g и l (в молекулярных долях). Для определения неизвестных величин составляем систему из пяти уравнений:

$$K_1 = \frac{p_{NO}^2}{p_{N_2} p_{O_2}} = \frac{x^2}{lq};$$

$$K_2 = \frac{p_N^2}{p_{N_2}} = \frac{y^2}{l} P_{\text{общ}};$$

$$K_3 = \frac{p_O^2}{p_{O_2}} = \frac{z^2}{q} P_{\text{общ}};$$

$$x + y + z + q + l = 1;$$

$$a = \frac{N_2}{O_2} = \frac{l + 0,5x + 0,5y}{q + 0,5x + 0,5z},$$

где a — соотношение концентраций азота и кислорода в исходном газе.

Константы равновесия, по данным последних работ, приведены в табл. 6.

Таблица 6. Значения констант равновесия K_1 , K_2 и K_3

T, K	K_1	K_2	K_3
1000	$5,834 \cdot 10^{-9}$	$7,655 \cdot 10^{-44}$	$3,492 \cdot 10^{-20}$
1500	$8,974 \cdot 10^{-6}$	$3,481 \cdot 10^{-27}$	$2,177 \cdot 10^{-11}$
2000	$3,516 \cdot 10^{-4}$	$7,620 \cdot 10^{-19}$	$5,321 \cdot 10^{-7}$
2500	$3,177 \cdot 10^{-3}$	$8,091 \cdot 10^{-14}$	$2,410 \cdot 10^{-4}$
3000	$1,371 \cdot 10^{-2}$	$1,854 \cdot 10^{-10}$	$1,439 \cdot 10^{-2}$
3250	$2,398 \cdot 10^{-2}$	$4,467 \cdot 10^{-8}$	$7,586 \cdot 10^{-2}$
3500	$3,891 \cdot 10^{-2}$	$4,721 \cdot 10^{-8}$	$2,686 \cdot 10^{-1}$
3750	$5,821 \cdot 10^{-2}$	$5,012 \cdot 10^{-7}$	$9,120 \cdot 10^{-1}$
4000	$8,413 \cdot 10^{-2}$	$3,048 \cdot 10^{-6}$	2,416
4500	$1,524 \cdot 10^{-1}$	$7,851 \cdot 10^{-5}$	1,34 · 10
5000	$2,438 \cdot 10^{-1}$	$1,069 \cdot 10^{-3}$	5,279 · 10

При температурах свыше 2500 К расчет равновесной концентрации оксида азота (II) ведут с учетом диссоциации молекул азота и кислорода.

Термодинамически равновесные концентрации оксида азота (II), по расчетам Еремина и Мальцева, приведены на рис. 1.2. Как следует из рисунка, кривая равновесного содержания оксида азота (II) имеет максимум, абсолютное значение которого сильно зависит от давления. С повышением давления равновесная концентрация NO увеличивается, а оптимальные температуры смещаются в сторону их более высоких значений.

Поскольку при высоких температурах происходит диссоциация молекул исходных компонентов, с ростом степени сжатия азотокислородной смеси выход оксида азота (II) будет увеличиваться.

По данным Еллинека и Эрминса, скорости прямой реакции образования и обратной реакции разложения оксида азота (II) с небольшой погрешностью можно рассчитать по уравнениям:

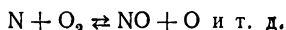
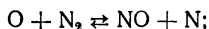
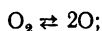
$$\begin{aligned} \frac{dp_{NO}}{d\tau} &= K_1 p_{N_2} p_{O_2} - 2K_2 p_{NO}^2, \\ -\frac{dp_{NO}}{d\tau} &= K_2 p_{NO}^2 - K_1 p_{N_2} p_{O_2}, \end{aligned}$$

где K_1 , K_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; p_{N_2} , p_{O_2} , p_{NO} — парциальные давления N_2 , O_2 , NO , Па; τ — время протекания реакции, с.

Значения констант скоростей K_1 и K_2 приведены на рис. 1.3.

В связи с тем что расчет скорости реакции окисления азота по числу столкновений молекул N_2 и O_2 давал большое расхождение с практическими данными, Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий предложили цепной механизм образования оксида азота

(II):



Ими было установлено, что при любом термическом методе получения NO образование его определяется тепловым процессом. Максимально достижимая концентрация NO зависит от состояния равновесной системы при максимальной температуре. По данным В. Н. Иванова и А. И. Розловского, каталитическое действие на скорость окисления азота при высоких температурах оказывают кислород, оксид азота (IV) и стенки реакционного сосуда.

Поскольку константа скорости обратной реакции K_2 во много раз больше константы скорости прямой реакции K_1 , для предотвращения разложения образовавшегося оксида азота (II) необходима исключительно высокая скорость охлаждения газа. С повышением температуры становится труднее сохранить полученный оксид азота (II) без его разложения в процессе последующего охлаждения нитрозных газов. Чтобы содержание NO не снижалось вследствие его разложения до равновесной концентрации, соответствующей более низкой температуре, следует быстро охладить газ до температуры 1700 К, ниже которой скорость разложения NO незначительна. Скорость охлаждения горячего нитрозного газа $dT/d\tau$ («закалки» NO) должна составлять 10^6 — 10^8 К/с.

Рис. 1.2. Термодинамически равновесные концентрации NO при различных температурах и давлениях:

1 — воздух без учета диссоциации N_2 и O_2 ; 2 — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 при $P_{\text{общ}} = 0,1$ МПа; 3 — воздух с учетом диссоциации N_2 и O_2 при $P_{\text{общ}} = 50$ мм рт. ст.; 4 — стехиометрическая смесь N_2 и O_2 без учета диссоциации; 5 — то же с учетом диссоциации N_2 и O_2 при $P_{\text{общ}} = 0,1$ МПа; 6 — то же с учетом диссоциации N_2 и O_2 при $P_{\text{общ}} = 50$ мм рт. ст.

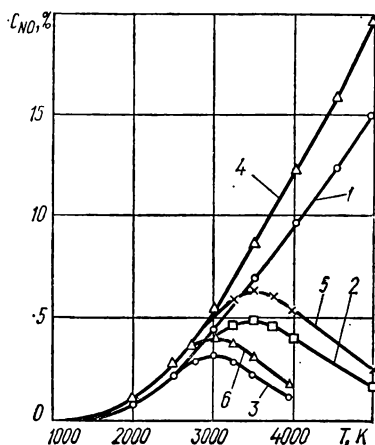
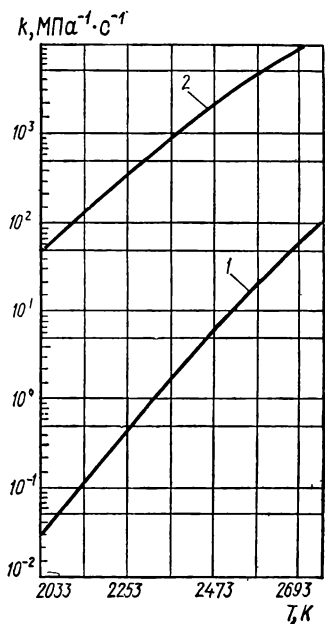


Рис. 1.3. Константы скорости реакций образования K_1 (1) и разложения K_2 (2) оксида азота (II).



Ю. П. Райзер установил следующую зависимость времени достижения равновесной концентрации NO от температуры:

T, K	1700	2000	2300	3000	4000
τ, c	140	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Фактическое содержание оксида азота (II) в нитрозном газе составляет 1,5—2 %, равновесная концентрация его в воздухе при 3000 К равна 4,67 %.

На основе цепного механизма Я. Б. Зельдович предложил уравнение для описания кинетики процесса:

$$\frac{d(NO)}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right) \cdot \frac{[NO]^2 - (NO)^2}{V(O_2)}, \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с}),$$

где (O_2) и (NO) — текущие, $[NO]$ — равновесная концентрации, моль/см³.

Скорость разложения оксида азота (II) при высоких температурах по Зельдовичу описывается уравнением

$$-\frac{d(NO)}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} \frac{(NO)^2}{V(O_2)} \exp\left(-\frac{86\,000}{RT}\right), \text{ моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с}).$$

Однако А. И. Розловский, сопоставив экспериментальные данные различных авторов, пришел к выводу, что в реальном процессе имеет место как цепной механизм, так и бимолекулярная реакция.

По оценкам Тимминса и Аммана, средняя скорость закалки продуктов реакции в течение первых 100 мкс составляет от $10 \cdot 10^6$ до 35×10^6 К/с, а так как время достижения равновесия при этом составляет порядка 10^{-5} с, то в ходе закалки успевает устанавливаться термодинамическое равновесие и концентрация оксида азота (II) в охлажденных газах соответствует максимально возможной.

В равновесной смеси при 3500 К содержится около 15,1 % атомарного кислорода. В процессе охлаждения атомарный кислород переходит в молекулярный, что приводит к перераспределению концентраций веществ в сторону повышения, за счет этого концентрация NO может возрасти до 5,9 %.

Л. С. Полак и В. С. Щипачев предложили уравнение для определения оптимальной скорости закалки, при которой содержание оксида азота (II) сохраняется до 95 %:

$$\frac{dT}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{86\,000}{RT}} \frac{([NO]^2 - (NO)^2)(T_n - T_k)}{V O_2 \cdot 0,05 (NO)_n}.$$

Оптимальная скорость охлаждения зависит от температуры. Если $T_n = 3300$ К, то скорость охлаждения при температуре на 200—300 К ниже T_n должна составить 10^8 К/с, а уже при 1800 К она падает до 10^4 К/с. Такие режимы вполне технически достижимы.

При общем выходе NO от $1,35 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кВт · ч концентрация NO на выходе из реактора зависит от метода закалки: 4,2—4,9 % при охлаждении водой; 6—7 % при охлаждении 10—20 %-м раствором азотной кислоты; 4,2—4,3 % при охлаждении рециркулирующим газом.

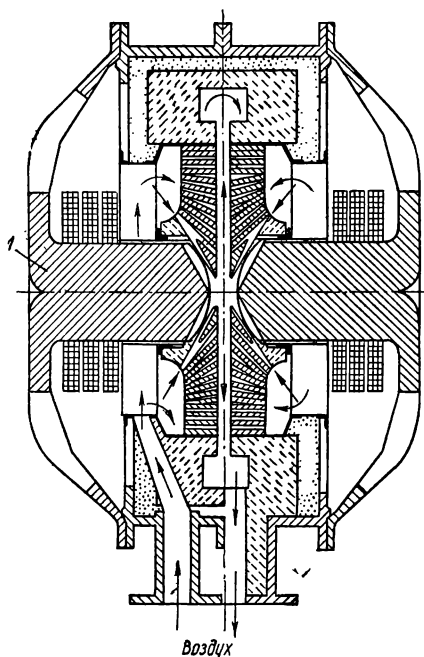


Рис. 1.4. Схематический разрез электрической печи системы Биркелянда и Эйде.

4—4,5 % оксида азота (II), к. п. д. плазмотрона при этом составил 70 %.

Для фиксации атмосферного азота при помощи пламени электрической дуги в промышленности в свое время широко применялись печи Биркелянда и Эйде (рис. 1.4), в которых электрическая дуга под воздействием электромагнита 1 сплющивается в диск и растягивается по направлению к электродам. Электромагнит питается постоянным током, дуга — переменным. Диаметр диска достигал 3 м, мощность печей находилась в пределах 300—1000 кВт, напряжение — 500 В при частоте 50 Гц. Производительность одной печи составляла 0,5—1,5 т в сутки в пересчете на HNO_3 .

Образующийся в электрических печах оксид азота (II) после быстрого охлаждения дальше окисляли и перерабатывали в азотную кислоту почти так же, как в настоящее время перерабатывают оксид азота, полученный контактным окислением аммиака.

Теоретически при расходе 1 кВт · ч энергии, потребляемой в ходе реакции окисления, должно получаться 2,5 кг азотной кислоты. В действительности выход азотной кислоты на 1 кВт · ч составлял лишь 55—80 г. Общий расход энергии на 1 т связанного азота, получаемого дуговым методом, достигает 70 000 кВт · ч (252 000 МДж), или в пересчете на условное топливо 64 т. Эквивалентный расход энергии на связывание атмосферного азота в аммиак в 5—10 раз меньше.

В зависимости от конкретных технологических условий можно применять любой из указанных методов.

Использование в качестве окислителя воды или оксида углерода (IV) также может представить определенный интерес. После охлаждения пары воды конденсируются, а концентрация оксида азота (II) повышается до 14 %, однако энергозатраты при этом резко возрастают.

Проведены испытания укрупненного воздушного плазмотрона мощностью 2500 кВт при среднемассовой энтальпии, не превышающей 63 кДж/кг. Полученный при этом технологический газ содержал менее 4 % NO. Несколько лучшие результаты были получены С. Н. Ганзом, В. Д. Пархоменко и А. П. Мельником при эксплуатации опытно-промышленной установки. Использовался плазмотрон коаксиального типа. При мощности на дуге 510 кВт, расходе воздуха 200 $\text{м}^3/\text{ч}$ получен технологический газ, содержащий

В 1932 г. дуговой метод связывания атмосферного азота был полностью вытеснен более рентабельным методом синтеза аммиака из азота и водорода.

2. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА

Идея фиксации атмосферного азота прямым методом продолжает интересовать химиков всех стран.

В настоящее время известны следующие основные направления в исследовании и разработке способов прямого связывания азота:

1. Термический способ.

2. Использование электрической энергии (электрический разряд, электрическая дуга и плазма).

3. Получение оксидов азота в ядерном реакторе.

В Висконсинском университете (США) был испытан регенеративный способ получения оксида азота (II) из воздуха путем доведения температуры газа до 2300 К сжиганием метана и последующей быстрой закалки оксида азота (рис. 1.5).

Процесс осуществляется в двух печах, заполненных кусками оксидов магния и циркония. Воздух, предварительно подогретый до 370 К, проходит через первую печь (камеру предварительного нагрева) 1, где, соприкасаясь с горячей насадкой, нагревается до 1700 К. Затем к нагретому воздуху добавляют природный газ, при сжигании которого температура газа повышается до 2370 К. Далее теплота газа передается насадке во второй печи (камере быстрого охлаждения) 2, при этом газ в течение сотых долей секунды охлаждается до 570 К, благодаря чему и осуществляется «закалка» образовавшегося оксида азота (II).

В следующем цикле направление воздуха изменяется. Вследствие быстрого охлаждения газа содержание в нем оксида азота (II) достигает 2 %, после этого оксид азота адсорбируется силикагелем. По насыщении силикагеля NO из него при нагревании десорбируются концентрированные оксиды азота.

Расход условного топлива на получение этим методом 1 т связанного азота в виде NO составляет 4,5 т, а с учетом переработки NO до конечного продукта — около 8—10 т.

По данным Томпсона, при окислении пропана воздухом под давлением от 0,35 до 0,53 МПа при температуре 3000 К получался оксид азота 3,7 %-й концентрации. Под давлением 0,85 МПа вследствие повышения температуры можно получить в отходящих газах до 4 % оксида азота (II).

Схема установки для прямого связывания азота с кислородом при использовании теплоты реакции сжигания метана в воздухе, обогащенном кислородом, приведена на рис. 1.6. Для «закалки» NO быстрое охлаждение газа производится в водяном холодильнике. Остальное количество теплоты используется в теплообменниках.

Проводились исследования по получению оксида азота (II) в ракетных двигателях. При сжигании в них этана с избытком обогащенного кислородом воздуха с расчетом на получение эквимолекулярных количеств кислорода и азота при 2,1 МПа развивалась температура 2800—

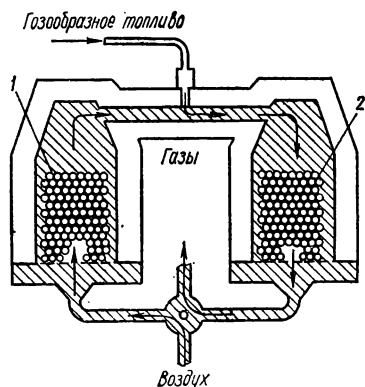


Рис. 1.5. Схема регенеративного способа получения оксида азота (II) из воздуха сжиганием газообразного топлива.

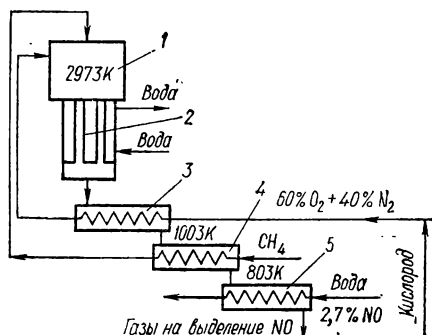


Рис. 1.6. Схема установки для получения оксида азота (II) с использованием теплоты горючих газов:

1 — реактор; 2 — скоростной холодильник; 3, 4, 5 — теплообменники.

3000 К. Проходя затем через сопло Лавалья за 10^{-3} с, газ охлаждался до 1800 К со скоростью 10^6 К/с. Концентрация NO в выходящем газе достигала 2,7 %.

Изучался также периодический процесс получения оксида азота (II) в «ударных трубках», в которых при взрыве газ сжимается и нагревается, а при последующем расширении быстро охлаждается. В газах, выходящих из таких «ударных трубок», концентрация NO составляла 3 %.

В связи с разработкой метода прямой трансформации химической энергии в электрическую с помощью термоэлектронного элемента возникает возможность получения при этом оксида азота (II) в качестве побочного продукта. Благодаря тому что при сжигании природного газа в атмосфере воздуха, обогащенного кислородом, развивается высокая температура, можно получить нитрозные газы со значительным содержанием NO. При осуществлении этого метода особую сложность представляет необходимость сочетания перевода химической энергии в электрическую с обязательной мгновенной «закалкой» образующегося оксида азота (II).

Сущность метода, разработанного фирмой «Вестингауз», заключается в том, что инертный газ (аргон или азот) поступает в горелку, где нагревается при сгорании природного газа в кислороде воздуха. Образующаяся при этом плазма, представляющая собой очень горячий частично ионизированный газ, направляется в магнитно-гидродинамический генератор, где энергия магнитного поля преобразуется в электрическую. При 3200 К и 5—10 %-м избытке кислорода выход оксида азота (II) составляет 1,4—2 %. Установка должна работать по циркуляционной схеме. При мощности установки 500 МВт можно попутно получать около 300 т HNO_3 в сутки.

Всесторонние, глубокие и интересные работы по изучению прямого окисления азота в электрических разрядах были проведены советскими исследователями Н. И. Кобозевым, Е. Н. Ереминым, С. С. Васильевым, К. Н. Мочаловым, Т. В. Заболоцким, Н. И. Некрасовым. Они изуча-

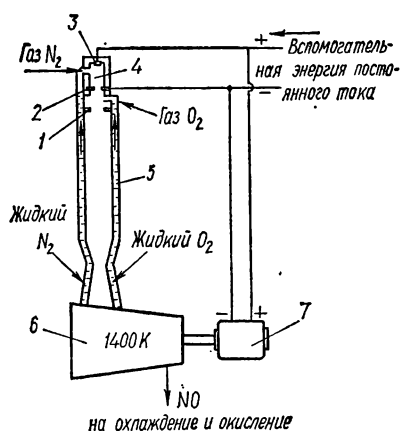


Рис. I.7. Схема плазменного реактора для получения оксида азота (II): 1 — турбулизирующее кольцо; 2 — катод; 3 — анод; 4 — плазменная струя; 5 — реактор; 6 — турбина; 7 — генератор постоянного тока.

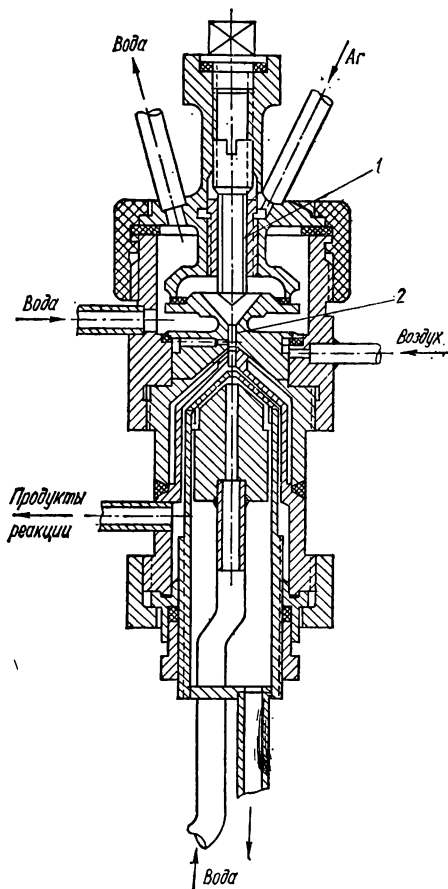


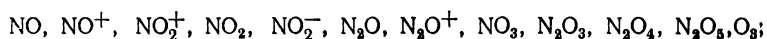
Рис. I.8. Схема плазмотрона мощностью 45 кВт.

ли влияние электрических параметров разряда на выход оксида азота (II), а также зависимость концентрации NO и расхода электроэнергии от физико-химических и технологических условий проведения процесса, конструкции газоразрядной трубки и материала электродов.

Т. В. Заболоцкий показал, что при окислении азота в высокочастотном разряде (10^6 Гц) достигаются значительно большие выходы оксида азота (II), чем при низких частотах (50 Гц) или при разряде постоянного тока. В опытах по прямому окислению азота воздухом, обогащенным кислородом, был получен газ, содержащий 9—10 % оксида азота (II), выход которого достигал 2,6 моль на 1 кВт · ч, что соответствует расходу электроэнергии около 28 тыс. кВт · ч (100 800 МДж) на 1 т связанного азота.

Одним из перспективных способов фиксации азота является радиационно-химический. Особенность этого способа состоит в том, что реакции осуществляются в термодинамически неравновесных условиях, когда энергия ионизирующего излучения расходуется на ионизацию молекул и атомов, а не на увеличение их кинетической энергии.

В облучаемой системе воздуха могут образовываться оксиды и ионы:



в завершающей стадии облучения образуются все оксиды азота, концентрация которых в пересчете на NO_2 достигает 6 % (об.).

Из всех видов ионизирующих излучений наибольшее значение имеют излучения электронов высокой энергии.

По данным В. Ф. Левченко, сравнительные затраты энергии на 1 т азотной кислоты составляют по аммиачному методу 1500 кВт · ч, по плазменному — 7900, по предлагаемому — 4600 кВт · ч, причем стоимость кислоты, получаемой по последнему методу, равна стоимости кислоты по аммиачному методу.

В решении проблемы прямого связывания атмосферного азота с кислородом большое значение имеет плазма (четвертое состояние вещества). В отличие от нейтральных газов плазма, представляющая собой, как известно, в значительной степени ионизированный газ, под действием электрического и магнитного полей может изменять свои свойства. При возникновении дугового разряда с высокой плотностью тока в магнитном поле в атмосфере аргона или азота развивается температура до 10000 К. После смешивания воздуха или азотокислородной смеси с плазмой происходит образование оксида азота (II).

В плазменной струе среднemasсовую температуру воздуха можно довести до 3000—4000 К, а давление — до нескольких мегапаскалей. В этих условиях концентрация оксидов азота в нитрозных газах может возрасти практически до 5—7 %.

По сравнению с фиксацией атмосферного азота в аммиак плазменный метод связывания азота атмосферы через оксид азота (II) отличается относительной простотой оборудования и позволяет строить азотные заводы в непосредственной близости к потребителям их продукции. Однако вследствие высокого расхода энергии себестоимость 1 т связанного азота, получаемого плазменным методом, пока выше, чем аммиачным.

На рис. 1.7 приведена схема разработанного Стоксом и Найпом плазменного реактора для получения оксида азота (II). При разряде электрического тока в атмосфере стабилизирующего азота развивается высокая температура и образуется плазменная струя. Перед турбулизирующим кольцом в нее вводят кислород. Средняя температура газа в плазмотроне составляет 3000—3500 К, давление — 2,1—2,8 МПа, время пребывания газа в плазмотроне 10^{-3} с. Образующийся в реакторе нитрозный газ охлаждается затем жидким азотом и кислородом до 1400 К и поступает в газовую турбину, где энергия расширения газа передается генератору постоянного тока. Расчетная концентрация оксида азота (II) в потоке газа, вытекающем из турбины, составляет 6,5 % при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$ и 5 % при соотношении $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4$ (т. е. для воздуха). Практически концентрация должна быть значительно ниже этих величин.

Предварительно подогревая воздух до 1500, 1700 и 2000 К, расход энергии при проведении процесса около 2700 К можно снизить соответственно до 10, 8 и 6 кВт · ч на 1 кг NO. Его «закалку» можно осуществить разбавлением горячих газов циркулирующим холодным нитроз-

ным газом, быстрым охлаждением горячих газов водой и, наконец, расширением их в турбине.

Схема плазмотрона мощностью 45 кВт для исследования процесса синтеза оксида азота (II) в плазменной струе аргона с вихревой стабилизацией дуги приведена на рис. 1.8. Катодом 1 здесь является вольфрамовый стержень, анодом 2 — сопло из красной меди, интенсивно охлаждаемое водой. Аргон поступает в плазмотрон по спиральным каналам, обтекая вольфрамовый катод, и выходит через сопло. Электрический разряд возникает между острием вольфрамового стержня и внутренней поверхностью канала сопла. За зоной разряда в канал сопла по радиальным отверстиям подается воздух, который смешивается с плазменной струей аргона. Здесь и происходит образование NO. Далее нитрозные газы выходят из сопла в кольцевой зазор между двумя медными стенками, охлаждаемыми водой. Вместо аргона можно использовать чистый азот.

Чтобы новый метод фиксации атмосферного азота был конкурентоспособен с аммиачным, затраты энергии на получение 1 т оксида азота (II), по данным Л. С. Полака и В. С. Щипачева, не должны превышать $3000 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ ($10\ 800 \text{ МДж}$) при стоимости $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ не более 0,3 коп. Оптимальное давление синтеза оксида азота (II), по данным этих авторов, находится в пределах 2—3 МПа, температура — в интервале 3100—3700 К. В этих условиях удельные энергетические затраты будут минимальными (рис. 1.9; в кружках показаны удельные энергетические затраты в киловатт-часах на 1 кг NO). Минимальный расход энергии ($13 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг NO) соответствует приведенному выше оптимальному технологическому режиму синтеза NO. Скорость «заковки» нитрозных газов, равная 10^8 К/с , позволит сохранить концентрацию NO в охлажденном газе, составляющую 95 % ее равновесного значения; при скорости «заковки» газа 10^7 и 10^6 К/с концентрация NO составит соответственно 85 и 63 %.

Из способов закалки оксида азота (II) после его синтеза, исследованных Л. С. Полаком и В. С. Щипачевым, — введение холодного кислорода или воды в плазменную струю и охлаждение горячих нитрозных газов с помощью охлажденных нитрозных газов — предпочтение

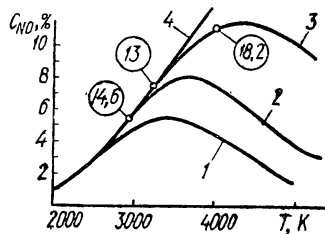


Рис. 1.9. Равновесная концентрация оксида азота (II) в смеси $O_2 : N_2 = 1 : 1$ при различных значениях T и P :

1 — при 0,01 МПа; 2 — при 0,1 МПа; 3 — при 1 МПа; 4 — при бесконечно большом давлении.

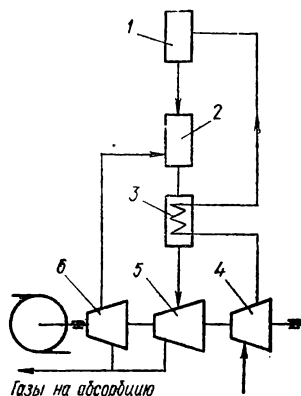
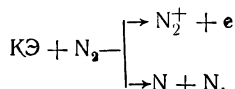


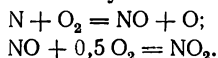
Рис. 1.10. Схема процесса синтеза оксида азота (II) в плазменной струе с закалкой его холодными нитрозными газами.

следует отдать последнему. Схема синтеза оксида азота (II) с последующей закалкой его холодными нитрозными газами приведена на рис. 1.10. Сжатый воздушным компрессором 4 воздух, нагретый до 1500 К в теплообменнике 3, поступает в плазмотрон 1. После синтеза NO нитрозный газ, имеющий температуру 3000 К, смешивается с циркулирующими охлажденными нитрозными газами в смесителе 2 и охлаждается до 1700 К. Дальше нитрозный газ охлаждается в теплообменнике 3 до 1100 К и расширяется в газовой турбине 5. Затем часть газа направляется на абсорбцию оксидов азота, остальной газ с помощью циркуляционного компрессора 6 возвращается в смеситель.

Известные надежды возлагаются на метод связывания атмосферного азота с использованием ядерной энергии. Молекулярный азот под влиянием кинетической энергии (КЭ) осколков деления ядер урана распадается на ионы и атомы по схеме:



Образующиеся атомы азота вступают в реакцию с кислородом:



Исследования Хартека и Дондеса по прямому облучению смеси воздуха и кислорода в урановом ядерном реакторе показали возможность получения оксидов азота 11—15%-й концентрации. Наиболее благоприятными условиями для этого оказались: температура около 480 К, давление около 1 МПа и содержание азота в смеси с кислородом около 80 % (т. е. обычный воздух).

В реакторе при соприкосновении воздуха с мелкодисперсным ^{235}U молекулы азота и кислорода ионизируются и распадаются под действием как осколков деления ядер урана, так и бета- и гамма-излучений. В поток тепловых нейтронов плотностью $3,8 \cdot 10^{12}$ нейтронов на квадратный сантиметр в секунду в течение 10 сут образовалось 11,2—9 % оксидов азота с выходом 4—5 молекул NO_2 на 100 эВ. При делении 1 моль ^{235}U освобождается около 170 МэВ энергии, при этом образуется около $5 \cdot 10^6$ моль NO_2 . Степень использования энергии деления ≈ 10 %.

Лучшими являются реакторы, работающие на пылевидном горючем (U_3O_8 , обогащенном до 93,5 %). Процесс проводят в циркуляционной системе. За один цикл содержание NO_2 в газе можно довести до 1—0,5 %. Температура нитрозных газов повышается от 500 до 900 К, их теплота передается во втором контуре пару и далее трансформируется турбогенераторами в электрическую энергию. Часть циркулирующего газа отводится из системы для переработки в N_2O_4 или азотную кислоту.

В реакторе мощностью 112 МВт по теплоте и 40 МВт по получаемой электроэнергии можно получить 200 т N_2O_4 в сутки. Загрузка пылевидного U_3O_8 составляет 29 кг, загрузка графита (замедлителя нейтронов) — 42 кг. Внутренний объем реактора равен 10 м³.

Показатели описанного хемоядерного способа получения NO_2 на установке производительностью 1200 т N_2O_4 в сутки, по данным американской фирмы, приведены в табл. 7.

Таблица 7. Показатели хемоядерного способа получения оксидов азота и синтеза аммиака из N_2 и H_2

Тип установки	Капиталовложения, млн. долл.		Себестоимость N_2O_4 , долл./т
	в реактор	в химический завод	
С циркуляцией пылевидного урана	73,5	27,5	34,25
С неподвижным горючим	52,8	40,5	36,85
С неподвижным горючим и сыловой электростанцией	54,0	32,8	56,1
Синтез аммиака	—	26,2	30,8

Другой особенностью хемоядерного способа получения оксидов азота, помимо дороговизны, является трудность удаления из газа радиоактивных изотопов ^{41}Ar , ^{14}C , ^{53}Fe и др. Так, ^{14}C образуется в количестве 700 г (в пересчете на CO_2) на 100 тыс. т жидких оксидов азота. Предложено удалять радиоактивный углерод из газа путем его каталитического превращения в CO_2 с последующим поглощением последнего известковым молоком, а образующийся при этом $CaCO_3$ — сбрасывать в глубокие выработанные шахты.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования управляемого процесса синтеза гелия из водорода, осуществление которого позволило бы получить огромные количества энергии и газа с высоким содержанием NO .

Как известно, в результате превращения водорода в гелий



на 4 г водорода выделяется такое количество теплоты, которое энергетически эквивалентно 80 т угля.

При взрыве атомной бомбы массой 2 кг $^{235}U_3O_8$ образуется белое облако, переходящее в красно-бурый цвет оксида азота (IV). Его количество достигает 100—300 т.

Считается перспективным связывание азота с помощью солнечной энергии, в особенности для района Сахары. В опытах по изучению этого процесса использовались параболические алюминиевые зеркала диаметром 8 м. В фокусирующих лучах температура достигала 2870 К. Из воздуха, проходящего между блоками из оксида тория и попадающего в зону высокой температуры, на 1 м^2 поверхности образовывалось 7,9 г оксидов азота в час в пересчете на HNO_3 , что составляет 4,5 г азотной кислоты на 1 кВт · ч при общем расходе воздуха 500 г/ч.

Несмотря на то что современный метод связывания атмосферного азота в аммиак отличается низким расходом энергии, он характеризуется многостадийностью процесса, сложностью технологической схемы и аппаратуры, большими капитальными затратами, использованием дорогостоящих материалов. Поэтому наряду с совершенствованием производства синтетического аммиака продолжают поиски новых методов фиксации атмосферного азота.

1. КАРБИД КАЛЬЦИЯ

Сырьем для производства цианамиды кальция является карбид кальция

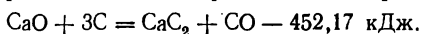


Карбид кальция применяется также для получения ацетилена, используемого в синтезах органических соединений и для сварочных работ. В настоящее время карбид кальция получают из кокса или антрацита и извести в электрических печах при высоких температурах.

Химически чистый карбид кальция представляет собой почти бесцветные, не растворимые во всех известных растворителях прозрачные кристаллы плотностью 2,22 г/см³. Технический карбид кальция в зависимости от степени его чистоты имеет серый, коричневый или черный цвет. Карбид кальция, содержащий избыток извести, тверже, более легкоплавкий и разлагается медленнее, чем карбид, содержащий избыток углерода.

Электропроводимость технического карбида кальция зависит от содержания в нем СаС₂ и строения его кристаллов. Максимальное электрическое сопротивление продукта соответствует эвтектической смеси СаС₂ с СаО.

Образование карбида кальция происходит по реакции



Число компонентов этой реакции $K = 3$, число фаз $P = 4$. В соответствии с правилом фаз

$$K + 2 = P + F,$$

эта реакция имеет одну степень свободы:

$$F = K + 2 - P = 1.$$

Степенью свободы в этом случае является температура. С повышением температуры равновесие реакции смещается вправо.

В связи с тем что реакция протекает практически при 2300 К и с большим поглощением энергии, процесс получения карбида кальция проводят в электрических печах.

Теоретические затраты энергии на 1 т СаС₂ составляют:

$$\frac{452,170 \cdot 1000}{64} = 7020 \text{ МДж (1950 кВт} \cdot \text{ч),}$$

где 64 — молекулярная масса карбида кальция.

Практически они достигают 10090 МДж (2800 кВт · ч).

Температура плавления технического карбида кальция изменяется в зависимости от его состава. Чистый карбид кальция плавится при 2570 К. На рис. II.1 показана зависимость температуры плавления карбида кальция от содержания в смеси СаО. С повышением содержания СаО температура плавления карбида понижается, достигая минимума (1900 К при содержании в смеси примерно 70 % СаС₂ и 30 % СаО).

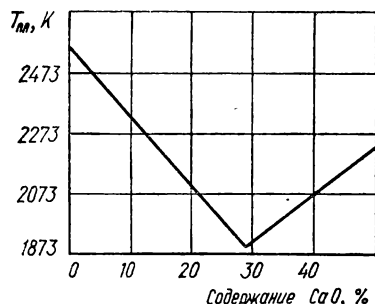


Рис. II.1. Зависимость температуры плавления CaC_2 от содержания CaO в шихте.

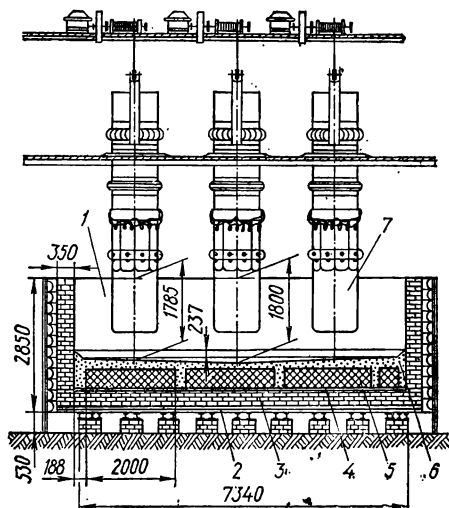
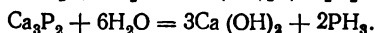
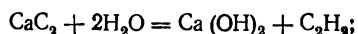


Рис. II.2. Устройство карбидной печи мощностью 25000 кВт.

Антрацит, применяемый в процессе производства карбида кальция, должен содержать не более 0,2 % (мас.) серы и не более 0,03 % (мас.) соединений фосфора. В оксиде кальция должно содержаться не более 2,0—2,5 % (мас.) ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), не свыше 0,4 % MgO (так как эти примеси повышают вязкость карбида кальция) и не более 0,006 % фосфора. Содержащиеся в шихте соединения фосфора в печи образуют фосфид кальция Ca_3P_2 , при дальнейшем взаимодействии которого с влагой может выделяться токсичный фосфин PH_3 .

При обработке полученного технического карбида кальция водой протекают реакции:



В присутствии кислорода смесь выделяющихся при этом газов самовоспламеняется.

При производстве карбида кальция обожженная известь, антрацит или кокс направляются в отделение подготовки шихты, где дозируются автоматическими весами и подаются питателем в вальцевую дробилку, где происходит измельчение и смешивание компонентов шихты. Подготовленная таким образом шихта поступает в карбидные печи.

В эллиптических или прямоугольных печах (рис. II.2) электроды 7 располагаются в ряд, поэтому расстояния между электродами отдельных фаз неодинаковы. Ванна печи 1 прямоугольного сечения мощностью 7000 кВт имеет следующие наружные размеры, м: длина 7,3, ширина 2,7, высота 1,9.

На дно печи насыпают слой шамотного песка 2 высотой 50 мм и сверху укладывают шамотные кирпичи 3. На шамотный кирпич насыпают слой антрацитового порошка 4 и затем укладывают угольные блоки 5 размером $400 \times 400 \times 2000$ мм. Поверх угольных электродов помещают слой электродной массы 6.

В работающей карбидной печи постоянно имеется слой жидкого карбида кальция высотой 600 мм.

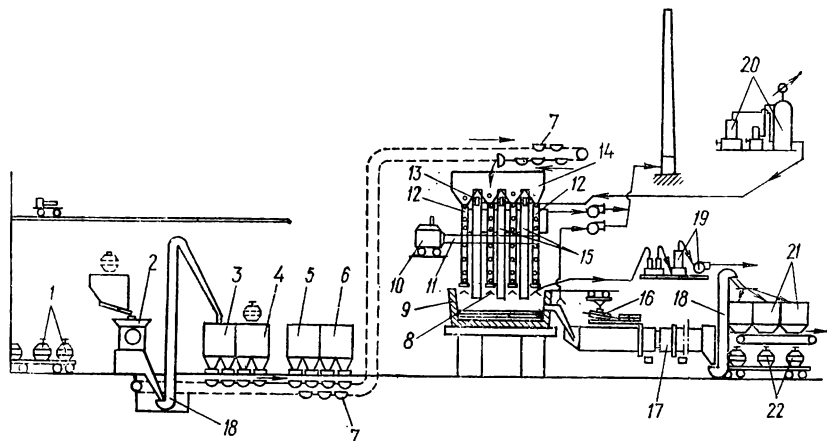


Рис. II.3. Схема производства карбида кальция в мощных электрических печах: 1 — контейнеры с известью; 2 — дробилка; 3 — бункер для дробленой извести; 4 — бункер для возвратной извести; 5 — бункер для антрацита; 6 — бункер для кокса; 7 — ковшовый конвейер; 8 — воронка для улавливания печных газов; 9 — карбидная печь; 10 — печной трансформатор; 11 — шины; 12 — спускные трубы; 13 — гидравлическое устройство для подъема и опускания электродов; 14 — бункер для шихты; 15 — электроды; 16 — приспособление для выпуска карбида; 17 — барабан, охлаждаемый водой; 18 — элеваторы; 19 — установка для очистки печных газов; 20 — установка для создания гидравлического давления; 21 — бункера для дробленного карбида; 22 — контейнеры для перевозки карбида.

Длина электродов печи 2,8 м, диаметр 1,0 м. Расстояние между электродами составляет 1,2 м, а между передней и задней стенками и электродом — 0,97 м. Плотность тока на электродах составляет 6,0—7,0 А/см². Такая печь оборудована трансформатором на 10 000 кВ · А, что позволяет регулировать напряжение печи в пределах 128—260 В. Обычно эксплуатацию печи ведут при напряжении 215—220 В и $\cos \varphi = 0,85$.

Расплавленный карбид выпускают из печи через летку во вращающийся барабан, где происходит охлаждение (барабан снаружи охлаждается водой) и частично дробление продукта. Затем карбид кальция поступает на расфасовку. Суточная производительность печи составляет 58 т карбида кальция.

Схема установки показана на рис. II.3.

Расходные коэффициенты на 1 т карбида кальция в пересчете на карбид, выделяющий 250 л ацетилена (при 290 К) на 1 кг CaC_2 :

Известь, кг	Масса электродов, кг	20
свежая	Электрическая энергия, МДж	10850
	(2700 кВт · ч)	
возвратная	Объем воды, м ³	180
Антрацит, кг	Объем азота (для продувки), м ³	50
920		
160		
490		

В Советском Союзе работают крупнотоннажные печи для производства карбида кальция, используемого затем для получения ацетилена. Мощность таких печей составляет 60000 кВ · А. Размеры ванны печи, мм: длина — 9350, ширина — 6900, высота — 3000. Длина электродов 3200 мм, диаметр 2800 мм. Средняя производительность печи — 10 т/ч карбида кальция. На 1 т карбида кальция расходуется 2300—3400 кВт электроэнергии. При работе печи на одну фазу подается ток силой 115—120 кА.

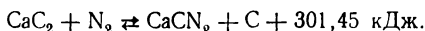
2. ЦИАНАМИД КАЛЬЦИЯ

Химически чистый цианамид кальция $\text{Ca} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$ содержит 34,98 % азота, технический продукт — 55—65 % (мас.) CaCN_2 , что соответствует 18,6—22,8 % азота.

В СССР цианамид кальция в небольшом количестве применяется как дефолиант для уничтожения листьев хлопчатника в предуборочный период и листьев свеклы с целью стимулирования роста клубней. В промышленности цианамид кальция используется для получения цианплав, дициандиамида и тиомочевины. Цианплав используется в сельском хозяйстве для протравки зерна, борьбы с грызунами и т. д., а также в металлургии — для закалки специальных сталей, обогащения руд цветных металлов, в гидрометаллургических процессах.

Химически чистый цианамид кальция представляет собой бесцветные кристаллы; температура возгонки 1363 К. До 1370 К цианамид кальция устойчив, при более высокой температуре его сублимация сопровождается частичным разложением.

Цианамид кальция получают взаимодействием тонко измельченного карбида кальция с газообразным азотом при 1320—1370 К. Эта реакция обратима:



Теоретически из 64 кг CaC_2 может быть получено 80 кг CaCN_2 . Фактический выход цианамида кальция из карбида колеблется в пределах 82—85 % теоретического и зависит от качества сырья, температуры и наличия в шихте добавок.

На рис. II.4 представлена изобара реакции образования цианамида кальция при атмосферном давлении. С повышением температуры уменьшается содержание азота в твердой фазе (цианамиде кальция).

На рис. II.5 приведены кривые, характеризующие зависимость степени азотирования CaC_2 при 1383 (кривая 1) и 1433 К (кривая 2) от давления азота. С повышением температуры равновесное давление азота возрастает.

Цианамид кальция превращается в цианид, если азотирование карбида кальция происходит при 1570 К. В этих условиях 67 % всего азота находится в цианидной форме.

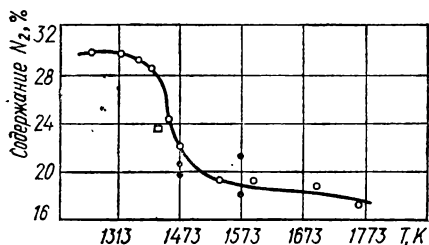


Рис. II.4. Зависимость содержания азота в CaCN_2 от температуры азотирования.

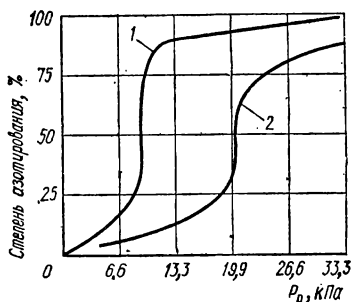


Рис. II.5. Зависимость степени азотирования CaC_2 от равновесного давления азота.

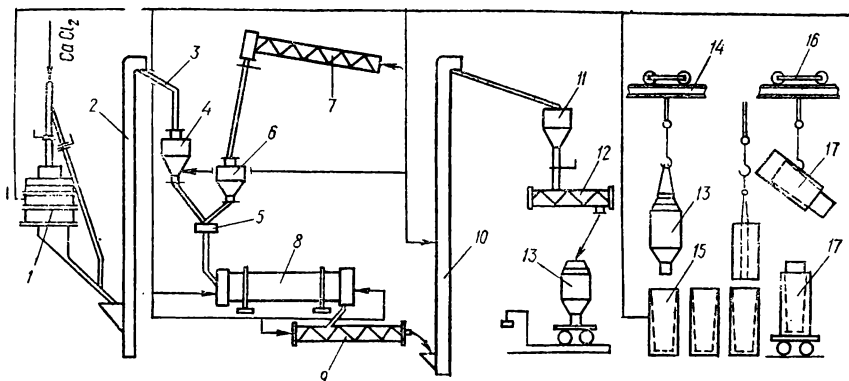


Рис. II.6. Схема производства цианмида кальция:

1 — дробилка карбида кальция; 2, 10, 19, 24 — элеваторы; 3, 7, 9, 12, 22, 23, 26; 27 — винницы; 14, 16 — электрические тали; 15 — охлаждающие стаканы; 17 — цианамидная печь;

Влияние температуры и продолжительности азотирования технического карбида кальция, полученного в лабораторных условиях, на связывание азота показано ниже:

Температура реакции, К	Продолжительность азотирования, ч			
	1	2	3	4
	Содержание связанного азота, % (мас.)			
1070	0,8	1,2	1,3	1,5
1170	2,0	5,2	8,1	9,2
1270	7,0	14,2	19,5	21,2
1370	22,1	23,8	24,0	—

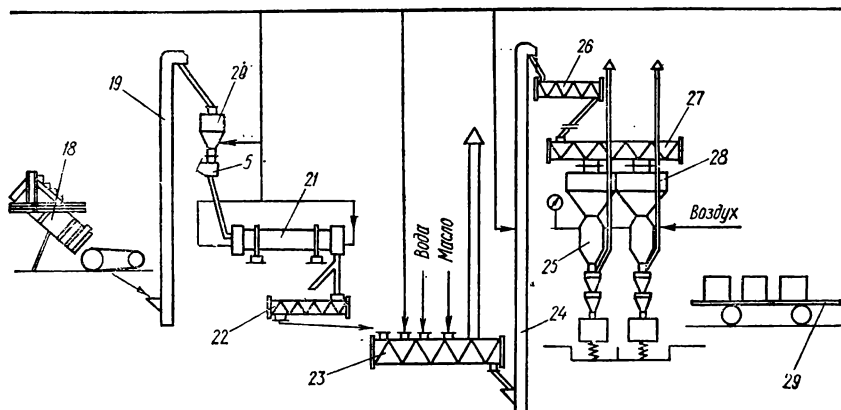
Из этих данных следует, что процесс образования цианмида кальция протекает наиболее полно при 1370 К в течение 3 ч.

Хорошие результаты азотирования достигаются при добавлении 2 % (мас.) CaF_2 . Азотирование карбида кальция без введения добавок происходит при 1470 К, с введением добавок температура процесса снижается до 1370 К и увеличивается скорость процесса.

Карбид кальция, обладающий высокой способностью к азотированию, должен содержать в сумме не более 2 % (мас.) оксидов алюминия, железа, кремния, магния.

Азотирование карбида кальция производится газообразным азотом, который получают разделением воздуха. Примесей кислорода в азоте должно быть не более 0,2 % (об.), влаги — не выше 0,05 г/м³.

При производстве цианмида кальция карбид кальция измельчают до тонины помола, при которой на сите с 900 отверстиями на 1 см² остается не более 10 % частичек. В шихту добавляют 1,5 % плавикового шпата и 8 % молотого цианмида кальция. Наличие в шихте цианмида кальция позволяет регулировать температуру в печи и способ-



товые конвейеры; 4, 6, 11, 13, 20, 28 — бункера; 5, 25 — питатели; 8, 21 — трубчатые мель-
18 — дробилка цианмида кальция; 29 — вагонетка.

ствует более равномерному распределению теплоты по всей реакци-
онной массе. Вся аппаратура для транспортирования шихты и продук-
та и все бункера должны быть герметически закрыты и заполнены
азотом.

На рис. II.6 показана схема производства цианмида кальция.

Карбид кальция, измельченный в щековой дробилке 1, элеватором 2 подается в бункер 4, откуда поступает в карбидную трубчатую мель-
ницу 8, которая имеет четыре камеры, выложенные отдельными пан-
цирными плитами из марганцевой стали, разделенные одинарными пе-
регородками. Первая камера загружена металлическими шарами диа-
метром 120—100 мм, вторая — шарами диаметром 70—50 мм, третья —
диаметром 50—30 мм и четвертая — чечевицами размером 19 мм.
Материал поступает в печь размером до 25 мм, а выходит измельченный
до тонины, позволяющей проходить через сито с 900 отверстиями на
1 см², остаток при этом допускается не более 5 %. В питатель мель-
ницы через отдельный бункер загружают плавиковый шпат. Произво-
дительность печи составляет 4,5 т/ч.

Далее измельченная шихта винтовым конвейером 9, элеватором 10
через бункер 11 передается в загрузочные бункера 13. В каждый бун-
кер автоматически загружается 2400—2600 кг шихты. При помощи
мостового крана 14 загрузочный бункер с шихтой устанавливается на
съемную воронку цианамидной печи 17, затвор бункера открывается и
шихта через воронку сыпается в печь. Для уплотнения шихты при
загрузке ее в печь воронка снабжена вибратором.

Процесс азотирования карбида кальция проводят следующим обра-
зом. Шихту загружают в печь в течение 10—12 мин, затем закрывают
печь, продувают ее в течение 8—10 мин азотом для удаления воздуха
и включают ток для нагревания электродов. Нагревание шихты до тем-
пературы интенсивного взаимодействия карбида с азотом продолжа-
ется 3 ч при непрерывной подаче азота под избыточным давлением
5—10 мм вод. ст. Спустя еще 4 ч начинается удаление из печи выделя-

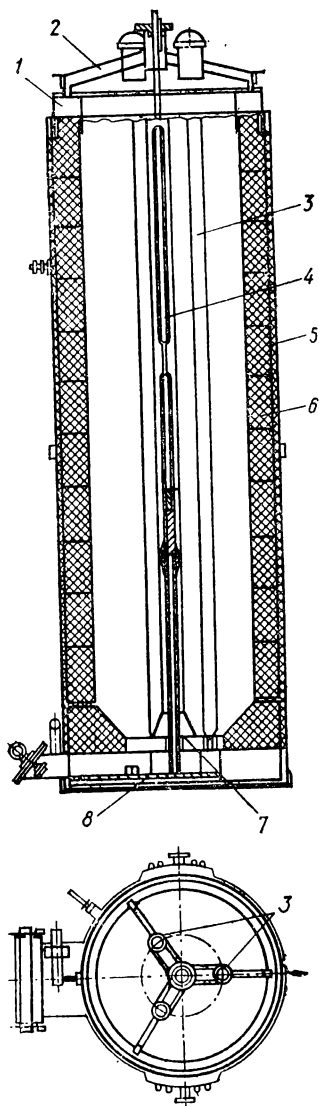


Рис. 11.7. Цианамидная печь с непосредственной загрузкой шихты.

ней части 868/700 мм, верхней части 998/900; общая высота печи 3400 мм, высота внутренней части печи 2560 мм. Перед загрузкой шихты в печь опускают четыре трубки, которые образуют три продувочных канала 3 диаметром 35 мм для азота и канал 4 (в центре) диаметром 50 мм с уплотнителем 7 для электрода.

Для обеспечения азотирования карбидной шихты в средний канал в отверстие крышки печи вставляют электрод. В нижней части печи

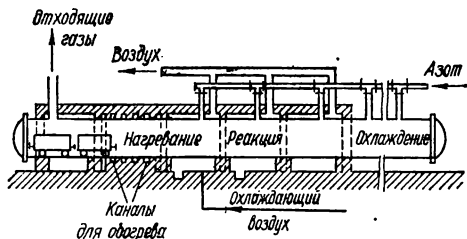


Рис. 11.8. Схема канальной цианамидной печи.

ющихся газов (ацетилена, азота и др.) через отверстие в крышке, закрывающей электродный канал. Подачу азота в печь продолжают до тех пор, пока температура в ней не снизится до 870—970 К, после чего подачу азота прекращают и оставляют цианамид в печи на 2 ч для остывания. Затем цианамидные блоки вынимают из печи при помощи специального захватывающего устройства и отправляют в отделение охлаждения. Весь цикл с учетом продолжительности загрузки шихты и выгрузки блоков длится 52 ч.

Охлажденные блоки цианамида кальция опрокидывающим устройством сгружаются на колосниковую решетку и затем поступают в дробилку 18. Дробленый цианамид кальция элеватором 19 загружается в бункер 20, установленный над трубчатой мельницей 21, в которой производится доизмельчение продукта.

Печь с непосредственной загрузкой шихты (рис. 11.7) представляет собой цилиндр 5 из двухмиллиметровой стали, футерованный шамотным кирпичом 6. Кладка печи сужается к низу на конус для облегчения выгрузки цианамидного блока. Печь закрывается крышкой 2 с песочным затвором 1.

Цианамидная печь производительностью 2,5 т за цикл имеет диаметр нижней части 868/700 мм, верхней части 998/900; общая высота печи 3400 мм, высота внутренней части печи 2560 мм. Перед загрузкой шихты в печь опускают четыре трубки, которые образуют три продувочных канала 3 диаметром 35 мм для азота и канал 4 (в центре) диаметром 50 мм с уплотнителем 7 для электрода.

Для обеспечения азотирования карбидной шихты в средний канал в отверстие крышки печи вставляют электрод. В нижней части печи

электрод опирается на контактную плиту, к которой подведена фаза трансформатора, а к верхней части электрода через трубку электродержателя подведена нулевая фаза (земля).

Электрод делают составным, общей длиной 3170 мм. Верхняя часть электрода состоит из трубы диаметром 14 мм, к которой с помощью угольной трубки и железного кольца диаметром 15 мм прикрепляется угольный электрод диаметром 15,4 и длиной 1050 мм. Электрод сечением 1 мм² имеет удельное сопротивление 60—70 Ом на 1 м длины.

Коробка 8 имеет съемную крышку для очистки печи от шихты и цианамиды кальция перед новой загрузкой.

Нагревание цианидных печей производится электрическим током напряжением 55—60 В при силе тока 150—170 А.

Схема канальной печи приведена на рис. II.8. Внутреннее пространство канала разделено на три зоны: зону нагревания, реакционную зону, в которой происходит азотирование шихты, и зону охлаждения продукта.

Размолотую шихту загружают в ящики, помещенные на тележках, которые по рельсам вкатываются в печь. При помощи транспортирующего устройства тележки с шихтой поступают в первую зону, где подогреваются горячим газом, движущимся противотоком. Далее тележки с шихтой, продвигаясь вдоль печи, переходят в зону нагревания, где шихта разогревается до температуры, необходимой для начала реакции азотирования.

В реакционной зоне происходит азотирование карбида кальция, в последней зоне — охлаждение образовавшегося цианамиды кальция. Азот поступает в печь с торца, противоположного месту загрузки тележек.

Продолжительность подогрева и азотирования шихты в канальной печи непрерывного действия составляет в среднем 28 ч.

Вращающаяся цианидная печь менее громоздка, чем канальная. Она представляет собой футерованную стальную трубу длиной 12 м и диаметром 3 м; печь вращается на роликовых опорах. Суточная производительность такой печи — 50 т цианамиды кальция. Во вращающейся печи степень использования азота составляет примерно 85 %. Карбид кальция загружается в печь в виде зерен размером 2—3 мм. Получаемый продукт содержит до 24 % связанного азота.

Примерный состав технического цианамиды кальция, % (мас.):

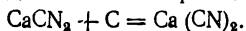
CaCN ₂	C	CaC ₂	CaF ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	S
58,4	9,5	1,0	0,5	25,94	1,0	0,2	2,4	0,63	0,43

Этот цианид кальция содержит 20,5 % N₂.

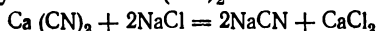
Молотый цианид кальция, выпускаемый в качестве товарного продукта, обрабатывают сначала распыленной водой для разложения оставшегося карбида, а затем минеральным маслом для получения удобренного.

На 1 т цианамиды кальция, содержащего 18,5 % (мас.) азота в цианидной форме, расходуется 822 кг карбида кальция, 18,5 кг плавикового шпата, 600 м³ азота и 150 кВт · ч электроэнергии.

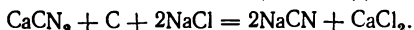
Для получения цианида кальция проводят реакцию



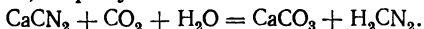
Цианид натрия получают из $\text{Ca}(\text{CN})_2$:



или при одновременном сплавлении цианамида с NaCl и углем:



Водная пульпа цианамида кальция ($\text{T} : \text{Ж} = 1 : 5$) под действием оксида углерода (IV) образует свободный цианамид:



Отфильтрованный от карбоната кальция и других нерастворимых примесей раствор может быть переработан в дицианамид, тиомочевину и упарен в вакуум-выпарных аппаратах до содержания 400—420 г/л свободного цианамида. При стабилизации раствора подкислением его серной или борной кислотой до $\text{pH} = 4,5 - 5$ и охлаждения до 279—280 К свободный цианамид может быть сохранен в течение года. Такие растворы используются в качестве дефолиантов для обработки хлопчатника. Под действием CO_2 и влаги цианамид кальция при хранении разлагается, образуя последовательно цианамид, дицианамид, карбид и, наконец, аммиак.

Производство цианамидов кальция является взрывоопасным вследствие возможности выделения ацетилена при соприкосновении карбида кальция с влагой и образования взрывчатой ацетиленовоздушной смеси. Поэтому все аппараты в данном производстве необходимо заполнять азотом и тщательно герметизировать, а производственные помещения интенсивно вентилировать для предотвращения возможности накопления в них вредной цианамидной пыли. При наличии ничтожных количеств спирта в организме (даже после принятия лекарств, приготовленных на спирте) вдыхание цианамидной пыли вызывает приступы удушья. Персонал, обслуживающий производство цианамидов кальция, должен быть снабжен защитными средствами — респираторами, очками и сухой спецодеждой. Перед началом работы лицо и руки надо смазать тонким слоем вазелина.

Цианамид кальция первого сорта должен содержать не менее 20 % (мас.) азота и не более 0,5 % (мас.) карбида кальция, продукт второго сорта — не менее 18,5 % (мас.) азота и не более 1 % (мас.) карбида кальция. По дешевизне и простоте технологии азот, получаемый цианамидным способом, уступает азоту, получаемому из синтетического аммиака на крупнотоннажных установках.

Цеховая себестоимость 1 т цианамидов составляет 105 руб.

Глава III. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТА И КИСЛОРОДА КРИОГЕННЫМ МЕТОДОМ

1. СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ

Для ряда процессов, проводимых в азотной промышленности, требуются значительные количества чистого азота и технологического кислорода. Их получают методом сжижения воздуха и его ректификации. Попутно при ректификации воздуха могут быть выделены аргон, криптоноксеноновая фракция и неонгелиевая смесь.

В 1877 г. почти одновременно французский физик Л. Кальете и швейцарский физик Р. Пикте разными методами впервые получили капли жидкого воздуха. В большем количестве жидкий воздух был получен в 1883 г. польскими учеными Ольшевским и Вроблевским. Вскоре после этого были сжижены и остальные газы.

В 1895 г. К. Линде построил первую установку для сжижения воздуха, действие которой было основано на использовании эффекта дросселирования и регенерации теплоты в противоточном теплообменнике. В 1902 г. Ж. Клод для сжижения воздуха впервые применил расширительную машину (детандер).

Применение газообразного технологического кислорода (95—97%-го) в химической и металлургической промышленности, технического кислорода (99,5 %-го) для сварочных работ, жидкого кислорода в авиации и ракетной технике, чистого азота (99,998 %-го) для синтеза аммиака привело к широкому развитию строительства крупных установок для разделения воздуха.

Производство азота в СССР в 1970 г. составляло 3,25 млрд. м³, в 1975 г. — 6,0 млрд. м³ и далее увеличивается на 15—16 % в год.

Результаты работ, выполненных в 1937—1939 гг. академиком П. Л. Капицей и коллективом Института физических проблем АН СССР по созданию высокоэффективного активно-реактивного турбодетандера, дали возможность построить мощные воздухоразделительные установки, работающие по циклу низкого давления (цикл Капицы).

Криогенной техникой называют технику получения или использования температур ниже 120 К.

2. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

При низких температурах, близких к критическим, и высоких давлениях уравнение состояния газов Клапейрона — Менделеева дает большие погрешности. Для определения основных параметров — давления, объема и температуры реальных газов наиболее применимо уравнение Ван дер Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

В это уравнение входят поправка $\frac{a}{V^2}$, учитывающая силы взаимного притяжения молекул (внутреннее давление), и постоянная b , учитывающая несжимаемый объем собственно молекул (коволум).

Значения постоянных a и b в уравнении Ван дер Ваальса:

Газ	$b = \frac{1}{3}V_K, \text{ см}^3$	$a \cdot 10^{-7}, \text{ МПа}$
Азот	38,52	1,347
Аргон	32,3	1,35
Водород	26,6	0,245
Воздух	36,6	1,33
Гелий	23,4	0,032
Кислород	31,9	1,36
Метан	42,8	2,25

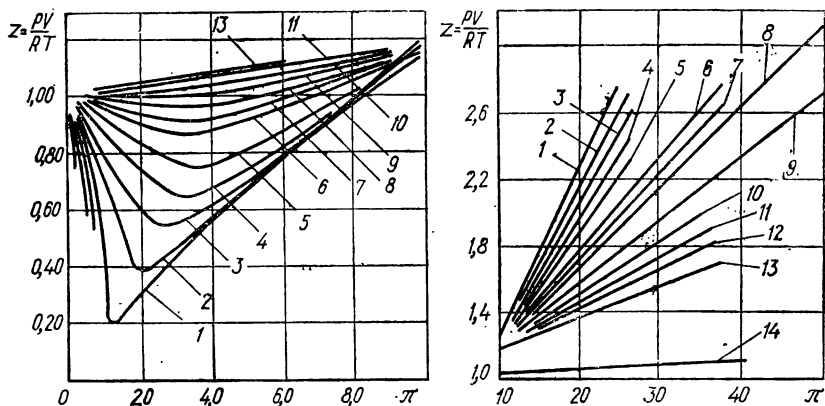


Рис. III.1. Зависимость коэффициента сжимаемости газов z от приведенных значений давления π и температуры τ :

1 — $\tau = 1,00$; 2 — 1,10; 3 — 1,20; 4 — 1,30; 5 — 1,40; 6 — 1,60; 7 — 1,80; 8 — 2,00; 9 — 2,50; 10 — 3,00; 11 — 3,50; 12 — 4,00; 13 — 5,00; 14 — 20,00.

Критическое состояние вещества характеризуется критическим давлением P_k , критической температурой T_k и критическим объемом V_k . Выше критической температуры газ при любом давлении не может быть превращен в жидкое состояние. Выраженные через постоянные Ван дер Ваальса, эти критические параметры имеют значения:

$$P_k = \frac{a}{27b^2}; \quad V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

Если вместо переменных V , P и T ввести приведенные значения $\pi = \frac{P}{P_k}$, $\varphi = \frac{V}{V_k}$ и $\tau = \frac{T}{T_k}$, т. е. отношения этих параметров к значениям их в критической точке, можно получить приведенное уравнение Ван дер Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^3}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau.$$

Зависимость коэффициента сжимаемости газов z от приведенного давления показана на рис. III.1. Вблизи критического состояния более точным является уравнение Битти — Бриджмена:

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2} (V + B) - \frac{A}{V^2},$$

где P — давление, МПа; R — газовая постоянная ($0,008206 \text{ л} \times \times \text{ МПа}/(\text{К} \cdot \text{моль})$); T — температура, К; V — мольный объем, л/моль; $A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V}\right)$; $B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right)$; $\varepsilon = \frac{c}{VT^3}$.

Значения констант A_0 , B_0 , a , b и c приведены в табл. 9.

Таблица 9. Значения констант в уравнении Битти — Бриджмена

Газ	A_0	B_0	a	b	$c \cdot 10^{-4}$
Гелий	0,0216	0,01400	0,05984	0,0	0,0040
Водород	0,1975	0,02096	-0,00506	-0,04359	0,0504
Азот	1,3445	0,05046	0,02617	-0,00691	4,20
Кислород	1,4911	0,04624	0,02562	0,004208	4,80
Воздух	1,3012	0,04611	0,01931	-0,1101	4,34
Метан	2,2769	0,05587	0,01885	-0,01537	12,83

3. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Для достижения низких температур применяются дросселирование газа (изохнтальпное расширение) и расширение с отдачей внешней работы (изоэнтальпное расширение).

Дросселирование газа. Джоуль и Томсон определили значение изменения температуры реальных газов при их дросселировании. Процесс дросселирования происходит при постоянной энтальпии и является необратимым.

Дифференциальный эффект Джоуля — Томсона наблюдается при бесконечно малом изменении давления; при этом

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{i=\text{const}}.$$

Практически за дифференциальный эффект принимают изменение температуры при понижении давления на 0,1 МПа. Для воздуха в первом приближении $\alpha_i \approx 1/4$ К.

Эффект дросселирования при больших разностях давлений называется *интегральным* и выражается как

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP = \int \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i dP.$$

При дросселировании идеального газа изменения температуры не происходит.

Зависимость дифференциального эффекта для воздуха от давления и температуры показано на рис. III.2. Как видно из рисунка, значение α_i увеличивается с понижением температуры и давления. Точка, в которой эффект Джоуля — Томсона равен нулю, называется *точкой инверсии*. Существуют две точки инверсии — верхняя и нижняя.

Состояние в точке инверсии определяется уравнением кривой инверсии:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P - V = 0, \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = \frac{V}{T}.$$

Подставив в это уравнение безразмерные соотношения (приведенные параметры), получим

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_\pi = \frac{\varphi}{\tau}.$$

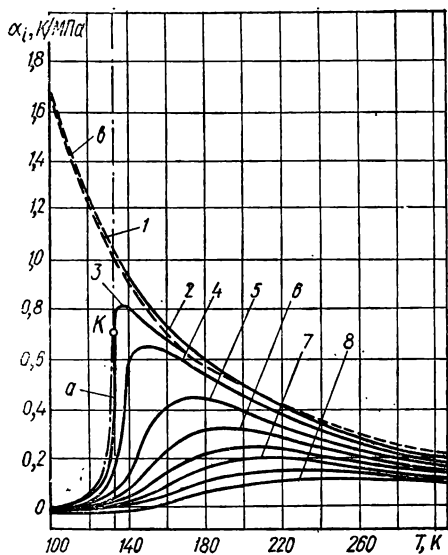
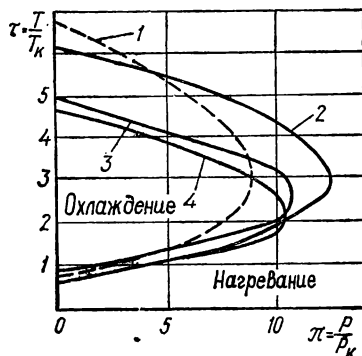


Рис. III.2. Дифференциальный эффект α_i для воздуха:

a — пограничные кривые жидкости; b — пограничные кривые пара; K — критическая точка. Значения P , МПа: 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 4; 4 — 5; 5 — 7,5; 6 — 10; 7 — 15; 8 — 20.

Рис. III.3. Кривые инверсии в приведенных координатах:

1 — для газа, подчиняющегося уравнению Ван дер Ваальса; 2 — для водорода; 3 — для азота; 4 — для воздуха.



После математических преобразований уравнение кривой инверсии принимает вид

$$\tau = 3,75 - \frac{\pi}{12} \pm \sqrt{9 - \pi}.$$

При знаке «плюс» перед корнем получаем значение τ для газообразного состояния, а при знаке «минус» — для жидкого. Как следует из уравнения, при $\pi \rightarrow 0$ значение $\tau_{\max} \rightarrow 6,75$.

На рис. III.3 показаны кривые инверсии в приведенных координатах. Область внутри кривых соответствует положительному эффекту дросселирования (охлаждение). Таким образом, для каждого газа существует максимальная температура инверсии, выше которой эффект дросселирования всегда отрицателен. Следовательно, чтобы охладить газ при дросселировании, температура газа до дроссельного вентиля должна быть ниже верхней точки инверсии. Для каждого приведенного давления существуют две точки инверсии: верхняя — в области газа и нижняя — в области жидкости.

При низких давлениях для газов, подчиняющихся уравнению Ван дер Ваальса, если $\tau \rightarrow 0$, а температура перед дросселем больше $6,75T_k$ или меньше $0,75T_k$, при дросселировании будет наблюдаться нагревание.

Рассмотрим сущность описываемого явления.

Согласно первому закону термодинамики,

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + l,$$

где ΔQ — количество теплоты, подведенной к газу в процессе изменения его состояния, Дж; U_1 и U_2 — внутренняя энергия газа в начале

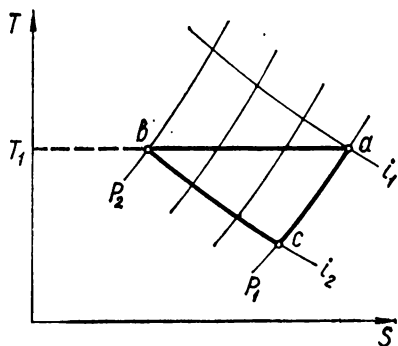


Рис. III.4. Определение эффекта дросселирования при расширении 1 кг газа.

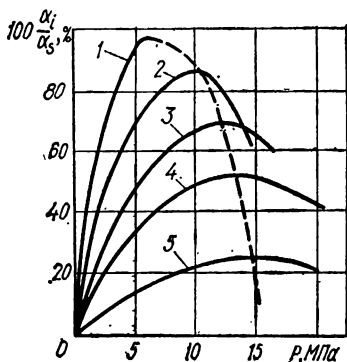


Рис. III.5. Зависимость α_i/α_s для воздуха от давления. Штриховая линия соответствует максимальному отношению α_i/α_s для данных температур. Значения T , К:
1 — 125; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200; 5 — 273.

и конце процесса, Дж; l — внешняя работа, совершаемая газом, Дж.

$$l = PV,$$

где P — давление газа, Па; V — удельный объем газа, м³/кг.

Внутреннюю энергию можно рассматривать как сумму двух величин:

$$U = U' + c_v T,$$

где U' — внутренняя потенциальная энергия, равная энергии, которую следовало бы затратить на преодоление взаимного притяжения молекул реального газа; c_v — удельная теплоемкость газа; T — абсолютная температура.

Тогда

$$\Delta Q = (U'_2 - U'_1) + c_v (T_2 - T_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1).$$

Поскольку дросселирование — процесс адиабатический, то $\Delta Q = 0$, т. е.

$$c_v (T_1 - T_2) = (U'_2 - U'_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1).$$

Внутренняя потенциальная энергия реального газа после дросселирования больше, чем до дросселирования, следовательно,

$$(U'_2 - U'_1) > 0.$$

Таким образом, характер изменения температуры (охлаждение или нагревание) газа будет зависеть от того, какое из трех перечисленных ниже равенств применимо для газа:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2;$$

$$P_1 V_1 < P_2 V_2;$$

$$P_1 V_1 > P_2 V_2.$$

В первом и втором случаях при дросселировании любых реальных газов будет наблюдаться их охлаждение. Для третьего случая темпе-

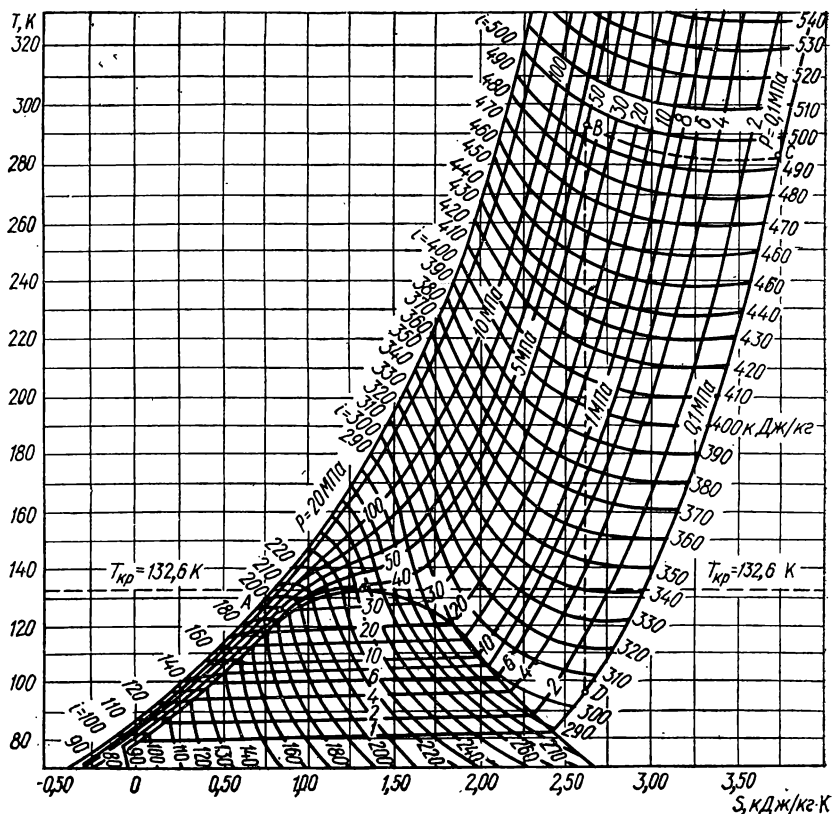


Рис. III.6. Диаграмма $T-S$ для воздуха.

ратура в конце дросселирования может быть неизменной, если $P_1V_1 - P_2V_2 = (V_2 - V_1)$.

Если $(P_1V_1 - P_2V_2) < (V_2 - V_1)$, то при дросселировании будет происходить охлаждение газа.

Наконец, если $P_1V_1 - P_2V_2 > (V_2 - V_1)$, температура газа после дросселирования будет выше, чем до дросселирования.

Изотермический эффект дросселирования при расширении 1 кг газа от давления P_2 до давления P_1 равен

$$\Delta i_{др} = (i_1 - i_2), \text{ кДж/кг},$$

где i_1 — энтальпия газа низкого давления при температуре, равной температуре до дросселирования, и давлении, равном давлению после дросселирования; i_2 — энтальпия газа после дросселирования.

На рис. III.4 показан метод определения величины $\Delta i_{др}$, где точка a характеризует состояние газа до сжатия, точка b — после сжатия и точка c — после дросселирования (T_1 — температура газа перед дросселем).

Изоэнтропное расширение газов. Процесс расширения газа с отдачей внешней работы протекает адиабатически при постоянной

энтропии. Дифференциальный эффект изменения температуры при адиабатическом (изоэнтропном) расширении

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S.$$

При таком расширении газа происходит его значительное охлаждение. Расширение газа производится в поршневых машинах или турбомашинах, называемых *детандерами*. Работа детандера, в котором происходит расширение воздуха, равна разности его энтальпий на входе и выходе из детандера:

$$L = (i_{\text{вх}} - i_{\text{вых}}), \text{ кДж/кг.}$$

При $dS = 0$ конечная температура T_2 может быть определена по уравнению

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где T_1, T_2 — соответственно температуры до и после расширения газа; P_1, P_2 — начальное и конечное давление; k — показатель адиабаты.

По мере повышения давления и снижения температуры величина α_S уменьшается и приближается к значению α_i . Отношение α_i/α_S определяют по уравнению

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_S} = 1 - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P.$$

Значение α_S всегда положительно. Отношение α_i/α_S для воздуха при различных значениях давления и температуры видно из рис. III.5.

На рис. III.6 приведена диаграмма $T-S$ для воздуха. Процесс дросселирования от давления 5 до 0,1 МПа показан штриховой линией BC , процесс адиабатического расширения — штриховой линией BD . Для реального процесса в детандере адиабата тем больше отклоняется от вертикальной линии, чем меньше коэффициент полезного действия детандера (полиэнтропное расширение).

4. ЦИКЛЫ КРИОГЕННЫХ УСТАНОВОК

Все циклы криогенных установок могут быть разделены на три основные группы.

1. Рефрижераторные циклы, которые служат для охлаждения и термостатирования. В качестве примеров рефрижераторных установок можно указать криогенные рефрижераторы для охлаждения и поддержания низкой температуры в исследовательских криостатах, высоковакуумных камерах, сверхпроводящих электрических устройствах и т. д.

2. Ожижительные циклы применяются для получения жидких азота, кислорода, водорода, метана, гелия. Следует отметить, что понятие «цикл» применимо к замкнутым круговым процессам, когда система возвращается к начальному состоянию. При сжижении газов цикл замыкается неполностью, так как часть рабочего вещества отводится в жидком состоянии. Это в известной мере относится и к газоразделительным циклам.

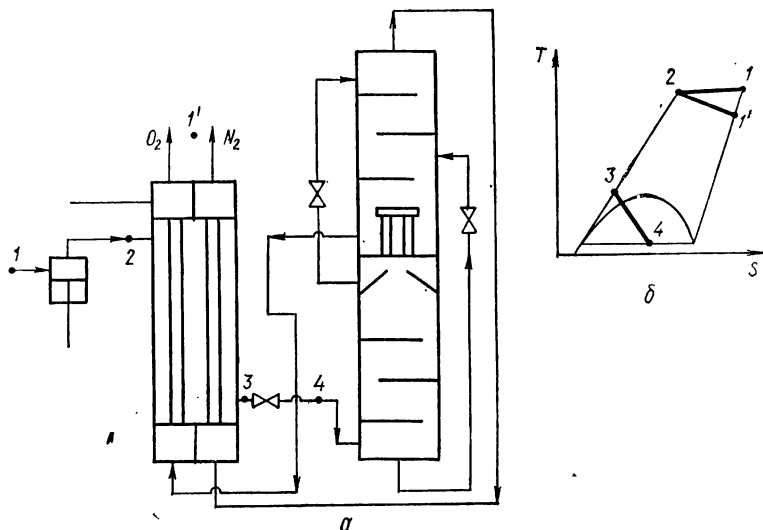


Рис. III.7. Цикл разделения воздуха с однократным дросселированием (а) и его изображение на диаграмме $T-S$ (б).

3. Циклы газоразделительных установок. В процессе разделения газовой смеси необходимы охлаждение смеси до сухого насыщенного состояния и последующая конденсация смеси. В дальнейшем полученную жидкость подвергают ректификации. Продукты разделения получают в газообразном и в некоторых установках в жидком виде.

Газоразделительные циклы по способу охлаждения могут быть разделены на три основные категории:

а) циклы с применением эффекта дросселирования. К этой категории относятся циклы с однократным дросселированием, с двумя давлениями воздуха, циркуляцией воздуха среднего давления и варианты этих циклов с промежуточными аммиачным или фреоновым охлаждением;

б) циклы с применением адиабатного расширения и отдачей внешней работы, т. е. циклы с расширением газа в детандере;

в) комбинированные циклы с дросселированием и расширением газа в детандере.

Минимальную работу, необходимую для охлаждения и сжижения газов при постоянном давлении, определяют по уравнению

$$l_{\min} = T(S_1 - S_0) - (i_1 - i_0),$$

где S_1, S_0, i_1, i_0 — соответственно энтропия и энтальпия газа до сжатия при начальной температуре T_1 и после сжижения до той же изобары и на пограничной кривой жидкость — пар.

Минимальная работа сжатия воздуха при 293 К и 0,1 МПа равна 0,68 МДж на 1 кг жидкого воздуха.

Рассмотрим основные циклы разделения воздуха.

Цикл разделения воздуха с однократным дросселированием. На рис. III.7 показана схема цикла с однократным дросселированием и изображение этого цикла в координатах $T-S$. Воздух сжимается в

компрессоре высокого давления, охлаждается в холодильнике компрессора (линия 1—2), затем поступает в теплообменник, где охлаждается обратными потоками кислорода и азота (линия 2—3). Охлажденный воздух дросселируется (линия 3—4) и поступает в колонну двукратной ректификации, кислород и азот поступают в теплообменник, охлаждая встречный поток воздуха. Выход кислорода и азота из теплообменника показан на диаграмме $T-S$ точкой 1'. Цифрами 1—4 обозначены точки процесса, характеризующие состояние воздуха и продуктов разделения.

При рассмотрении циклов примем, что воздух является бинарной смесью, состоящей из 20,9 % кислорода и 79,1 % азота. Примем, что теплоемкости воздуха, кислорода и азота равны.

В установках по разделению воздуха холод расходуется:

а) на недорекуперацию, т. е. на потери вследствие разности температур на теплом конце теплообменника между входящим в аппарат воздухом и выходящими продуктами его разделения — кислородом и азотом;

б) на потери холода в окружающую среду, которые зависят от качества изоляции и производительности аппаратов;

в) на потери с выводимыми из аппарата сжиженными газами.

Экономичность цикла характеризует холодильный коэффициент E , который является мерой эффективности охлаждения на единицу затраченной работы: $E = \frac{q_0}{l}$, где $q_0 = i_1 - i_2$ — холодопроизводительность цикла.

В соответствии с рис. III.7 уравнение теплового баланса имеет вид

$$i_2 + q_{0.c} = (Ac_{p_{N_2}} + Kc_{p_{O_2}}) T'_1 = i'_1.$$

Обозначив через q_T потери холода вследствие несовершенства теплообмена, запишем

$$q_T = Ac_{p_{N_2}} (T_1 - T'_1) + Kc_{p_{O_2}} (T_1 - T'_1).$$

Принимая, что теплоемкости воздуха, азота и кислорода равны, получим

$$q_T = c_p (T - T'_1) = i_1 - i'_1,$$

где i_1 , T_1 — соответственно энтальпия и температура поступающего в установку воздуха до его сжатия; i_2 , T_1 — энтальпия и температура воздуха, поступающего в блок после сжатия и охлаждения в холодильнике компрессора; i'_1 , T'_1 — энтальпия и температура продуктов разделения воздуха; $q_{0.c}$ — потери холода в окружающую среду; c_p — теплоемкость. Тогда

$$i_2 = i_1 - q_{0.c} - q_T.$$

Удельный расход энергии в газоразделительных циклах представляет собой полные затраты энергии l , отнесенные к количеству полученного продукта разделения. Величину l можно определить по уравнению

$$l = l_k \pm l_{\text{доп}},$$

где l_k — затраты энергии на сжатие воздуха в компрессоре; $l_{\text{доп}}$ — дополнительные виды энергии, например, при использовании пред-

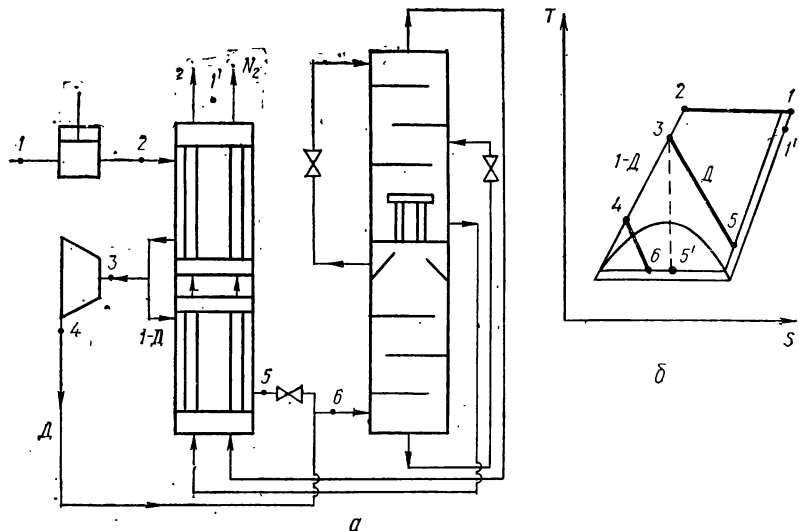


Рис. III.8. Цикл разделения воздуха среднего давления с расширением части воздуха в поршневом детандере (а) и его изображение на диаграмме $T-S$ (б).

варительного охлаждения ($+l_{\text{доп}}$), или энергия, возвращаемая при расширении воздуха в детандере ($-l_{\text{доп}}$).

Для одного килограмма идеального газа

$$l_{\text{к}} = \frac{RT_0 \ln P_2/P_1}{\eta_{\text{из}}},$$

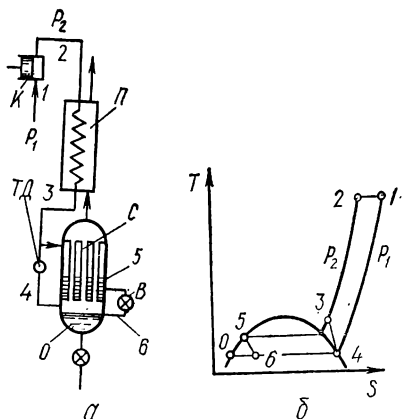
где $\eta_{\text{из}}$ — изотермический к. п. д. компрессора.

Цикл с однократным дросселированием наиболее прост, однако по расходу энергии он самый неэкономичный. По такому циклу работают аппараты разделения воздуха небольшой производительности.

При предварительном охлаждении воздуха с помощью аммиачной или фреоновой холодильной установки цикл становится более экономичным. Еще более экономичным является цикл разделения воздуха с двумя давлениями и промежуточным аммиачным охлаждением до 228 К. По такому циклу работают установки типа Г-6800 для получения чистого азота.

Цикл разделения воздуха среднего давления с расширением части воздуха в детандере. Принципиальная схема установки и ее изображение на $T-S$ -диаграмме показаны на рис. III.8. Цифрами 1—6 обозначены точки процесса, характеризующие состояние воздуха и продуктов разделения — кислорода и азота. Воздух сжимается в компрессоре, охлаждается в холодильнике компрессора (линия 1—2), затем поступает в первый по ходу теплообменник, где охлаждается встречным потоком кислорода и азота до температуры T_3 (линия 2—3). Кислород и азот выходят из теплообменника (точка 1'), а воздух (точка 3) делится на два потока. Один поток поступает в поршневой детандер, где расширяется с отдачей внешней работы до давления нижней колонны 0,6 МПа (линия 3—5'), а остальная часть воздуха с учетом

Рис. III.9. Цикл разделения воздуха низкого давления с расширением части воздуха в турбодетандере (а) и его изображение на диаграмме $T-S$ (б).



к. п. д. детандера (линия 3—5) поступает во второй по ходу теплообменник, где охлаждается встречным потоком кислорода и азота (линия 3—4), после чего дросселируется до давления 0,6 МПа и поступает вместе с воздухом из детандера в нижнюю колонну. Получаемый в верхней колонне под давлением 0,13 МПа кислород и азот направляются в теплообменник, где охлаждают встречный поток воздуха, и затем выводятся из установки (точка 1').

Разность температур в точках 1 и 1' определяет величину недоокупаемости.

Тепловой баланс установки имеет вид

$$(i_1 - i_2) + D(i_3 - i_6)\eta_0 = q_{o.c} + q_T,$$

где D — количество воздуха, поступающего на детандер; $\eta_0 = \frac{i_3 - i_6}{i_3 - i_5}$ —

адиабатический к. п. д. детандера.

Цикл разделения воздуха низкого давления с применением турбодетандера. Академик П. Л. Капица создал высокоэффективный активно-реактивный турбодетандер, что позволило построить в СССР воздухоразделительные установки, работающие по циклу одного низкого давления. На основе этого принципа построены все крупнотоннажные установки для разделения воздуха.

На рис. III.9 показана схема цикла низкого давления и его изображение на диаграмме $T-S$. Воздух (P_1) сжимается в компрессоре K до давления 0,6—0,7 МПа (P_2). Затем поступает в теплообменник-регенератор P , где охлаждается несконденсировавшимся воздухом (линия 2—3). После теплообменника-регенератора воздух разделяется на два потока. Большая часть воздуха (около 94 %) в количестве $(1 - M)$ кг направляется в турбодетандер TD , в котором расширяется до давления 0,15 МПа. Меньшая часть воздуха (M кг) поступает в межтрубное пространство конденсатора C , где охлаждается и конденсируется. Жидкий воздух из межтрубного пространства через дроссельный вентиль B дросселируется с 0,6 до 0,3 МПа и поступает в сборник O . Расширенный воздух из турбодетандера направляется в трубы конденсатора C , а оттуда в теплообменник-регенератор P .

Коэффициент сжижения воздуха

$$\beta = \frac{(i_1 - i_2) + (1 - M)h_0\eta_0 - (q_2 - q_3)}{i_1 - i_0},$$

где h_0 — адиабатический теплоперепад; η_0 — адиабатический к. п. д. детандера.

Применение в цикле воздуха низкого давления позволяет устанавливать регенераторы, благодаря чему значительно уменьшается недо-

рекуперация и не требуется предварительная осушка воздуха и очистка его от CO_2 . При использовании в этом случае турбомашин для компрессии можно получить воздух без примесей масла.

Холодопроизводительность, получаемая за счет эффекта дросселирования, составляет всего 0,8 кДж/кг, теплоперепад в турбодетандере — от 29,5 до 33,5 кДж/кг. Температура перед турбодетандером должна поддерживаться такой, чтобы после детандера воздух не был влажным (точка 4).

5. РАЗДЕЛЕНИЕ ВОЗДУХА

Теоретическая минимальная работа для разделения воздуха определяется как сумма работы изотермического сжатия каждого компонента от его парциального давления до давления смеси:

$$L_{\min} = mRT \sum p_n \ln \frac{1}{p_n},$$

где p_n — парциальное давление компонента в смеси, Па; mR — универсальная газовая постоянная [8, 314 кДж/(кмоль · К)]; T — температура, К.

Минимальная работа, необходимая для разделения воздуха (20,9 % O_2 + 79,1 % N_2) при 290 К, будет равна

$$L_{\min} = 8,314 \cdot 290 \left(0,209 \ln \frac{1}{0,209} + 0,791 \ln \frac{1}{0,791} \right) = -1230 \text{ кДж/кмоль},$$

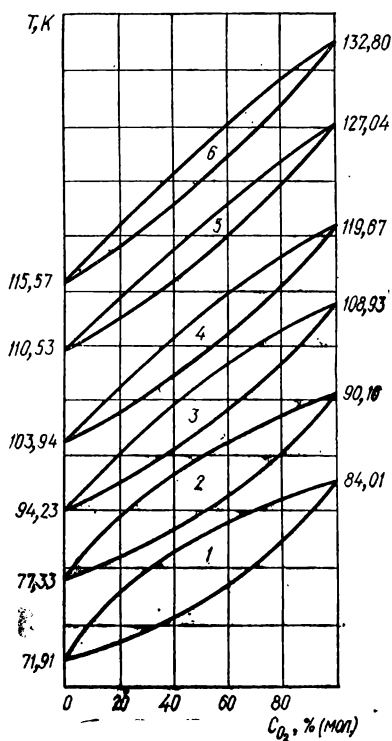
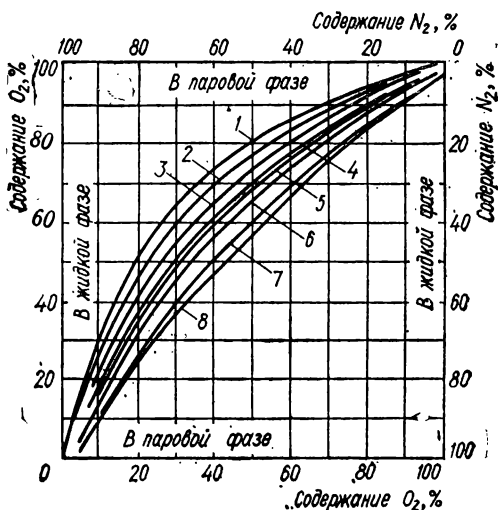


Рис. III.10. Кривые равновесия системы кислород — азот в координатах $T-X$. Значения P , МПа:

1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 1,5; 6 — 2,0.

Рис. III.11. Диаграмма равновесного состояния системы азот — кислород для различных значений P , МПа:

1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 1,0; 6 — 1,5; 7 — 3,0; 8 — 4,0.



$$N_{\min} = -\frac{1230}{24,5 \cdot 10^3} = -0,05 \text{ МДж/м}^3 \text{ воздуха,}$$

где 24,5 — мольный объем воздуха при 290 К и 0,1 МПа, м³/моль. Знак «минус» означает, что энергия должна быть подведена со стороны.

Действительный расход энергии значительно выше теоретического.

Для разделения на кислород и азот сжиженный воздух подвергают ректификации.

Экспериментально определенные Доджем и Денбаром кривые равновесия системы кислород — азот показаны на рис. III.10. Как видно из рисунка, с повышением давления разница составов жидкой и паровой фаз уменьшается. Она полностью исчезает при критическом давлении.

На рис. III.11 изображены равновесные кривые X—Y системы кислород — азот для различных давлений.

В современных крупных агрегатах ректификация жидкого воздуха происходит в колоннах двукратной ректификации. Схема такой колонны показана на рис. III.12. Аппарат состоит из нижней колонны, конденсатора и верхней колонны.

Сжатый воздух поступает в нижнюю часть колонны 4, где собирается обогащенный кислородом жидкий воздух, содержащий 35—40 % O₂. Этот жидкий воздух дросселируется и подается на соответствующую тарелку верхней колонны 1. Пары поднимаются через тарелки нижней колонны к конденсатору 2, постепенно обогащаясь азотом; стекающая по тарелкам жидкость обогащается кислородом. Газообразный азот, находящийся под давлением, конденсируется в аппарате 2 за счет холода испаряющегося жидкого кислорода, получаемого в верхней колонне. Азот стекает в виде флегмы в нижнюю колонну и частично попадает в карманы 3 конденсатора, откуда дросселируется и направляется на орошение верхней колонны. Поступающий в среднюю часть верхней колонны обогащенный воздух ректифицируется, причем кислород стекает в конденсатор; газообразный азот отводится из верхней части колонны.

Давление в верхней колонне зависит от сопротивлений трубопроводов, теплообменников, регенераторов и обычно находится в пределах 0,13—0,15 МПа. При этом давлении температура кипения кислорода равна 93—94 К. Следовательно, чтобы происходила конденсация азота, в нижней колонне необходимо создать давление, соответствующее температуре конденсации азота (96—97 К), т. е. обеспечивающее перепад температур минимум 3 К. Указанная температура конденсации азота соответствует давлению 0,6 МПа, которое обычно и поддерживается в нижней колонне.

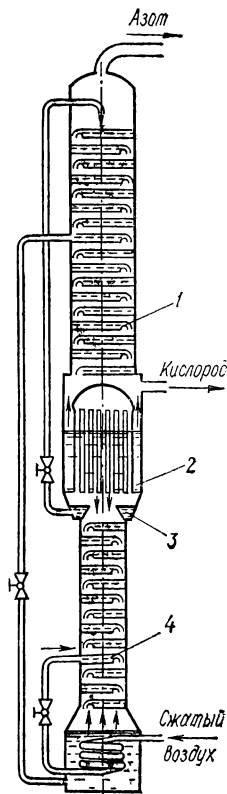


Рис. III.12. Схема колонны двукратной ректификации.

Наличие в воздухе существенного количества аргона (0,931 %) оказывает большое влияние на процесс ректификации. Аргон скапливается на средних тарелках верхней колонны и в некоторых установках отводится в виде аргонной фракции, из которой затем получается сырой аргон. Следует отметить, что одновременное получение азота высокой чистоты и технического кислорода невозможно без отбора аргонной фракции.

Число тарелок ректификационных колонн зависит от требуемой чистоты продуктов разделения; обычно в нижних колоннах имеется от 24 до 36, в верхних — от 36 до 58 тарелок. При определении размера колонн среднюю скорость паров принимают равной: в нижней колонне — от 0,15 до 0,25 м/с, в верхней — от 0,25 до 0,8 м/с. В СССР в колоннах большой производительности используют ситчатые кольцевые тарелки с одним, двумя или тремя переливами. Расстояние между тарелками составляет от 80 до 160 мм. Тарелки выполняют из перфорированных медных листов с отверстиями диаметром 0,8—0,9 мм, шаг отверстий 3,25 мм.

6. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПЫЛИ, ВЛАГИ, ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV) И АЦЕТИЛЕНА

Используемый для сжижения и дальнейшего разделения воздух предварительно должен быть осушен и очищен от пыли, CO_2 и других примесей.

Состав сухого воздуха, % (об.):

Азот	78,09	Криптон	$1,08 \cdot 10^{-4}$
Аргон	0,93	Ксенон	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Водород	$5 \cdot 10^{-5}$	Неон	$18 \cdot 10^{-4}$
Гелий	$5,1 \cdot 10^{-4}$	Озон	$1 \cdot 10^{-6}$
Кислород	20,95	Оксид углерода (IV)	0,03

Очистка от пыли и осушка воздуха. Содержание пыли в воздухе находится в пределах 0,002—0,02 г/м³. Обычно для очистки воздуха от пыли служат масляные фильтры, в которых воздух проходит через слой колец Рашига, смоченных маслом. На установках большой производительности применяются самоочищающиеся фильтры с передвигающимися фильтрующими сетками.

Влажность воздуха изменяется в зависимости от атмосферных условий. Содержание влаги в воздухе при его 100 %-м насыщении и различных значениях температуры приведено ниже:

Температура, К	Содержание влаги, г/м ³	Температура, К	Содержание влаги, г/м ³
313	50,91	263	2,31
303	30,21	253	1,01
293	17,22	243	0,44
283	9,30	233	0,117
273	4,89	223	0,038

Осушка воздуха обычно производится одним из следующих методов:

1. **Адсорбция силикагелем.** Силикагель ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) получают обезвоживанием гидратированного геля кремниевой кис-

лоты; размер зерен силикагеля — от 3 до 7 мм. После осушки силикагелем содержание влаги в воздухе не превышает $0,03 \text{ г/м}^3$, что соответствует точке росы 221 К.

2. Адсорбция активным глиноземом. Активный глинозем ($92 \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, остальное SiO_2 , Na_2O , FeO) получают обезвоживанием гидроксида алюминия. Активный глинозем обладает большей механической прочностью, чем силикагель, и лучше поглощает влагу. После осушки активным глиноземом влажность воздуха снижается до $0,005 \text{ г/м}^3$, что соответствует точке росы 210 К.

Регенерацию адсорбентов производят азотом, нагретым до 440—450 К при осушке силикагелем и до 520—540 К при осушке активным глиноземом. Для адсорбции влаги могут применяться также синтетические цеолиты, представляющие собой кристаллические алюмосиликаты натрия или калия, которые характеризуются исключительной однородностью размеров пор.

3. В ы м о р а ж и в а н и е. На некоторых установках разделения воздуха, работающих по циклу с двумя давлениями и аммиачным охлаждением, осушку воздуха производят в теплообменниках. Обычно воздух охлаждается в теплообменниках сначала отходящим кислородом или азотом примерно до 280 К, затем кипящим аммиаком — до температуры 235—230 К. Чаще всего устанавливают два аммиачных теплообменника. Через определенный промежуток времени (несколько часов) они поочередно переключаются — один на отопление, другой на охлаждение воздуха.

В крупных установках для получения азота и технологического кислорода влага вымораживается из воздуха в регенераторах. При температуре до 273 К на холодной поверхности насадки регенератора влага воздуха конденсируется в виде воды, при температуре до 240 К конденсируется переохлажденная вода, при более низких температурах образуется лед.

Очистка воздуха от CO_2 на современных крупных установках производится в скрубберах, орошаемых раствором едкого натра, или в регенераторах, где оксид углерода (IV) вымораживается, отлагаясь на холодной насадке регенератора при прохождении через него воздуха, а затем уносится обратным потоком кислорода или азота в период отогрева регенератора.

Для очистки воздуха последовательно устанавливают два скруббера. Содержание CO_2 после скрубберов составляет примерно $15\text{—}20 \text{ см}^3/\text{м}^3$ воздуха.

Регенераторы, в которых происходит вымораживание оксида углерода (IV), работают при давлении поступающего воздуха, равном 0,6 МПа. В этих условиях парциальное давление CO_2 в воздухе составляет 1,3 мм рт. ст.; оно соответствует температуре возгонки оксида углерода (IV) (145 К). Таким образом, CO_2 выделяется на насадке нижней части регенератора при температурах от 143 до 103 К. При этом после регенераторов остается $15\text{—}20 \text{ см}^3$ оксида углерода (IV) в 1 м^3 воздуха. Оставшийся CO_2 частично растворяется в жидкости в испарителе нижней колонны ректификационного аппарата, остальная часть находится в воздухе в виде взвешенных твердых частичек, которые могут забивать дроссельные вентили и тарелки ректификационной

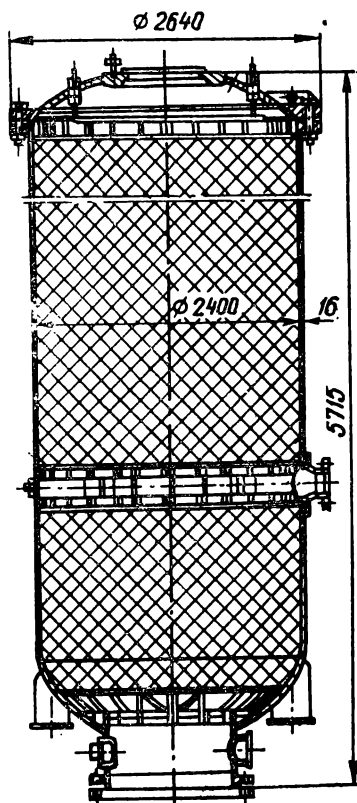


Рис. III.13. Азотный регенератор.

колонны. Поэтому на ряде установок перед вентилями, дросселирующими жидкость из испарителя нижней колонны, устанавливают фильтры для улавливания твердых частичек CO_2 . Эти фильтры изготовляются из пористой керамики или пористой бронзы, получаемой методом порошковой металлургии (спекание порошкообразной оловянистой или фосфористой бронзы при высокой температуре).

На рис. III.13 изображен азотный регенератор агрегата Кт-12 (БР-1). Он снабжен насадкой в виде дисков из свернутой по спирали гофрированной алюминиевой ленты толщиной 0,46 мм и высотой 50 мм. Насадкой заполняют регенераторы агрегатов Кт-12, Кт-35 и др. Удельная поверхность 1 м³ дисковой насадки составляет 1200 м². В регенераторы агрегатов АКт-16 и АКт-17 встроены теплообменные поверхности. В качестве насадки таких регенераторов применяются кусковой базальт или гранит (размеры кусков от 4 до 10 мм).

В регенераторы сверху вниз под давлением 0,6 МПа подается воздух (прямой поток), а через каждые 3—9 мин — кислород или азот (обратный поток) под давлением 0,11—0,12 МПа.

По характеру изменения температуры газовых потоков и насадки в течение цикла регенератор может быть разделен на четыре зоны (рис. III.14). На теплом конце регенератора (наверху) температура прямого потока постоянна, а обратного — изменяется. При этом температура насадки изменяется по замкнутой кривой, называемой *температурной петлей*, или *петлей гистерезиса* (рис. III.14, а). На холодном конце регенератора (внизу) температура обратного потока постоянна, а прямого — изменяется, повышаясь обычно только к концу периода теплового дутья (рис. III.14, в). Такой характер изменения температуры прямого потока объясняется тем, что в начале теплового дутья воздух соприкасается с насадкой, имеющей температуру ниже температуры его конденсации. При этом на поверхности насадки конденсируется небольшая часть воздуха, которая затем испаряется вследствие подвода теплоты, вносимой прямым потоком. По окончании испарения насадка нагревается и температура прямого потока постепенно повышается. Характер изменения температуры на некотором расстоянии от теплого и холодного концов регенератора показан на рис. III.14, б. На рис. III.14, в петля гистерезиса отсутствуют, поскольку имеется участок, в котором условия теплообмена в течение цикла не меняются.

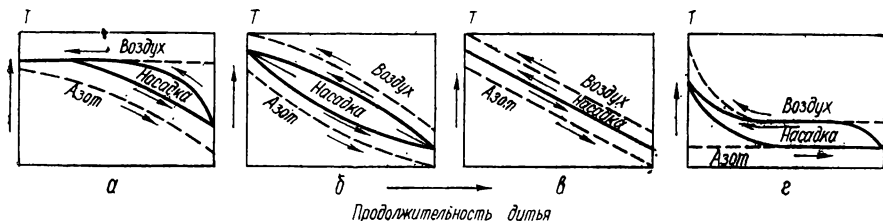


Рис. III.14. Характер изменения температур газовых потоков и насадки регенераторов в течение цикла.

Во избежание забивки (замерзания) регенератора необходимо обеспечить удаление обратным потоком газа всех примесей, накапливающихся на насадке за время прохождения через регенератор прямого потока. Чем больше отношение объема обратного потока газа к объему прямого потока и меньше разность температуры между потоками, тем полнее происходит самоочистка регенератора. Сближение температур прямого и обратного потоков в холодной зоне регенератора может быть достигнуто за счет увеличения обратного потока или уменьшения прямого потока, проходящего по этой зоне. В первом случае в регенераторе с холодного конца вводится, а из середины отводится дополнительный «петлевой» поток. Во втором случае из середины регенератора отбирается часть прямого потока воздуха.

В настоящее время на ряде установок вместо регенераторов устанавливаются пластинчато-ребристые теплообменники, дающие большой экономический эффект.

Широкое распространение пластинчато-ребристые теплообменники получили благодаря своей компактности. Удельная поверхность их достигает $2000\text{—}4000\text{ м}^2/\text{м}^3$, что во много раз превышает компактность всех остальных видов теплообменников. Для кожухотрубных теплообменников удельная поверхность колеблется от 50 до $200\text{ м}^2/\text{м}^3$. Базальтовая насадка регенераторов величиной 5—10 мм имеет объемную поверхность $500\text{—}800\text{ м}^2/\text{м}^3$, а дисковая алюминиевая насадка — $1000\text{—}1300\text{ м}^2/\text{м}^3$.

В пластинчато-ребристых теплообменниках возможно осуществлять теплообмен между несколькими теплоносителями в одном блоке, что достигается соответствующей конструкцией коллекторов.

Применение пластинчато-ребристых теплообменников вместо регенераторов значительно уменьшает габаритные размеры аппарата и его массу. Большая длительность периода между переключениями потоков в реверсивных теплообменниках воздухоразделительных установок (до 30 мин вместо 3—9) приводит к уменьшению потерь сжатого воздуха в 2—2,5 раза по сравнению с потерями в регенераторах. По своей конструкции пластинчато-ребристые теплообменники могут быть прямоточными, противоточными и поперечно-точными.

Очистка воздуха от ацетилена. Большое значение для безопасной работы воздухоразделительных агрегатов имеет очистка воздуха от ацетилена. Накопление большого количества ацетилена может привести к взрыву.

Вследствие малого парциального давления ацетилен не выделяется из воздуха в теплообменниках и регенераторах. Растворимость ацетилена в жидких воздухе, кислороде и азоте очень мала и потому по насыщению жидкости ацетилен быстро выделяется из нее в твердом виде.

В настоящее время основным способом защиты воздухоразделительных агрегатов от попадания в них ацетилена является адсорбция C_2H_2 силикагелем марок КСК и КСМ. Обычно ацетилен адсорбируется из жидкости испарителя при переходе ее из нижней колонны в верхнюю или из газа, направляемого к детандеру.

7. ТИПЫ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Установки для разделения воздуха и получения чистого азота (99,99 % N_2) сооружаются на заводах синтеза аммиака, получающих азотоводородную смесь криогенным методом из коксового газа или же водород путем электролиза воды. Азот такой же чистоты необходим при очистке конвертированного газа жидким азотом.

Технологический кислород (95—98 % O_2) широко применяется в процессах конверсии углеводородных газов (природного и попутного) и при газификации топлива с целью получения исходного газового сырья для синтеза аммиака и спиртов. Расход кислорода для получения $1 \text{ м}^3 (CO + H_2)$ методом каталитической конверсии природного газа

Таблица 10. Характеристика воздухоразделительных установок для получения кислорода и азота

Тип установки	Количество перерабатываемого воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$		Производительность, $\text{м}^3/\text{ч}$						Удельный расход электроэнергии, $\text{МДж}/\text{м}^3 O_2$
	высокого давления (20 МПа)	низкого давления (0,6 МПа)	99,998 % N_2	99,98 % N_2	92—95 % O_2	99, 5 % O_2	0,1—0,2% ($Kr + Xe$) в пересчете на 100%-ю смесь	$Ne + He$ в пересчете на 100%-ю смесь	
Г-6800	1200	5400	5200	—	—	—	—	—	—
КТ-3600	1000	19 000	—	—	3600	—	—	—	2,0
КА-5	—	32 000	1500	—	4850 н.д.	—	—	—	0,48
АКТ-16-2	—	48 500	16000	—	8850 н.д. 150 в.д.	—	—	0,4	0,54
КТА-12-3	—	68 000	—	3000	13 000	300	0,05	0,55	0,429
КТ-12-3	—	68 000	—	500	13 000	300	0,05	0,55	0,432
АКТ-17-1	—	84 500	17000 н.д. 1000 с.д.	—	16 000	150	—	0,7	0,479
КТК-35-3	—	180000	—	10000	24 200	11 000 н.д. 670 (кг жидкого O_2)	0,14	1,5	0,4

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: в. д.— высокое давление; с. д. — среднее давление; н. д.— низкое давление.

составляет 0,205 м³, при высокотемпературной конверсии — 0,255 м³, при некаталитической газификации мазута — 0,33 м³.

Получение ацетилена методом термоокислительного пиролиза метана природного газа также связано со значительным расходом кислорода. При этом для получения 1 т ацетилена расходуется примерно 3600 м³ кислорода. В процессе прямого синтеза концентрированной азотной кислоты на 1 т HNO₃ расходуется 120—150 м³ кислорода.

Выпускаемые в настоящее время аппараты имеют следующие условные обозначения по типу: А — газообразный азот, К — технический кислород 99,2—99,5 %, Кт — технологический кислород, Ар — аргон, Аж и Кж — жидкие азот и кислород.

В СССР для получения чистого азота применяются установки низкого давления типов АКт-16 и АКт-17, выпуск более старых установок прекращен.

Характеристика установок для получения азота и кислорода приведена в табл. 10.

Установка типа Кт-3600 работает по циклу с двумя давлениями, с аммиачным охлаждением воздуха высокого давления и регенераторами на потоке воздуха низкого давления. Потери холода компенсируются за счет дросселирования сжатого воздуха и расширения части воздуха в детандере.

8. СХЕМЫ АГРЕГАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

Агрегат Г-6800 предназначен для получения чистого 99,95—99,99 %-го азота. Производительность его составляет 6800 м³/ч перерабатываемого воздуха. Агрегат работает по циклу двух давлений с промежуточным аммиачным охлаждением воздуха высокого и низкого давления.

Принципиальная технологическая схема агрегата Г-6800 показана на рис. III.15. Из воздуходувной станции воздух поступает в первую ступень пятиступенчатого компрессора 16 и после двух ступеней сжатия последовательно проходит скрубберы 17, орошаемые раствором NaOH для поглощения CO₂. После декарбонизации воздух, пройдя ловушку 13, разделяется на два потока: 80 % его поступает в теплообменник 1 воздуха низкого давления и азота, остальные 20 % воздуха сжимаются в 3—5-й ступенях компрессора 16 до давления 10—12 МПа (в пусковой период до 20 МПа).

Воздух высокого давления проходит кислородный теплообменник 15, где охлаждается до 261 К кислородом, идущим из криогенного блока, после чего поступает в аммиачный холодильник 12, где охлаждается кипящим аммиаком до 230 К. При этом из воздуха выделяются водяные пары.

Воздух низкого давления в теплообменнике 1 охлаждается до 253 К азотом, идущим из криогенного блока, затем поступает в один из аммиачных теплообменников 2, охлаждаясь здесь до 230 К, а влага отделяется в водоотделителе 3. Далее оба потока воздуха направляются в криогенный блок. Воздух низкого давления охлаждается до 173 К, проходя по межтрубному пространству одного из теплообменников «теплой ветви» 4, затем поступает в теплообменник «холодной ветви» 5.

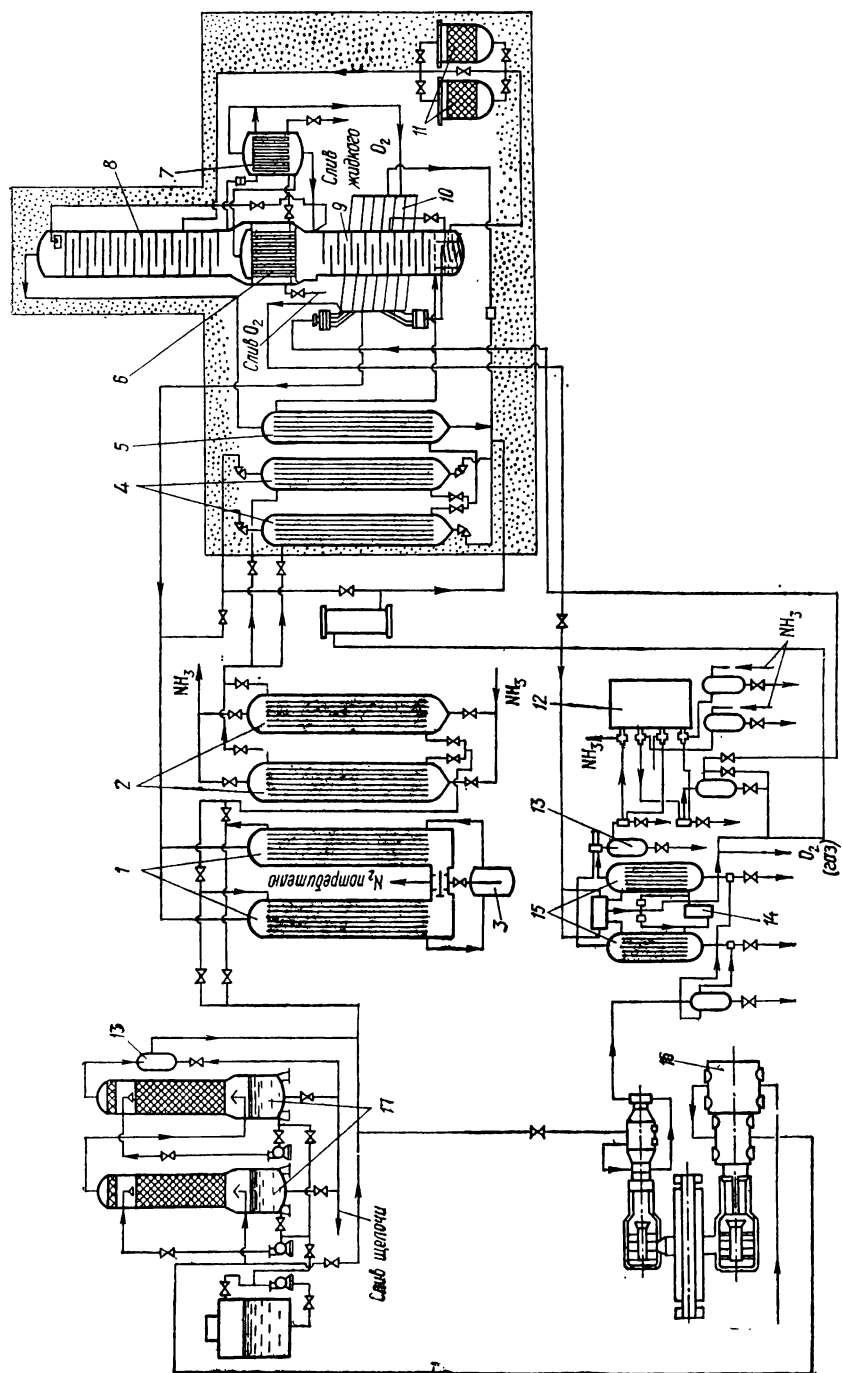


Рис. III.15. Схема агрегата разделения воздуха Г-6800.

В этих теплообменниках воздух охлаждается холодным азотом, выходящим из верхней части колонны 8.

Теплообменники 1, 2, 4, 15 — парные и работают поочередно. Размораживание предварительных теплообменников 1 производится теплым воздухом, теплообменников 15 — кислородом, подогретым в калорифере 14, аммиачных холодильников 2 и 12 — аммиаком под давлением 0,8—0,9 МПа, а теплообменников «теплой ветви» 4 — подогретым азотом. Воздух низкого давления, выходящий из теплообменника «холодной ветви» 5 при температуре, близкой к температуре его насыщения, поступает в нижнюю часть ректификационной колонны 9.

Воздух высокого давления по выходе из теплообменника 12 охлаждается в трубках якорного теплообменника 10 кислородом, движущимся в межтрубном пространстве, и частью отводимого азота. После якорного теплообменника воздух проходит змеевик испарителя нижней колонны 9, затем дросселируется до 0,6 МПа и поступает на шестую тарелку этой колонны. В колонне 9 установлено 24 тарелки. Обогащенный кислородом жидкий воздух, содержащий 37—40 % O_2 , собирается в испарителе нижней колонны, после чего проходит адсорберы ацетиленов 11, дросселируется с 0,6 до 0,05—0,07 МПа и поступает на 27-ю тарелку верхней колонны 8.

Поднимающиеся по тарелкам нижней колонны пары обогащаются азотом. Газообразный азот поступает в трубки основного конденсатора 6 и дополнительного конденсатора 7. Конденсаторы изготовлены из медных трубок 6×1 мм. В основном конденсаторе имеется 7000 медных трубок диаметром 6 мм и длиной 1275 мм, в дополнительном конденсаторе — 3000 трубок длиной 1665 мм. Часть жидкого азота стекает из конденсатора в нижнюю колонну, часть — в карманы конденсатора, откуда после дросселирования поступает на орошение верхней колонны 8, где происходит окончательная ректификация жидкости. В верхней колонне установлено 36 ректификационных тарелок.

В настоящее время на новых азотно-туковых комбинатах для получения чистого азота и технологического кислорода применяются агрегаты, работающие по циклу низкого давления (цикл Капицы).

Установка АКт-16-2. Для получения чистого азота (99,998 % N_2), технологического кислорода (95 % O_2), технического кислорода (99,7 % O_2) и неонгелиевой смеси применяют установки типа АКт-16-2; эти установки заменяют ранее выпускавшиеся установки БР-6, БР-6М и АКт-16-1.

Схема установки АКт-16-2 показана на рис. III.16. Воздух, сжатый в турбокомпрессоре (на схеме не показан), под давлением 0,6 МПа проходит систему азотно-водяного охлаждения 1 и поступает в кислородные 2 и азотные 3 регенераторы. Количество перерабатываемого воздуха составляет 48500 м³/ч. Регенераторы заполнены базальтовой насадкой размерами 4—8 мм (90—95 % объема) и 2—4 мм (5—10 % объема). Внутри насадки расположены змеевики алюминиевых трубок, через которые проходят чистый азот, технический кислород и сухой воздух. В азотных регенераторах через насадку проходит обратный поток загрязненного азота, в кислородных регенераторах — технологический кислород. Регенераторы переключаются через 9—15 мин. Проходящие

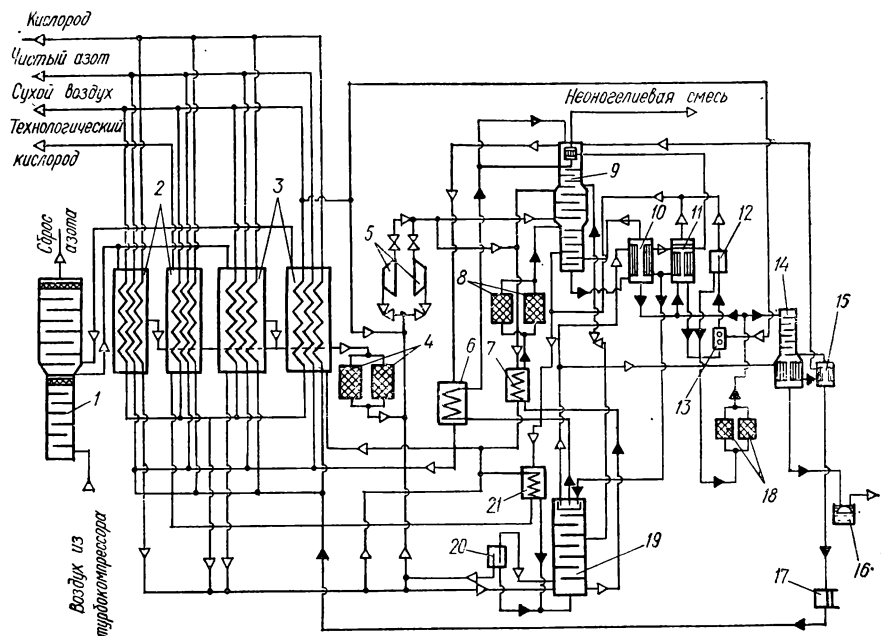


Рис. III.16. Схема агрегата разделения воздуха АКТ-16-2.

по трубкам чистый азот, технический кислород и сухой воздух поступают как во время прямого (дутье воздухом), так и обратного хода. В регенераторах воздух охлаждается до 100 К, при этом из воздуха вымораживаются влага и оксид углерода (IV), которые осаждаются на каменной насадке и наружной поверхности змеевиков регенераторов. Во избежание замерзаемости регенераторов, т. е. чтобы обратный поток удалил с насадки твердые отложения (лед и CO_2), часть воздуха («петлевой поток») в количестве $4300 \text{ м}^3/\text{ч}$ отбирается из середины регенераторов через принудительные клапаны при давлении 0,6 МПа и температуре 148 К, что обеспечивает отсутствие влаги в воздухе, и направляется в один из переключающихся газовых адсорберов 4. В адсорберах из «петлевого воздуха» адсорбируется углекислый газ. На выходе из адсорбера «петлевой поток» соединяется с потоком воздуха, поступающего из нижней колонны 19 в турбодетандер 5. Основной поток воздуха охлаждается в регенераторах до сухого насыщенного состояния и поступает в куб нижней колонны, имеющий 36 тарелок. В нижней колонне происходит предварительное разделение воздуха на жидкий обогащенный воздух (39—40 % O_2) и жидкую азотную флегму. На нижних трех промывных тарелках из воздуха удаляются частички оксида углерода (IV), унесенные из регенераторов. Часть воздуха ($9600 \text{ м}^3/\text{ч}$) отбирается после трех тарелок, проходит отделитель пара 20, соединяется с петлевым потоком воздуха и поступает в один из турбодетандеров. Второй турбодетандер — резервный и включается при пуске аппарата. Воздух в турбодетандере расширяется до давления 0,04 МПа и охлаждается при этом до температуры 91 К. Из турбодетан-

азот. «Грязный» азот из середины верхней колонны проходит межтрубное пространство переохладителя кубовой жидкости 7, откуда поступает в один из азотных регенераторов 3, где охлаждает насадку, и, пройдя скруббер азотно-водяного охлаждения воздуха, выбрасывается в атмосферу.

Чистый азот (99,998 %) отбирается над верхней тарелкой верхней колонны, нагревается в переохладителе 6 чистой азотной флегмы, откуда поступает в змеевики кислородных и азотных регенераторов. После регенераторов чистый азот направляется в цех синтеза аммиака для приготовления азотоводородной смеси. Жидкий кислород собирается в нижней части колонны в параллельно включенные основные конденсаторы (на схеме показан один). Газообразный кислород из основных конденсаторов возвращается в верхнюю колонну, а неиспарившийся жидкий кислород поступает в выносной конденсатор.

Испаряемый в выносном конденсаторе кислород проходит адсорбционную очистку от ацетилена и других углеводородов в циркуляционном контуре с переключающимися адсорберами жидкого кислорода 18, с форсункой газлифта 13 и отделителем пара газлифта 12. Часть жидкого кислорода после адсорбера 18 поступает в колонну технического кислорода 14. Жидкий кислород в колонне обогащается до концентрации 99,7 % O_2 , проходит конденсатор-переохладитель 15 и далее поступает в насос жидкого кислорода 17. Часть жидкого кислорода из нижней части колонны 14 поступает в испаритель 16, а оттуда к потребителю. Сжатый кислород нагревается и испаряется в кислородных змеевиках регенераторов, откуда под давлением 16 МПа поступает к потребителю ($150 \text{ м}^3/\text{ч}$). Газообразный 95 %-й кислород, выходящий из выносного конденсатора, смешивается с газообразным кислородом, идущим из верхней колонны, подогревается в подогревателях кислорода 21 и, пройдя насадку одного из кислородных регенераторов 2 ($8850 \text{ м}^3/\text{ч}$), поступает к потребителю.

Не сконденсировавшиеся в конденсаторах пары азота, обогащенные неоном и гелием, отбираются из выносного конденсатора в конденсатор неонгелиевой смеси, расположенный в мернике верхней колонны, откуда поступают на дальнейшую переработку.

На рис. III.17 изображена нижняя ректификационная колонна агрегата, состоящая из 36 тарелок, на рис. III.18 — верхняя ректификационная колонна, имеющая 58 тарелок.

На азотно-туковых комбинатах, использующих в качестве сырья природный газ, широкое распространение для получения технологического кислорода из воздуха приобрели агрегаты типа Кт-12 (БР-1) и их различные модификации (рис. III.19). Этот агрегат предназначен для получения технологического (95 % O_2) и технического (99,5 % O_2) кислорода, чистого азота (99,98 % N_2), криптоноксенонового концентрата (0,1—0,2 % $Kr + Xe$) и неонгелиевой смеси (40 % $Ne + He$).

Воздух из турбокомпрессора под давлением 0,55 МПа поступает ($19 \text{ м}^3/\text{с}$ или $68000 \text{ м}^3/\text{ч}$) в систему азотно-водяного охлаждения воздуха (АВО). Система азотно-водяного охлаждения состоит из азотного и воздушного скрубберов и двух центробежных водяных насосов. После системы АВО воздух поступает в регенераторы. В агрегате имеется

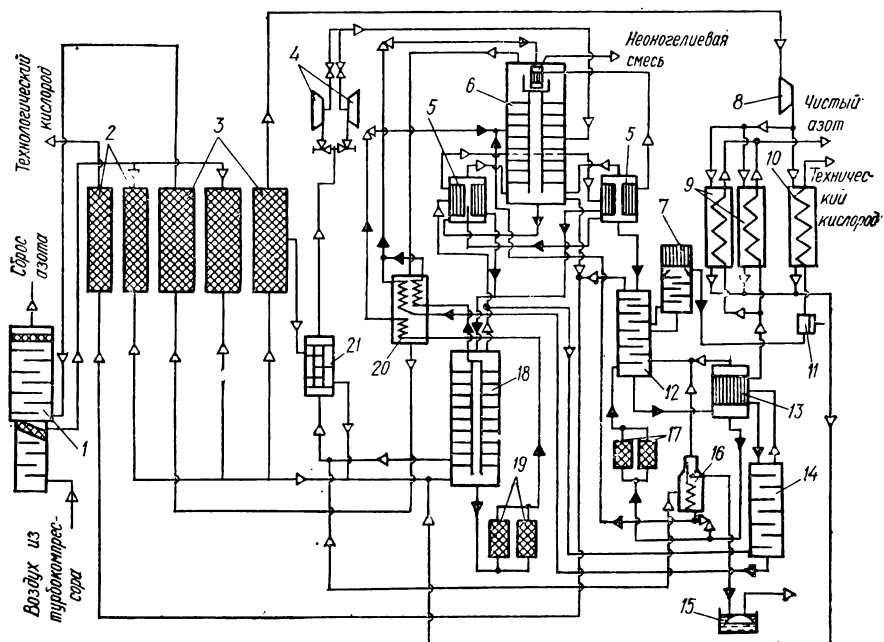


Рис. III.19. Схема агрегата разделения воздуха КТА-12-3.

два кислородных регенератора 2, в которые поступает около 20 % воздуха, и три азотных регенератора 3, в которые подается около 80 % воздуха. В регенераторах воздух охлаждается до температуры, близкой к температуре сухого насыщенного пара (101,5 K), и одновременно освобождается от примесей влаги и оксида углерода (IV). В кислородных регенераторах величина обратного потока (кислорода) примерно на 3—4 % превышает количество прямого потока (воздуха). При этом средняя разность температур на холодном конце регенераторов составляет примерно 8°, что обеспечивает унос обратным потоком всех примесей, выделяющихся на насадке из прямого потока, и охлаждение воздуха до состояния сухого насыщенного пара.

На холодных концах азотных регенераторов разность температур должна быть уменьшена до величины, при которой азот обратного потока мог бы полностью уносить влагу и оксид углерода (IV), несмотря на то, что количество отходящего азота несколько меньше количества воздуха, проходящего через азотные регенераторы. Это достигается применением так называемой «петли» по методу тройного дутья. Принцип «петли» заключается в том, что часть холодного воздуха после регенераторов используется для дополнительного охлаждения воздуха прямого потока. При таком ведении процесса необходимо три регенератора. Последовательность прохождения потоков по азотным регенераторам: сначала через регенератор проходит прямой поток воздуха, который при этом охлаждается, а на холодной насадке осаждаются влага и оксид углерода (IV), содержащиеся в воздухе. Далее через этот

же регенератор проходит обратный поток азота, охлаждающий насадку и выносящий осевшие на ней примеси. Затем снизу вверх проходит «петлевой» воздух, который дополнительно охлаждает насадку в нижней (холодной) части регенератора. Значительная часть «петлевого» воздуха отбирается при температуре 160—180 К и отводится в детандерный теплообменник 21. Небольшая часть «петлевого» воздуха с теплого конца регенератора поступает в воздухоудувку 8, после чего проходит азотный теплообменник 9, кислородный теплообменник 10 и далее соединяется с основной массой воздуха, поступающей в нижнюю колонну 18. Регулируя количество «петлевого» воздуха, среднюю разность температур на холодных концах регенераторов можно поддерживать в пределах 5—6 К. Переключение регенераторов производится через каждые 3 мин.

После детандерного теплообменника 21 «петлевой» воздух соединяется с воздухом, идущим из регенераторов, и поступает в нижнюю ректификационную колонну 18, где производится предварительное разделение воздуха на жидкий, обогащенный кислородом воздух (38—40 % O_2) и жидкий азот.

Часть воздуха (около 25 %) после промывки на трех нижних тарелках от частичек оксида углерода (IV), унесенных из регенераторов, поступает в детандерный теплообменник 21, где нагревается «петлевым» воздухом, затем поступает в один из турбодетандеров 4, где расширяется от давления 0,58 МПа до 0,05 МПа и охлаждается до температуры насыщения. После турбодетандера воздух подается в среднюю часть верхней колонны 6.

Полученная в результате ректификации в нижней колонне кубовая жидкость, содержащая 38—40 % кислорода, проходит адсорбер кубовой жидкости 19, затем переохладитель 20, дросселируется и поступает на соответствующую тарелку верхней колонны.

Пары азота из верхней части нижней колонны поступают в межтрубное пространство двух последовательно включенных основных конденсаторов 5, где подвергаются дробной конденсации. Сконденсировавшийся жидкий азот стекает в сборник, расположенный в верхней части нижней колонны. Из сборника часть жидкого азота направляется для орошения нижней колонны, остальной жидкий азот поступает в переохладитель, после чего дросселируется и направляется для орошения верхней колонны.

Часть газообразного азота из нижней колонны поступает в колонну чистого азота 14, затем частично конденсируется в дополнительном конденсаторе 13. Жидкий азот из дополнительного конденсатора служит флегмой, направляемой в колонну чистого азота. Несконденсировавшийся азот (99,98 % N_2) поступает (3000 м³/ч) в азотный теплообменник 9, где нагревается, затем направляется к потребителю. Жидкий азот из колонны чистого азота подается в верхнюю колонну.

В результате процесса ректификации в верхней колонне образуется газообразный азот и жидкий кислород. Газообразный азот из верхней колонны проходит переохладитель, один из азотных регенераторов 3, азотный скруббер системы АВО 1 и выбрасывается в атмосферу.

Жидкий технологический кислород собирается в сборнике верхней колонны, откуда направляется в первый из двух последовательно

включенных основных конденсаторов 5. Из центральной сливной трубы первого конденсатора жидкий кислород направляется во второй конденсатор, откуда часть жидкости направляется для орошения криптоновой колонны 12.

Газообразный кислород из конденсатора поступает в верхнюю колонну. Отбираемый из верхней колонны газообразный кислород ($13000 \text{ м}^3/\text{ч}$) поступает в один из кислородных регенераторов 2 и далее направляется к потребителю. Содержание чистого O_2 в технологическом кислороде после регенераторов составляет 95 %.

Очистка жидкого кислорода, испаряющегося в дополнительном конденсаторе 13, от взрывоопасной примеси ацетилена производится в одном из двух попеременно работающих адсорберов жидкого кислорода 17.

Часть газообразного кислорода отбирается из криптоновой колонны и поступает в колонну технического кислорода 7. Часть жидкого кислорода отбирается из колонны технического кислорода и подается на насос жидкого кислорода 11. Сжатый в насосе до давления 22 МПа жидкий кислород поступает в кислородный теплообменник 10, где испаряется и нагревается воздухом «сквозной петли», поступающим из воздухоподушки 8. После теплообменника кислород подается ($300 \text{ м}^3/\text{ч}$) потребителю, а воздух «сквозной петли» соединяется с воздухом, выходящим из азотного теплообменника, и далее соединяется с потоком воздуха, поступающим из регенераторов в нижнюю колонну.

Часть воздуха, прошедшего три нижние тарелки колонны 18, отбирается из потока, идущего на детандер, проходит теплообменник 16, где охлаждает кислород, поступающий на испаритель 15.

Неоногелиевая смесь собирается в концентраторе, помещенном в мернике верхней колонны, а оттуда поступает на дальнейшую переработку.

Все аппараты и трубопроводы, работающие при низких температурах, изготавливаются из аустенитных хромоникелевых сталей, алюминиевых сплавов и меди; они заключены в стальной герметический кожух, заполненный шлаковой ватой.

В пусковой период включаются два турбодетандера, работающие с переменной нагрузкой по воздуху. В рабочий период работает один турбодетандер.

Турбодетандеры выпускаются двух типов — активные и реактивные (активно-реактивные). В турбодетандерах активного типа воздух полностью расширяется в направляющем аппарате и поступает на вогнутые поверхности лопаток колеса. Здесь кинетическая энергия воздуха превращается в механическую работу. Воздух отводится из турбодетандера по центральному патрубку. В реактивных турбодетандерах расширение воздуха происходит частично в направляющем аппарате, частично — на лопатках рабочего колеса. Поэтому реакция струи воздуха обуславливает возникновение на роторе добавочного окружного усилия.

Стоимость продуктов разделения воздуха зависит от схемы производства и производительности установки. Так, стоимость 1 м^3 азота ($99,99 \text{ \% } \text{N}_2$), получаемого на установках Г-6800, примерно в два раза выше, чем на установке АКт-16-2.

Основными элементами себестоимости продукции являются стоимость электроэнергии (60—70 %) и амортизационные отчисления (18—12 %).

Основными регулируемыми параметрами в блоках разделения воздуха являются значения температуры в средней части насадок азотных и кислородных регенераторов, составы газовых потоков и уровни жидкостей в нижней и верхней ректификационных колоннах и конденсаторах.

Центробежные компрессоры для подачи воздуха в аппараты должны быть оснащены системой автоматики, обеспечивающей автоматический пуск компрессора с соблюдением последовательности операций.

Увеличение мощности и количества оборудования установок разделения воздуха приводит к увеличению объема информации, требуемой для ведения технологического процесса. Это делает целесообразным применение цифровых вычислительных машин для обработки данных, поступающих от контрольно-измерительных и регулирующих автоматических приборов. Типы вычислительных машин выбирают в зависимости от объема информации и особенностей установленного оборудования.

9. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ИЗ ВОЗДУХА

В процессе ректификации жидкого воздуха инертные газы распределяются следующим образом. Наиболее низкокипящая неонгелиевая смесь (табл. 11) накапливается в газообразном состоянии под крышкой конденсатора; аргон, температура кипения которого близка к температуре кипения кислорода и азота, накапливается в средней части верхней колонны. Наиболее высококипящие газы — криптон и ксенон — конденсируются в жидком кислороде.

Неонгелиевую смесь целесообразно перерабатывать только с целью получения неона, так как значительно более дешевый гелий добывают из гелиеносных природных газов.

Большое промышленное значение имеет получение из воздуха аргона, криптона и ксенона. Аргон применяется в процессах сварки, резки, в технологии цветных металлов и титана, для наполнения осветительных и электронных ламп. Криптон и ксенон, благодаря своей малой теплопроводности, являются наилучшими наполнителями

Таблица 11. Свойства инертных газов

Компоненты	Атомная масса	Плотность (при 273 К и 0,101 МПа), кг/м³	Температура, К		Критические константы	
			кипения (при 0,1 МПа)	плавления	Температура, К	Давление, МПа
Аргон	39,948	1,66	87,29	83,85	150,72	4,864
Гелий	4,0026	0,166	4,224	1,8	5,201	0,2275
Неон	20,183	0,838	27,108	24,6	44,45	2,721
Криптон	83,80	3,71	119,95	116,65	210,55	5,424
Ксенон	131,30	5,85	164,65	161,65	289,75	5,82

ламп накаливания (теплопроводность криптона в 2 раза, ксенона — в 3 раза меньше теплопроводности аргона). Лампы, наполненные криптоноксеноновой смесью, при одинаковой яркости освещения расходуют на 15—20 % меньше электроэнергии, чем при наполнении ламп аргоном.

Аргон получают из аргонной фракции, отбираемой с соответствующей тарелки верхней колонны. Распределение аргона, кислорода и азота по тарелкам верхней колонны показано на рис. III.20. Отбор аргонной фракции производят не в зоне максимального содержания, а на несколько тарелок ниже, где уменьшается содержание азота в смеси. Аргонная фракция содержит 5—12 % Ar, 87—92 % O₂ и 0,5—1 % N₂.

После отбора этой фракции она подвергается дальнейшей ректификации в аргонной колонне. В результате ректификации получается сырой аргон, содержащий до 92 % Ar, который поступает далее на специальные установки для очистки от кислорода. С этой целью к сырому аргону добавляют водород, который затем сгорает на платиновом или палладиевом катализаторе, связывая при этом кислород. Далее смесь азота и аргона подается в блок разделения аргона (БРА), где происходит ректификация смеси азота и аргона. После окончательной ректификации получается чистый аргон, содержащий до 0,2 % азота.

Для получения в агрегатах разделения воздуха криптонового концентрата — смеси, содержащей 0,1—0,2 % Kr и Xe, используется газообразный кислород, отбираемый из конденсатора ректификационной колонны. Содержание криптона в этом кислороде достигает примерно 5 см³/м³. Кислород подается в специальную криптоновую колонну, где одновременно с криптоновым концентратом получают технический кислород. Криптоновый концентрат содержит 0,1—0,2 % (Kr + Xe), 1—2 % (N₂ + Ar) и 98—99 % O₂. Далее этот концентрат направляется на специальные установки для обогащения и получения технического криптона, содержащего от 80 до 95 % (Kr + Xe).

Установка блоков для получения криптона связана с увеличением потерь холода, а также с повышением давления в верхней и нижней колоннах воздухоразделительного агрегата, поскольку в криптоновой колонне и коммуникациях по линии газообразного кислорода создаются дополнительные сопротивления. Поэтому необходимо некоторое повышение давления воздуха, подаваемого в воздухоразделительный агрегат, и, следовательно, соответственно возрастает удельный расход электроэнергии.

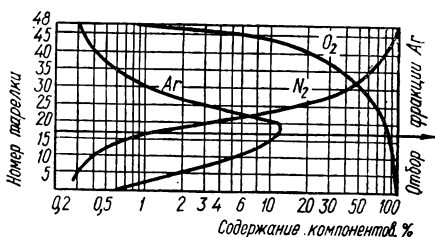


Рис. III.20. Распределение аргона, кислорода и азота по тарелкам верхней колонны.

Глава IV. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА И АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ КРИОГЕННЫМ МЕТОДОМ

Одним из дешевых методов получения азотоводородной смеси для синтеза аммиака из коксового газа, попутных нефтяных газов, газов переработки нефти, жидкого водорода является криогенный метод.

В СССР первый завод для получения азотоводородной смеси из коксового газа криогенным методом был введен в эксплуатацию в 1933 г.

1. ПОЛУЧЕНИЕ КОКСОВОГО ГАЗА И ЕГО ОЧИСТКА

Коксовый газ образуется в качестве побочного продукта коксования углей, проводимого без доступа воздуха при температуре 1000—1100 К в коксовых печах периодического действия. На большинстве отечественных коксохимических заводов установлены коксовые батареи полезной емкости 22,6 м³ и 41,6 м³, что дает возможность загружать соответственно 16,5, 22 и 30 т шихты. Продолжительность коксования — 14—17 ч. Количество печей в батарее — 65—77 шт. Выход газов составляет 310—350 м³ на 1 т загруженной в печь шихты.

Газ поступает в газопровод одновременно из всех печей коксовой батареи, время от начала коксования во всех печах разное, поэтому средний состав коксового газа соответствует усредненной смеси газов и паров, образующихся в течение всего периода коксования угля.

Коксовый газ, применяемый для синтеза аммиака, выпускается марок А, Б, В: А — компримированный доочищенный газ; Б — некомпримированный, получаемый в коксовых печах без инжекции; В — некомпримированный, получаемый в коксовых печах с полной или частичной инжекцией. Коксовый газ марки А поступает на азотно-туковый комбинат с давлением, необходимым для его разделения. Ниже приведены допустимые нормы содержания компонентов в коксовом газе:

Содержание		Коксовый газ марки		
		А	Б	В
Водорода, % (об.)	не менее	61	60	59
Кислорода, % (об.)	не более	0,8	0,8	0,8
Оксида азота (II), см³/м³	не более	0,1	0,6	6,0
Нафталина, г/м³	не более	0,04	0,15	0,15
Сероводорода, см³/м³	не более	300	Не нормируется	Не нормируется
Бензольных углеводородов, г/м³	не более	0,5	3,5	3,0

В среднем коксовый газ содержит следующее количество основных компонентов, % (об.): H₂ — 55—62; CH₄ — 24—28; CO — 5—8; N₂ — 3—5; C_nH_m (этилен, пропилен и др.) — 1,5—3; CO₂ — 2—3; O₂ — 0,4—0,8.

Низшая удельная теплота сгорания коксового газа равна 16000—17000 кДж/м³, плотность его находится в пределах 0,44—0,55 кг/м³.

В химических цехах коксохимического завода на выходе из печей коксовый газ подвергается обработке, в результате которой из газа улавливаются смола, аммиак, сероводород и бензолные углеводороды.

Если весь коксовый газ передается на азотно-туковый комбинат, коксовые печи могут обогреваться так называемым богатым газом — смесью фракций, получаемых в процессе разделения коксового газа, с добавкой доменного газа.

Коксовый газ, поступающий на азотно-туковый комбинат из химических цехов коксохимического завода, обычно подвергается сероочистке (мокрой и сухой), в результате которой из газа удаляется основное количество сероводорода и оксида азота (II).

На большинстве азотных предприятий СССР для очистки коксового газа от сероводорода применяется мышьяково-щелочной метод очистки, позволяющий удалять из газа 98—99 % содержащегося в нем сероводорода.

Особо важное значение при получении азотоводородной смеси из коксового газа имеет очистка его от NO. Оксид азота (II) окисляется кислородом, содержащимся в газе, до NO₂ или N₂O₃. Эти оксиды, реагируя с непредельными углеводородами коксового газа (циклопентадиеном, инденом, стирилом и др.), образуют смолообразные нитро- и нитрозосоединения сложного состава. При отложении таких нитросмол на стенках аппаратуры для разделения коксового газа возникает возможность взрыва.

Коксовый газ частично очищается от оксидов азота в цехах сухой сероочистки на азотно-туковых комбинатах. Здесь при помощи болотной руды удаляются из газа следы H₂S и NO. Кроме того, оксид азота (II) и ацетилен можно удалить из газа путем их каталитического гидрирования.

Нормами технологического режима регламентируется количество оксидов азота, которое может быть пропущено через агрегат разделения коксового газа за одну рабочую кампанию. Это количество не должно превышать 1,8 кг. При большем содержании NO агрегат необходимо остановить, отогреть, продуть и лишь после этого можно продолжать его эксплуатацию.

В поступающем на разделение коксовом газе содержится от 2 до 3 % CO₂. В случае попадания его в криогенную установку из газа выделяется твердый оксид углерода (IV) (сухой лед), забивающий коммуникации, дроссельные вентили и аппаратуру. Поэтому на входе в блок разделения содержание CO₂ в коксовом газе не должно превышать 25 см³/м³.

Существует несколько способов очистки газа от CO₂. По одному из них газ сначала промывается в скруббере, орошаемом водой, а затем в двух скрубберах, орошаемых раствором щелочи. По другому способу очистку коксового газа от CO₂ осуществляют путем промывки его аммиачной водой под давлением 1,2 МПа, затем водой для удаления аммиака и, наконец, раствором едкого натра. Кроме аммиачной, водной и щелочной очистки коксового газа от CO₂ применяется также эта-ноламинавая очистка.

Таблица 12. Физические константы компонентов коксового газа

Компоненты	Температура кипения при 0,1 МПа, К	Температура плавления при 0,1 МПа, К	Критическая температура, К	Критическое давление, МПа
Водород	20,35	13,95	33,25	1,28
Азот	77,35	63,29	126,02	3,35
Оксид углерода (II)	81,68	65,95	132,95	3,45
Кислород	90,18	54,35	154,33	4,97
Метан	111,57	90,65	191,05	4,58
Этилен	169,45	104,00	282,65	5,10
Пропилен	225,40	87,90	365,15	4,55

2. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Метод получения азотоводородной смеси из коксового газа основан на постепенном охлаждении сжатого газа (1,2—2,0 МПа) до низких температур и фракционной конденсации его компонентов. Вследствие значительной разницы температур кипения водорода и остальных компонентов коксового газа последние переходят в жидкое состояние, а водород остается в газообразном состоянии. Окончательную очистку газа от примесей производят путем промывки его жидким азотом.

Процесс разделения многокомпонентных смесей зависит от ряда факторов, в том числе от значений парциального давления компонентов и температур их кипения (конденсации).

Некоторые физические константы компонентов коксового газа приведены в табл. 12.

Для определения состава отдельных фракций, получаемых при конденсации многокомпонентной смеси, необходимо знать условия равновесия систем жидкость — газ. Для

этих целей пользуются известными диаграммами состояния бинарных смесей основных компонентов коксового газа, а также ряда тройных смесей этих компонентов, в том числе систем водород — азот — метан и водород — азот — оксид углерода (II). Двухфазные трехкомпонентные системы являются тривариантными, поэтому для них обычно фиксируют давление и температуру.

Расчет процессов разделения многокомпонентных газовых смесей проводят при помощи констант равновесия. Константа фазового равновесия, или коэффициент распределения K , выражает отношение равновесных

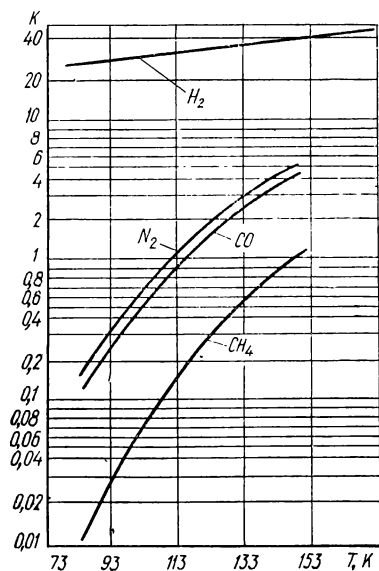


Рис. IV.1. Константы фазового равновесия для H_2 , N_2 , CO , CH_4 при 1,3 МПа.

составов паровой фазы y и жидкой фазы x данного компонента:

$$K = \frac{y}{x}.$$

Константа K зависит от температуры, давления и состава смеси. Значения константы K для некоторых компонентов коксового газа при давлении 1,3 МПа показаны на рис. IV.1.

3. СХЕМЫ АГРЕГАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА

Схемы агрегатов для получения азотоводородной смеси из коксового газа отличаются методами получения низких температур, необходимых для разделения газовой смеси. На большинстве установок необходимые температуры получают частично за счет аммиачного холодильного цикла, частично за счет дросселирования фракций, образующихся при конденсации компонентов коксового газа, а главным образом за счет дросселирования или расширения в детандере азота высокого давления.

Значения изотермического эффекта дросселирования для компонентов коксохимического газа при начальной температуре 228 К, начальном давлении 1,3 МПа и конечном давлении 0,13 МПа приведены ниже:

Компоненты	Изотермический эффект, кДж/кг
Водород	—10,5
Азот	4,6
Оксид углерода (II) . .	10,5
Метан	12,5
Этилен	32,7

Для охлаждения коксового газа обычно применяют двухступенчатый аммиачный цикл (охлаждение до 223 К) и азотный цикл (охлаждение до температур порядка 77 К). На других установках применяется аммиачный цикл охлаждения до 268 и 233 К, а в азотный цикл включают детандер, что позволяет сократить энергетические затраты на получение азотоводородной смеси.

Двухступенчатый аммиачный холодильный цикл. Такие циклы могут быть с полным или неполным промежуточным охлаждением. В первом случае аммиак после сжатия в цилиндре низкого давления доводят до состояния сухого насыщенного пара, во втором случае он остается после охлаждения в перегретом состоянии.

Рассмотрим обычно применяемую на азотно-туковых комбинатах схему двухступенчатой аммиачной холодильной установки с полным промежуточным охлаждением (рис. IV.2). На рис. IV.3 изображен процесс в координатах $i - P$. Испарившийся в блоке разделения коксового газа аммиак поступает в отделитель жидкого аммиака 6, откуда засасывается в цилиндр низкого давления 4 компрессора. Здесь аммиак сжимается до промежуточного давления (адиабата 8—9 на рис. IV.3), затем подается в холодильник 3, а оттуда в промежуточный сосуд 1, где за счет испарения части жидкого аммиака происходит охлаждение пара до сухого насыщенного состояния (изобара 7—8).

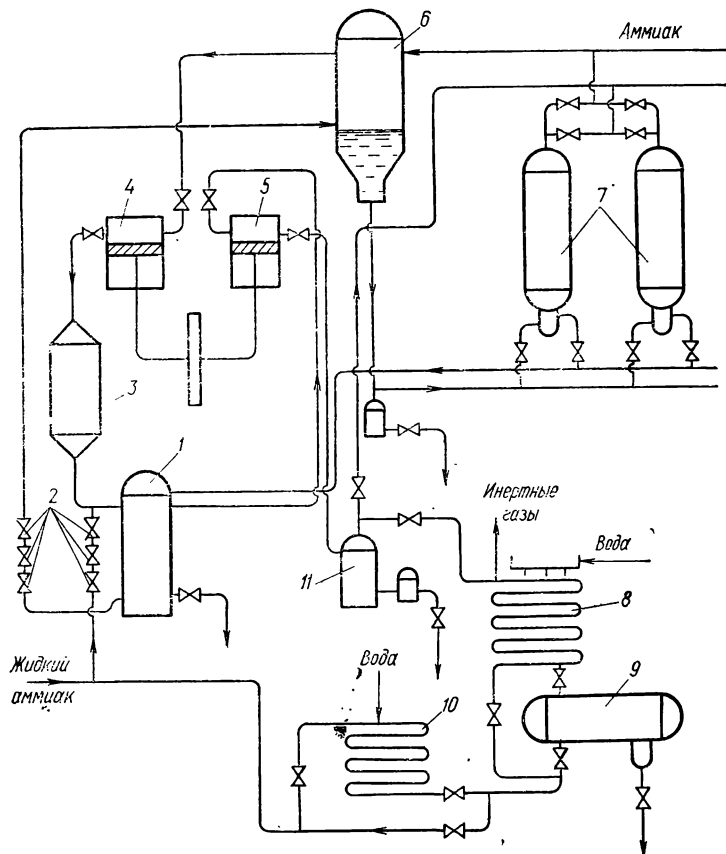


Рис. IV.2. Схема двухступенчатой аммиачной холодильной установки.

Таким образом, в цилиндр высокого давления 5 подается большее (по массе) количество аммиака, чем в цилиндр низкого давления 4. В цилиндре 5 аммиак сжимается до конечного давления, зависящего от температуры воды, подаваемой на охлаждение в конденсатор.

Сжатие в цилиндре высокого давления происходит по адиабате 6—7. Далее аммиак направляется в аппарат 8, где конденсируется по изобаре 5—6 и сливается в ресивер 9. Отсюда аммиак поступает в переохладитель 10 (изобара 5—4) и, проходя регулирующие вентили 2, дросселируется до давления в промежуточном сосуде 1 (изоэнтальпа 3—4). В этом сосуде часть жидкого аммиака испаряется, остальное через регулирующие вентили 2 (изоэнтальпа 1—2) поступает в отделитель жидкого аммиака 6, а оттуда — в теплообменники 7. Испарившийся в теплообменниках аммиак (линия 9—1, изотерма совпадает с изобарой) возвращается в отделитель 6, а затем в цилиндр низкого давления 4. Часть горячего аммиака из маслоотделителя 11 направляется на обогрев одного из переключаемых теплообменников 7 установки разделения коксового газа.

Холодопроизводительность компрессионной холодильной установки зависит от давления и температуры всасывания и от давления нагнетания.

Азотный цикл, по которому получают основное количество холода в установках разделения коксового газа, осуществляется следующим образом. Газообразный азот сжимается азотными компрессорами до давления 20—22 МПа, после чего подается в агрегат разделения коксового газа. Далее азот сжимается и дросселируется или предварительно поступает в детандер (в зависимости от схемы установки), а затем сжимается. После этого большая часть азота направляется на промывку газа от СО (промывной азот), дросселированный азот поступает на охлаждение в ванну испарителя, а часть его используется для дозирования смеси водорода и азота, выходящей из колонны, до стехиометрического соотношения (75 % H_2 и 25 % N_2).

После отдачи холода дросселированный азот поступает в газгольдер и снова направляется во всасывающую линию азотных компрессоров. Таким образом, количество азота, подаваемого из блоков разделения воздуха, должно быть равно сумме промывного и дозирочного азота.

Агрегат типа Г-7500

Агрегат разделения коксового газа криогенным методом (рис. IV.4) состоит из блока предварительного охлаждения и криогенного блока.

Блок предварительного охлаждения. Аппаратура блока предварительного охлаждения служит для охлаждения очищенного от CO_2 коксового газа, сжатого до 1,3 МПа, от 303 до 230 К. При этом из коксового газа выделяется основная часть влаги и бензола. Кроме того, в аппаратуре блока предварительного охлаждения охлаждается азот, сжатый до 22 МПа. Азот высокого давления охлаждается также в блоке предварительного охлаждения до 230 К, при этом из азота выделяется влага.

Вся аппаратура блока предварительного охлаждения выполняется из стали. Коксовый газ вначале поступает в теплообменник 1, где охлаждается от 300 до 285 К фракцией оксида углерода (II), выходящей из спирали 12 якорного теплообменника. Фракция оксида углерода (II) нагревается при этом до 273 К и направляется в коллектор богатого газа, где смешивается с метановой фракцией. В теплообменнике 1 из коксового газа выделяются вода и бензол, которые периодически удаляются путем продувки.

Дальнейшее охлаждение коксового газа последовательно производится во фракционных теплообменниках 2. В первом по ходу газа теплообменнике газ должен охлаждаться не ниже чем до 273 К (этим определяется температура коксового газа, выходящего из теплообмен-

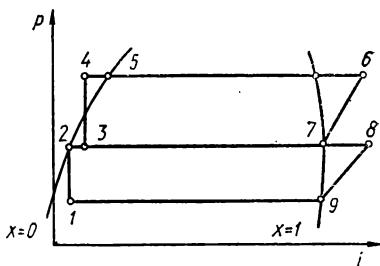


Рис. IV.3. Изображение аммиачного двухступенчатого холодильного цикла с полным промежуточным охлаждением в координатах $i - P$.

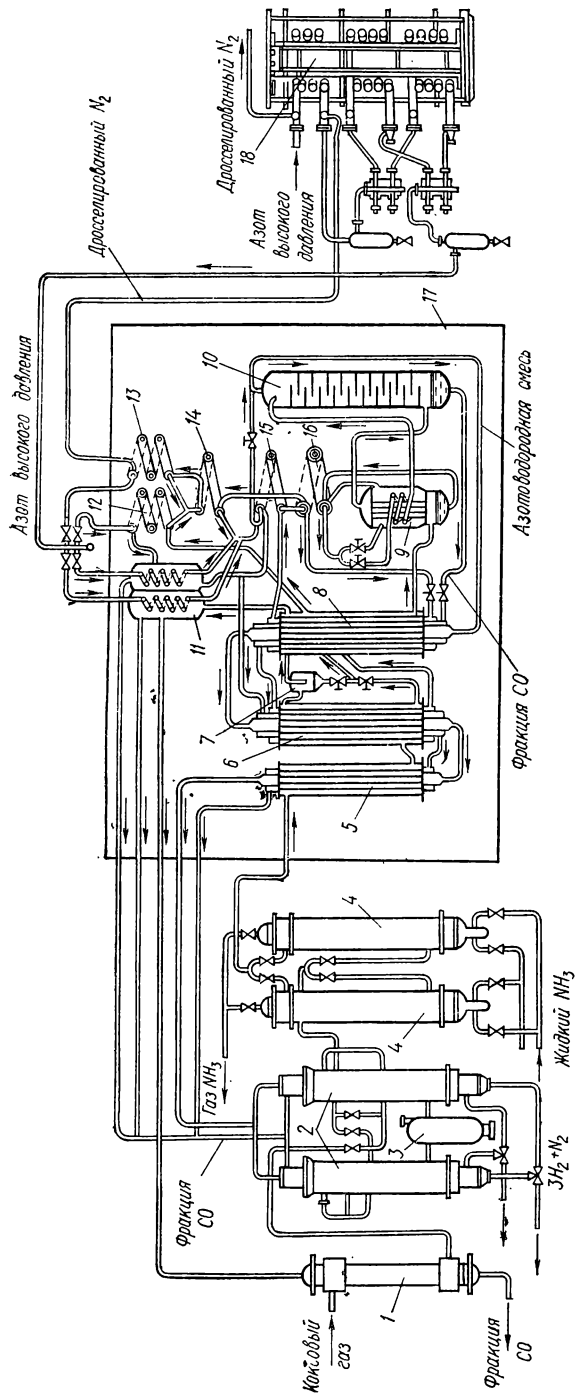


Рис. IV.4. Схема агрегата разделения коксового газа типа Г-7500.

ника 1), при этом происходит таяние льда (твердые вода и бензол), отложившегося на внутренней поверхности теплообменника. Во втором по ходу газа теплообменнике коксовый газ охлаждается до 250—240 К азотоводородной смесью, метановой и этиленовой фракциями, выходящими из криогенного блока. Теплообменники 2 переключаются (кантуются) через 2—4 ч работы; продувка от влаги производится каждые 10 мин.

Метановая фракция из теплообменника 2 направляется в коллектор богатого газа, азотоводородная смесь под давлением 1,1 МПа поступает в дожимающие компрессоры отделения синтеза аммиака. Во фракционных теплообменниках газ движется по межтрубному пространству, а азотоводородная смесь и метановая фракция — по трубам. По ходу коксового газа между фракционными теплообменниками установлена ловушка для воды 3.

Для дальнейшего охлаждения коксовый газ направляется в один из двух переключаемых аммиачных холодильников 4. В холодильнике 4 коксовый газ проходит межтрубное пространство, а жидкий охлаждающий аммиак подается в трубки снизу. Уровень жидкого аммиака в трубках составляет обычно 3—4 м. Вследствие гидростатического давления такого столба жидкости температура аммиака в нижней части теплообменника на 2—4 К выше, чем в верхней; поэтому коксовый газ поступает в теплообменник снизу. Аммиак кипит в трубках при 223 К, коксовый газ, проходя холодильник 4, охлаждается до 230 К. При этом из газа почти полностью выделяются оставшиеся в нем влага, бензол и другие высококипящие компоненты. На наружных стенках трубок холодильника постепенно нарастает лед, что ухудшает условия теплообмена и увеличивает сопротивление прохождению газа. Поэтому через каждые 6—8 ч работы аммиачные холодильники переключаются, а один из холодильников отогревается горячим аммиаком, поступающим из второй ступени аммиачного компрессора. В процессе отогрева аппарата аммиак сжижается и направляется в линию жидкого аммиака; накопившийся в холодильнике лед тает. После отогрева аппарат продувается от жидкости и снова переключается на замораживание, заключающееся в охлаждении металла теплообменника до рабочей температуры.

Охлажденный до 230 К коксовый газ далее поступает в криогенный блок (см. рис. IV.4), служащий также и для охлаждения азота высокого давления (22 МПа), направляемого в этот блок. Азот высокого давления из компрессора направляется в предохладитель 18, состоящий из трех спиральных теплообменников, заключенных в общий кожух. По трубкам верхней спирали проходит азот высокого давления, в межтрубное пространство поступает при 225 К дросселированный азот, выходящий из криогенного блока. В этой спирали азот высокого давления охлаждается до 280 К и далее поступает в маслоотделитель, а затем в одну из двух переключаемых нижних спиралей. Дросселированный азот, нагретый в верхней спирали, направляется затем во всасывающую линию азотных компрессоров. В трубках двух нижних переключаемых спиралей проходит азот высокого давления, в межтрубное пространство из холодильного цикла поступает жидкий аммиак. Кипящий здесь аммиак охлаждает азот высокого давления до 230 К и,

проходя маслоотделитель, поступает на распределение в криогенный блок. Переключение нижних (аммиачных) спиралей предохладителя производится через каждые 8 ч их работы. Порядок переключения спиралей аналогичен переключению аммиачных холодильников коксового газа. Вся аппаратура блока предварительного охлаждения снабжена теплоизоляцией.

Криогенный блок состоит из нескольких медных аппаратов, заключенных в общий стальной кожух. Пространство между кожухом и аппаратами заполнено теплоизоляцией.

В кожухе блока 17 размещены следующие аппараты: теплообменник 5 «теплая ветвь», теплообменник 6 «холодная ветвь», дополнительный теплообменник 8, испаритель азота 9, промывная колонна 10, этиленовый теплообменник 11 и якорный теплообменник, выполненный в виде пяти спиралей, которые монтируются вокруг промывной колонны. В состав якорного теплообменника входят: первая азотная спираль 13, спираль 12 фракции СО, вторая азотная спираль 14, спираль метановой фракции 15 и комбинированная спираль 16.

Путь коксового газа. Из блока предварительного охлаждения коксовый газ, охлажденный до 230 К, поступает сверху в межтрубное пространство теплообменника 5 «теплая ветвь». Здесь коксовый газ охлаждается до 170 К азотоводородной смесью и метановой фракцией, поступающими из теплообменника 6 «холодная ветвь». В «теплой ветви» из коксового газа выделяется пропиленовая фракция, содержащая высококипящие углеводороды. Состав этой фракции отличается большим непостоянством, например, содержание в ней C_3H_6 колеблется от 5 до 60 %. Кроме пропилена в ней содержатся бутилен, изобутилен, бензол, толуол, ацетилен, этилен, этан, метан, кислород и водород. Количество пропиленовой фракции очень мало (примерно 0,3 % количества поступающего коксового газа), поэтому для охлаждения ее не используют. Фракция дросселируется и продувается в сборник. Выделившийся при этом газ отводится в коллектор богатого газа. Разность температуры коксового газа, входящего в криогенный блок, и температур выходящих из него азотоводородной смеси и метановой фракции (недорекуперация) обычно должна быть в пределах 5—10 К. Выходящие из теплообменника «теплая ветвь» азотоводородная смесь и метановая фракция направляются во фракционные теплообменники.

Коксовый газ из «теплой ветви» поступает в межтрубное пространство теплообменника 6 «холодная ветвь», проходя его снизу вверх; охлаждающие азотоводородная смесь, метановая фракция и фракция оксида углерода (II) движутся противотоком газу сверху вниз. Коксовый газ охлаждается в теплообменнике 6 до 125 К, при этом из газа конденсируется этиленовая фракция, которая стекает по трубкам аппарата вниз. Таким образом, в нем происходит противоточная конденсация. Часть конденсата уносится коксовым газом и выделяется из него в ловушке этилена 7. Жидкая этиленовая фракция из «холодной ветви» и из этиленовой ловушки дросселируется с 1,3 до 0,15 МПа и направляется в этиленовую спираль теплообменника 11. Количество этиленовой фракции составляет 3—4 % объема коксового газа.

Примерный состав этиленовой фракции:

Компоненты	C_2H_4	CH_4	C_3H_6	CO	O_2	N_2	H_2
Содержание, % (об.)	30—40	35—45	3—6	2—3	0,5—1	1,5—4	До 5

В настоящее время на некоторых установках имеются специальные ректификационные колонны для получения чистого этилена.

Коксовый газ, пройдя ловушку этилена 7, направляется в межтрубное пространство дополнительного теплообменника 8 и движется в нем сверху вниз. В теплообменнике коксовый газ охлаждается примерно до 100 К, при этом из газа конденсируется часть метана. Метановая фракция стекает вниз и затем вместе с газом поступает в нижнюю часть азотного испарителя 9. В теплообменнике 8 коксовый газ охлаждается азотоводородной смесью и фракцией CO, поступающими сюда из промывной колонны 10, и метановой фракцией, выходящей из комбинированной спирали 16 якорного теплообменника.

Охлаждение газа и окончательная противоточная конденсация метановой фракции происходит в трубках испарителя за счет теплоты испарения жидкого азота, кипящего в межтрубном пространстве под давлением 0,05—0,1 МПа. Этому давлению соответствует температура кипения N_2 , равная 85 К. Образующаяся в испарителе метановая фракция стекает вниз и смешивается с метановой фракцией, полученной в дополнительном теплообменнике.

Метановая фракция составляет примерно 28—32 % количества поступающего в блок разделения коксового газа. При производительности агрегата 7500 м³/ч коксового газа получается до 2400 м³/ч метановой фракции.

Примерный состав метановой фракции:

Компоненты	CH_4	C_2H_4	N_2	CO	H_2	O_2
Содержание, % (об.)	78—85	До 0,8	4—8	8—10	2—4	До 1,0

Из испарителя жидкая метановая фракция поступает в комбинированную спираль 16, где несколько нагревается вследствие теплообмена с азотом высокого давления, а затем дросселируется с 1,2 до 0,05 МПа и направляется в теплообменник 8. Подогрев исключает возможность забивки дроссельного вентиля высококипящими углеводородами, небольшие количества которых содержатся в метановой фракции.

После конденсации из коксового газа пропиленовой, этиленовой и метановой фракции состав газа на выходе из испарителя примерно следующий:

Компоненты	H_2	N_2	CO	CH_4	O_2
Содержание, % (об.)	80—92	2—7	3—5	1—3	До 0,5

Газ поступает в нижнюю часть промывной колонны 10, орошаемую сверху жидким азотом для промывки газа. В результате его промывки над верхней тарелкой колонны при температуре 85—80 К и давлении 1,1 МПа получается газ следующего равновесного состава: 15—17 % азота и 83—85 % водорода. По выходе из колонны в газ дозируется азот и получается азотоводородная смесь стехиометрического состава (75 % H_2 — 25 % N_2). Содержание в ней катализаторных ядов должно быть минимальным: менее 70 см³/м³ CO и не более 80 см³/м³ O_2 .

Таблица 13. Равновесные соотношения жидкость: пар в условиях работы промывной колонны

Мольная доля СО в паровой фазе	Мольная доля СО в конденсате		Мольная доля СО в паровой фазе	Мольная доля СО в конденсате	
	при 85 К	при 88 К		при 85 К	при 88 К
0,010	0,712	0,0447	0,035	0,2490	0,1560
0,015	0,1068	0,06771	0,040	0,2845	0,1790
0,020	0,1425	0,0895	0,045	0,3205	0,2014
0,025	0,1780	0,1120	0,050	0,3550	0,2240
0,030	0,2134	0,1341			

На новых крупных установках при тщательной промывке азотоводородной смеси жидким азотом содержание в ней СО не превышает $5 \text{ см}^3/\text{м}^3$, а O_2 — $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

В нижнюю часть промывной колонны 10 стекает фракция оксида углерода (II). Эта фракция составляет примерно 14—17 % количества коксового газа, или до $1300 \text{ м}^3/\text{ч}$, при производительности агрегата $7500 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Состав фракции оксида углерода (II):

Компоненты	СО	N_2	H_2	CH_4	O_2
Содержание, % (об.)	16—23	65—75	3—5	2—6	0,4—1

На выходе из промывной колонны фракция СО дросселируется и последовательно проходит дополнительный теплообменник 8, «холодную ветвь» 6 и спираль 12, где охлаждает азот высокого давления.

Путь азота высокого давления. Охлажденный в предохладителе 18 до 230 К азот высокого давления распределяется на четыре потока. Два потока азота высокого давления направляются в этиленовый теплообменник 11, в котором часть азота охлаждается этиленовой фракцией, а остальное — меньшей частью метановой фракции, выходящей из метановой спирали 15 якорного теплообменника. Большая часть метановой фракции поступает из спирали 15 в «холодную ветвь» 6, а затем в «теплую ветвь» 5. В этиленовом теплообменнике азот высокого давления охлаждается до 140 К.

Третий поток азота высокого давления направляется в спираль 12, где охлаждается фракцией СО до 163 К. По выходе из этой спирали охлажденный N_2 соединяется с четвертым потоком азота высокого давления, прошедшим первую азотную спираль 13 и охлажденным в ней также до 170 К дросселированным азотом. Оба потока азота (из спиралей 12 и 13) поступают во вторую азотную спираль 14, где азот высокого давления охлаждается до 140 К. Далее все четыре потока азота соединяются.

Примерно 18—20 % общего количества азота высокого давления дросселируется с 20 до 1,2 МПа и направляется на дозировку газа, выходящего из промывной колонны. При дросселировании азота высокого давления происходит понижение его температуры от 140 до 85 К, т. е. до температуры, при которой газ выходит из колонны 10.

Остальные 80 % азота высокого давления последовательно проходят метановую спираль 15 и комбинированную спираль 16. В метановой спирали 15 азот высокого давления охлаждается метановой фракцией, выходящей из теплообменника 8, а в комбинированной спирали 16 — жидкой метановой фракцией и дросселированным азотом, поступающими из испарителя 9.

Примерно 25—27 % азота на выходе из спирали 16 дросселируется с давления 20 МПа до 0,04—0,1 МПа и в виде жидкого азота поступает в ванну испарителя 9 (дросселированный азот). Уровень жидкого азота в испарителе поддерживается в пределах 65—75 см. Испарившийся азот последовательно проходит теплообменники 16, 12, 13, затем верхнюю спираль предохладителя 18 и далее поступает во всасывающие линии азотных компрессоров.

Наибольшая часть азота высокого давления (около 55 %) поступает в змеевик испарителя 9, откуда жидкий азот дросселируется с 20 до 1,2 МПа и направляется в качестве промывного азота в колонну 10. Равновесные соотношения оксида углерода (II) в жидкой и паровой фазах в условиях работы промывной колонны приведены в табл. 13.

На большинстве отечественных азотных заводов агрегаты типа Г-7500 реконструированы, в результате этого их производительность возросла до 10 000 м³/ч коксового газа.

Для уменьшения недорекупации в агрегате была изменена схема материальных потоков. Фракция оксида углерода (II) после дроссельного вентиля поступает в комбинированную спираль якорного теплообменника, а не в дополнительный теплообменник. Газообразный азот из испарителя поступает не в комбинированную спираль, а в дополнительную спираль перед метановой спиралью. В комбинированной спирали фракция СО проходит по пути дросселированного азота и далее поступает в нижнюю часть дополнительного теплообменника, где смешивается с метановой фракцией. Это позволило уменьшить величину недорекупации на выходе из «теплой ветви» и якорного теплообменника. На линии азота высокого давления после предохладителей установлены поролиновые фильтры, что дало возможность увеличить срок работы агрегата между отогревами.

Изменена схема работы этиленового теплообменника, в результате чего содержание C_2H_4 в этиленовой фракции возросло с 30—40 до 55—60 %. Схема концентрирования этиленовой фракции показана на рис. IV.5. Этиленовая фракция, выделившаяся в теплообменнике «холодная ветвь» и в ловушке этилена, после дроссельного вентиля поступает в межтрубное пространство дополнительной спирали 3, где подогревается азотом высокого давления. Далее подогретая этилено-

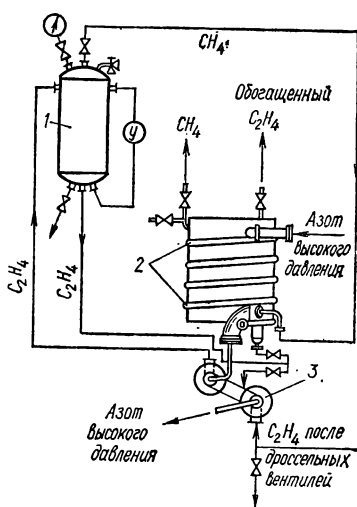


Рис. IV.5. Схема концентрирования этиленовой фракции.

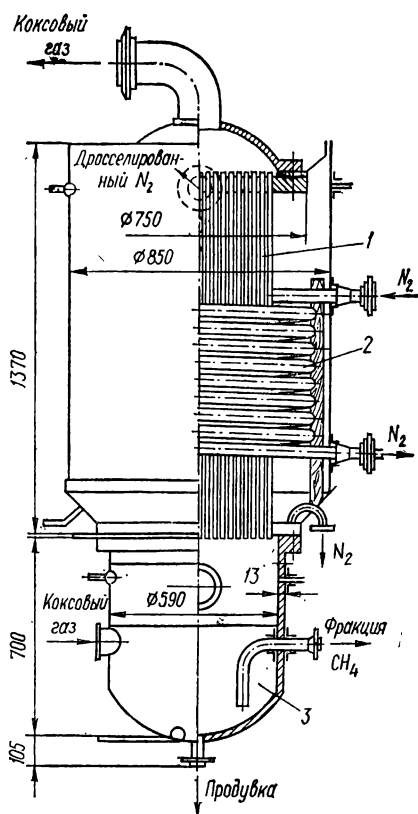


Рис. IV.6. Испаритель азота.

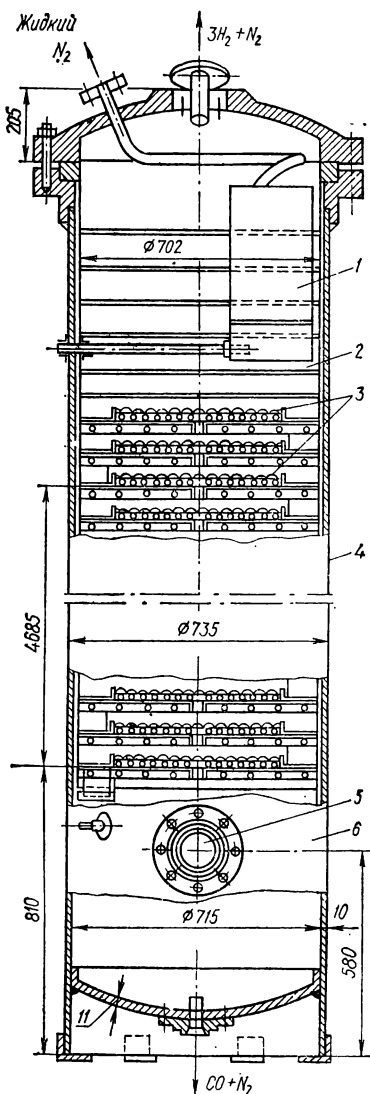


Рис. IV.7. Промывная колонна аппарата Г-7500:

1 — мерник жидкого азота; 2 — внутренний корпус; 3 — тарелки; 4 — наружный корпус; 5 — штуцер для входа коксового газа; 6 — куб колонны.

вая фракция проходит сепаратор 1, снабженный указателем уровня U , где из нее выделяются более низкокипящие компоненты, главным образом метан. Обогащенная жидкая этиленовая фракция из нижней части сепаратора 1 поступает в этиленовую спираль теплообменника 2 и затем на дальнейшую переработку. Смесь газов (метан, водород, азот и др.) из верхней части сепаратора направляется в метановую спираль этиленового теплообменника и далее во всасывающую линию компрессоров коксового газа.

На рис. IV.6 изображен испаритель азота, представляющий собой вертикальный теплообменник трубчатого типа, изготовленный из крас-

ной меди. Трубочка 1 состоит из 1564 трубок диаметром 11×1 мм, длина каждой трубки 1262 мм, общая поверхность охлаждения 63 м^2 ; по трубкам проходит коксовый газ под давлением 1,2 МПа. Вокруг пучка труб расположен медный змеевик 2 диаметром $45 \times 7,5$ мм и длиной 23,5 м. По змеевику проходит азот высокого давления (20 МПа), в межтрубном пространстве испарителя кипит жидкий азот под давлением до 0,15 МПа. Испаритель сверху закрывается крышкой, внизу имеется сборник 3 метановой фракции.

Промывная колонна (рис. IV.7) состоит из двух вставленных друг в друга цилиндрических корпусов, изготовленных из красной меди. Общая высота колонны 5,7 м, диаметр наружного цилиндра 735 мм, толщина стенки 10 мм. Внутренний цилиндр диаметром 700 мм (толщина стенки 1 мм), выполненный из меди, служит для крепления тарелок и поэтому изогнут. В колонне установлено 45 двойных ситчатых тарелок, скорость пара в живом сечении колонны составляет 0,1—0,15 м/с. Вверху колонны находится бак для жидкого азота. Нижняя тарелка изготовлена из перфорированного латунного листа толщиной 0,75 мм с отверстиями диаметром 0,9 мм. В верхней гофрированной тарелке имеются прямоугольные отверстия размером 1×10 мм.

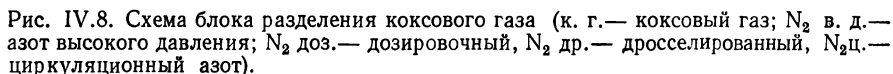
Блок разделения коксового газа с детандером на линии азота высокого давления

На рис. IV.8 изображена схема блока разделения коксового газа производительностью $32\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$. На схеме не показаны отделения компрессии коксового газа и его очистки от CO_2 , а также двухступенчатая аммиачная холодильная установка, работающая при температурах испарения аммиака 240 и 270 К.

Сжатый до 1,5—1,8 МПа коксовый газ после очистки от CO_2 поступает в аммиачный холодильник коксового газа 1, где охлаждается до 270 К; при этом из газа выделяется значительная часть содержащейся в нем влаги. Далее коксовый газ направляется в межтрубное пространство теплообменника 2 «теплая ветвь» и охлаждается здесь до 230 К движущимися в трубках противотоком газу азотоводородной смесью, богатым газом и этиленовой фракцией. В блоке установлены два теплообменника «теплой ветви», которые поочередно переключаются на обогрев через каждые 1—2 сут работы. В этих аппаратах из коксового газа выделяются остатки влаги и бензол.

Дальнейшее охлаждение коксового газа до 195 К производится в одном из двух переключаемых испарителей 3 жидкой этиленовой фракции. Затем в теплообменнике 4 «холодная ветвь» коксовый газ охлаждается до 150 К и, пройдя ловушку 5 для отделения сжиженной фракции, поступает в конденсатор этилена 6, где охлаждается до 125 К. При этом из газа конденсируются почти все высшие углеводороды.

Полученная в аппаратах 4 и 6 этиленовая фракция направляется на обогащение в колонну 7, а коксовый газ поступает в конденсатор метана 8, где охлаждается до 100 К. Отсюда газ идет в испаритель фракции CO 9, затем в испаритель азота 10. В аппаратах 8, 9 и 10 происходит конденсация метановой фракции. Из испарителя азота газ, охлажденный до 85 К, направляется в промывную колонну 11. Образовавшаяся



Азот, сжатый в компрессоре 13 до 18 МПа, поступает в аммиачный холодильник высокого давления 14, где охлаждается кипящим аммиаком до 280 К. Затем азот освобождается от примесей масла в адсорбере 15 и далее проходит один из переключаемых осушителей 16. В это время второй осушитель находится на регенерации, которая производится подогретым богатым газом. Осушенный азот разделяется на два потока. Один поток направляется во второй аммиачный холодильник 17 азота высокого давления, охлаждается здесь до 243 К и направляется в детандер 18, где расширяется от 18 до 1,5—1,8 МПа. Далее этот поток азота дозируется в азотоводородную смесь, выходящую из конденсатора этилена 6. Второй поток азота высокого давления разделяется на две части, которые параллельно поступают в теплообменник 19 азота высокого давления и азотоводородной смеси и в теплообменник 20 азота высокого давления и дросселированного азота. По выходе из этих аппаратов азот дросселируется от 18 до 1,5—1,8 МПа и направляется на охлаждение в теплообменник 12, затем на промывку и дозировку азотоводородной смеси, поступающей в теплообменник 19 и ванну испарителя азота 10.

Таблица 14. Показатели работы некоторых агрегатов разделения коксового газа

Показатель	Агрегат		
	Г-7500 (интен- сифицирован- ный)	«Эр-Ликид» (Франция)	«Линде» (ФРГ)
Производительность по коксовому газу, м ³ /ч	10 000	32 000	32 000
Давление, МПа	1,2	1,5—1,8	1,3
Количество получаемой азотоводородной смеси, м ³ /ч	7500	24 000	24 000
Расход азота на 1000 м ³ азотоводородной смеси, м ³			
высокого давления	470	375	352
низкого давления	325	287	306
Расход электроэнергии * на 1000 м ³ азотоводородной смеси, кВт·ч	520	470	473

* С учетом расхода на сжатие азотоводородной смеси до 32 МПа.

Установка детандера на линии азота высокого давления и увеличение производительности агрегата до 32000 м³/ч привели к значительному уменьшению удельных потерь холода в окружающую среду и снижению расхода азота высокого давления почти на 25 % по сравнению с его расходом в агрегате типа Г-7500.

Показатели работы агрегатов различной производительности приведены в табл. 14.

Агрегат с применением регенераторов

Одной из наиболее экономичных установок для получения азотоводородной смеси из коксового газа является установка фирмы «Линде» с применением регенераторов (рис. IV.9). На этой установке получают азотоводородную смесь в количестве, необходимом для производства 15 т/ч аммиака.

Сжатый в турбокомпрессоре 19 до давления 1 МПа коксовый газ поступает в регенератор 1 и, проходя через его насадку, охлаждается. При этом на насадке регенератора выделяется ряд компонентов коксового газа, в том числе метан. На выходе из регенератора газ содержит 90 % водорода, остальные 10 % — метан, азот и оксид углерода (II). Выходящий из регенератора холодный поток сырого водорода нагревается в теплообменнике 11 азотом, сжатым в компрессоре 20, после чего поступает в турбодетандер 16, где давление газа понижается с 1 до 0,32 МПа. Температуру газа после турбодетандера поддерживают на таком уровне, чтобы предотвратить конденсацию метана.

Из регенератора 2 выходят ранее сконденсировавшиеся газы (в предыдущем периоде переключения), частично под давлением, а частично при разрежении, создаваемом газодувкой 18. Для облегчения сублимации твердых отложений с поверхности насадки и на холодном конце регенератора 2 через него к концу периода отогрева пропускают часть фракции СО, образовавшегося в кубе промывной колонны 14

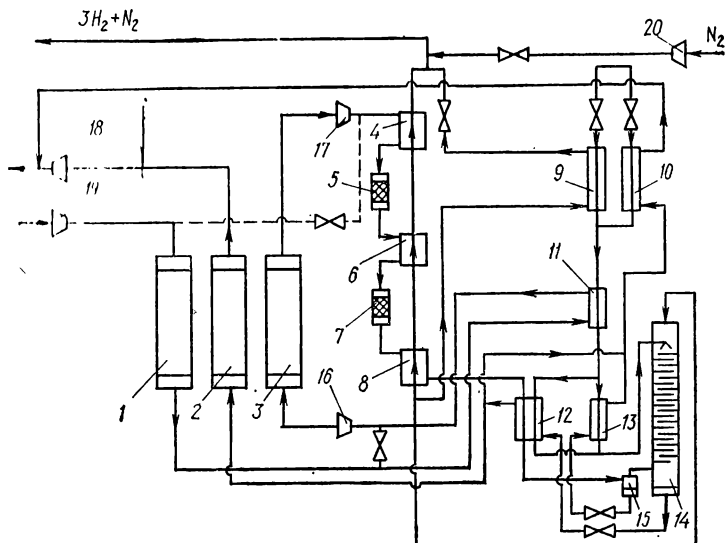


Рис. IV.9. Схема блока разделения коксового газа с регенераторами.

и испарившегося в теплообменнике 12. Из регенератора 2 газы поступают в линию богатого газа.

Выходящий из турбодетандера 16 сырой водород направляется в регенератор 3, охлаждая его насадку и нагреваясь при этом примерно до комнатной температуры. Проходя регенератор, газ несколько насыщается испаряющимися остатками конденсата. После регенератора 3 газ сжимается до 1,3 МПа в компрессоре 17, а затем охлаждается в теплообменниках 4, 6 и 8 выходящей из колонны 14 азотоводородной смесью, содержащей 85 % водорода и 15 % азота. Далее газ охлаждается в теплообменнике 12 холодной фракцией оксида углерода (II). Охлажденный сырой водород отделяется от сжиженных примесей в сепараторе 15 и поступает в нижнюю часть промывной колонны 14, где промывается жидким азотом. Выделившаяся в сепараторе 15 жидкость дросселируется, затем испаряется в теплообменнике 13, соединяется с частью фракции CO, проходит далее теплообменник 10, где охлаждает азот, а затем поступает в линию богатого газа.

На выходе из промывной колонны 14 газ проходит последовательно теплообменники 8, 6, 4, где отдает свой холод газу, проходящему последовательно адсорберы 5 и 7. Часть газа, идущего на теплообменник 8, отбирается на теплообменник 9, после чего соединяется с газом, выходящим из теплообменника 4.

По выходе из теплообменников 4 и 9 в азотоводородную смесь, содержащую 85 % H_2 и 15 % N_2 , дозируется азот для получения смеси стехиометрического состава.

Переключение регенераторов в описанном агрегате производится автоматически. После прохождения потоков последовательно через регенераторы 1, 2, 3 (см. рис. IV.9) регенераторы переключаются и потоки последовательно проходят аппараты 3, 1, 2 и т. д.

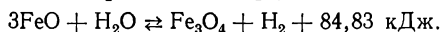
В описанном агрегате перерабатывается 53 000 м³/ч коксового газа, при этом образуется до 40 000 м³ азотоводородной смеси и в качестве отхода — 23 000 м³ богатого газа. Расход азота составляет 11 000 м³/ч, расход электроэнергии на 1000 м³ азотоводородной смеси с учетом ее сжатия до 32 МПа — 1740 МДж.

Глава V. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА И АЗОТОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

Не всякий химический процесс, протекающий с выделением водорода, может быть положен в основу промышленного способа его получения. Экономичность промышленного способа определяется применением доступного и дешевого сырья, возможностью его переработки с высоким выходом продукта требуемого качества и без образования отходов. Для промышленного производства водорода в качестве сырья обычно применяют водяной пар и твердое, жидкое или газообразное топливо.

К химическим способам получения водорода, нашедшим применение в промышленности, относятся: железопаровой способ, конверсия (превращение) оксида углерода (II) с водяным паром и конверсия углеводородных газов с помощью газообразных окислителей.

Наиболее старый железопаровой способ получения водорода основан на взаимодействии свежавосстановленного железа с водяным паром при температуре каления (1080 К) по реакциям:



При этом в газовую фазу вместе с непрореагировавшим водяным паром выделяется водород, а контактная масса окисляется до Fe₂O₃. После израсходования восстановленного железа период получения водорода сменяется периодом восстановления контактной массы с помощью генераторного водяного газа, получаемого газификацией твердого топлива.

Вследствие периодичности процесса железопаровой способ отличается большими расходными коэффициентами, малой производительностью водородных генераторов, низким качеством получаемого водорода и поэтому в настоящее время на азотных заводах не применяется.

Из химических методов производства водорода наибольшее распространение вплоть до середины 50-х годов имел метод конверсии оксида углерода (II) водяным паром. В качестве исходного сырья служили генераторные (водяной, воздушный, смешанный) газы. Сущность процесса сводится к осуществлению гетерогенно-каталитической реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при повышенных температурах (450—720 К) в присутствии катализаторов.

Начиная с середины 50-х годов, благодаря развитию добычи природного газа, существующие и вновь проектируемые заводы в СССР стали переводить на производство водорода или азотоводородной смеси по методу конверсии метана с помощью газообразных окислите-

лей (H_2O , CO_2 , O_2). В настоящее время водород получают преимущественно этим способом. Сущность процесса заключается в неполном каталитическом окислении метана сначала в оксид углерода (II) и водород (первая высокотемпературная стадия) и каталитической конверсии оксида углерода (II) в водород (вторая низкотемпературная стадия).

В связи с истощением мировых запасов нефти и газа и наличием больших запасов каменных и бурых углей, судя по литературным данным, в перспективе выработка жидких моторных топлив и технологических газов должна быть обеспечена газификацией и ожижением (гидрогенизацией) низкосортных твердых топлив.

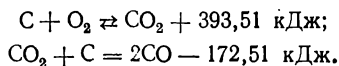
1. ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

На первых промышленных установках синтеза аммиака в качестве сырья для получения азотоводородной смеси применяли генераторные газы, получаемые газификацией каменноугольного кокса. Впоследствии стали использовать новые способы газификации твердых топлив в мелкозернистом или пылеобразном виде, в псевдоожиженном состоянии и проводить этот процесс как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Вместо кокса начали подвергать газификации антрацит, каменные и бурые угли, сланцы, торф и т. д.

В связи с истощением мировых запасов природного газа и нефти, повышением их стоимости и наличием больших запасов твердых топлив в перспективе складываются благоприятные условия для использования в качестве сырья каменных углей и других твердых топлив. При их газификации получают генераторные газы, содержащие в основном водород и оксид углерода (II), который с помощью водяного пара превращают в водород.

В зависимости от типа применяемого окислителя при газификации топлива получают воздушный, водяной, паровоздушный, парокислородный генераторные газы.

При образовании воздушного генераторного газа в раскаленном слое топлива протекают реакции:



Последней реакцией определяется равновесный состав воздушного генераторного газа.

В табл. 15 приведены значения констант равновесия и расчетный равновесный состав воздушного газа в зависимости от температуры и содержания кислорода в дуте.

Из таблицы следует, что с повышением температуры равновесное содержание оксида углерода (II) в воздушном газе возрастает. Поэтому в практических условиях процесс осуществляют при температуре не ниже 1200 К. Теоретически воздушный или кислородно-воздушный генераторный газ должен состоять из CO , CO_2 и N_2 . Однако за счет наличия влаги, летучих и серосодержащих соединений в топливе в конечном генераторном газе содержатся водород, метан и сероводород.

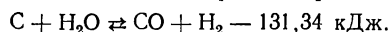
Таблица 15. Равновесный состав воздушного газа, % (об.), в зависимости от температуры и содержания кислорода в дутье

T, К	$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	Содержание кислорода в дутье, мольные доли							
		0,21			0,5			1,0	
		CO ₂	CO	N ₂	CO ₂	CO	N ₂	CO ₂	CO
600	$1,868 \cdot 10^{-6}$	20,9	0,1	79,0	49,5	0,7	49,8	99,86	0,14
700	$2,669 \cdot 10^{-4}$	20,6	0,7	78,7	49,1	1,2	49,7	98,38	1,62
800	$1,098 \cdot 10^{-2}$	17,5	5,8	76,7	43,0	9,3	47,7	90,05	9,95
900	0,1926	11,8	15,1	73,1	31,6	24,6	43,8	64,68	35,32
1000	1,900	2,8	30,2	67,0	14,7	47,1	38,2	27,59	72,41
1100	12,20	0,5	33,4	66,1	3,2	62,4	34,4	7,07	92,93
1200	57,09	0,2	34,3	65,5	0,7	65,7	33,6	1,69	98,31
1300	$2,088 \cdot 10^2$	0,2	34,6	65,2	0,4	66,2	33,4	0,48	99,52

При газификации каменноугольного кокса получают воздушный генераторный газ примерно следующего состава:

Компоненты	CO	N ₂	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ S
Содержание, % (об.)	33,5	64,3	0,6	1,0	0,3	0,3

Водяной генераторный газ образуется при взаимодействии раскаленного слоя топлива с водяным паром по реакции



Поскольку эта реакция эндотермична, температура слоя топлива в генераторе будет понижаться. Для восполнения потерь теплоты необходимо прекращать подачу водяного пара и подавать в генератор воздушное дутье. При этом топливо сгорает до CO₂ с выделением теплоты и слой топлива разогревается. Следовательно, процесс получения водяного генераторного газа является периодическим и состоит из двух основных фаз: 1) подача водяного пара (фаза газования); 2) подача воздуха (фаза горячего дутья).

При расчете равновесного состава водяного газа следует учитывать, что наряду с основной реакцией происходит взаимодействие образующегося оксида углерода (II) с водяным паром и водородом. В результате этих реакций в конечном газе могут содержаться оксид углерода (IV) и метан.

Зависимость равновесного состава водяного газа с учетом всех протекающих реакций приведена на рис. V.1. Как видно из рисунка, наилучший состав газа, состоящий из оксида углерода (II) и водорода, может быть получен при высоких температурах (не ниже 1200 К).

Реальный состав водяного газа зависит от температуры, времени соприкосновения реагентов (скорости дутья) и свойств применяемого топлива. В качестве примера ниже приведен практический состав водяного газа, полученного при газификации кокса:

Компоненты	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S
Содержание, % (об.)	38,0	50,0	6,2	0,5	5,0	0,3

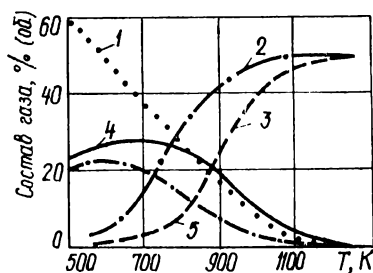


Рис. V.1. Зависимость равновесного состава водяного газа от температуры:
1 — H_2O ; 2 — H_2 ; 3 — CO ; 4 — CO_2 ;
5 — CH_4 .

Главным недостатком процесса получения водяного генераторного газа является периодичность работы генератора. В отечественной промышленности нашли применение газогенераторы, разработанные ГИАП, в которых можно газифицировать низкосортные каменные угли и получать генераторный газ, пригодный для технологических целей. Процесс газификации в таком генераторе происходит непрерывно в кипящем слое мелкозернистого или пылевидного топлива. В качестве окислителей применяют парокислородное или паровоздушно-кисло-

родное дутье. Благодаря подаче вторичного дутья в верхнюю расширенную часть генератора мелкие частички угля, уносимые газовым потоком, подвергаются газификации, происходит также крекинг и конверсия метана и других углеводородов, выделяющихся из каменного угля. Поэтому содержание метана в генераторном газе обычно не превышает 0,5 % (об.).

2. КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

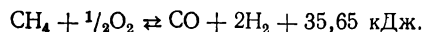
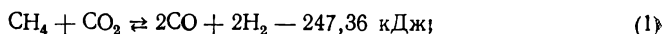
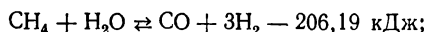
Неполным окислением метана и его гомологов можно получить водород и оксид углерода (II). В качестве исходного сырья, содержащего углеводороды, могут служить природный газ, попутные газы нефтедобычи, газы нефтехимической переработки, коксовый газ, а также синтез-газ, образующийся при комплексной переработке природного газа с целью получения ацетилена. В табл. 16 приведен состав различных газов, пригодных в качестве сырья для получения водорода или азотоводородной смеси.

Водород и оксид углерода (II) получают из углеводородных газов путем их неполного окисления водяным паром, оксидом углерода (IV), кислородом. Неполное окисление метана протекает по следующим

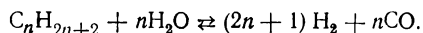
Таблица 16. Состав углеводородных газов, % (об.)

Газ	Метан и его гомологи	Олефины	H_2	CO_2	CO	N_2
Природный	95—98	0—0,04	—	0,1—2,0	—	1—4
Попутные газы нефтедобычи	54—65	22—32	—	—	—	12—13
После газификации мазута	0,2—0,3	—	43—47	3—13	37—46	0,2—0,3
Коксовый	24—28	1,5—3	55—62	2—3	5—8	3—5
Синтез-газ после пиролиза метана и выделения ацетилена	5—8	—	55—63	3—5	27—30	1,5—2

реакциям:

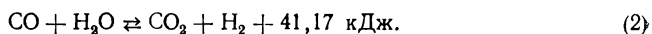


Аналогично протекают реакции окисления гомологов метана и для процесса конверсии с водяным паром могут быть в общем виде выражены уравнением



Выбор окислителей и их возможные сочетания определяются как целевым назначением процесса конверсии, так и технико-экономическими соображениями.

При термодинамическом исследовании реакции конверсии метана с водяным паром следует учитывать одновременно протекающую реакцию взаимодействия образующегося оксида углерода (II) с водяным паром:



Ниже приводим расчет равновесного состава газа по этим двум реакциям.

Ранее расчеты константы равновесия, записанные по закону действующих масс, производились по значениям парциальных давлений, выраженным в атмосферах. Стало быть, для реакции (1) константа

равновесия $K_p^{(1)} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$ выражалась в $[\text{атм}]^2$. Чтобы получить

термодинамические безразмерные константы равновесия, численно равные таковым по закону действующих масс, необходимо парциальные давления выразить в относительных, безразмерных величинах. Для этого парциальные давления относят к стандартному давлению:

$P_{\text{отн}} = \frac{P}{P^0}$, где $P_{\text{отн}}$ — относительное безразмерное давление, P — давление, выраженное в технических атмосферах или иных единицах, P^0 — стандартное давление в тех же единицах, что и P . При выражении парциальных давлений в технических атмосферах за стандартное давление принимают $P^0 = 1 \text{ кг/см}^2$, тогда $P_{\text{отн}} = \frac{P}{P^0} = P$, т. е. $P_{\text{отн}}$ численно равно $P \text{ кг/см}^2$. При переходе на выражение парциальных давлений в паскалях за стандартное давление принимают $P^0 = 98\,066,5 \text{ Па}$, тогда $P = P_{\text{отн}} \cdot P^0 \approx P_{\text{отн}} \cdot 0,1 \text{ МПа}$, при этом заметим также, что $P_{\text{отн}}$ численно равно давлению, выраженному в технических атмосферах.

Примем для расчета исходную парогазовую смесь, состоящую из 1 моля CH_4 и n молей H_2O , и обозначим: x — степень превращения метана, y — степень превращения оксида углерода (II) (в мольных долях). При равновесии число молей и парциальные давления каждого из компонентов будут составлять:

Компонент	Число молей	Парциальное давление, МПа
CH ₄	1 - x	(1 - x) · P _{отн} (1 + n + 2x)
CO	x - y	(x - y) · P _{отн} (1 + n + 2x)
CO ₂	y	y · P _{отн} (1 + n + 2x)
H ₂	3x + y	(3x + y) · P _{отн} (1 + n + 2x)
H ₂ O	n - x - y	(n - x - y) · P _{отн} (1 + n + 2x)
Всего	1 + n + 2x	P _{отн}

По закону действующих масс запишем:

$$K_p^{(1)} = \frac{(x - y) (3x + y)^3 P_{отн}^2 (1 + n + 2x)^2}{(1 - x) (n - x - y)};$$

$$K_p^{(2)} = \frac{y (3x + y)}{(x - y) (n - x - y)}.$$

Числовые значения констант равновесия $K_p^{(1)}$ и $K_p^{(2)}$ можно вычислить для любой температуры по уравнениям:

$$\lg K_p^{(1)} = -\frac{9840}{T} + 8,343 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3}T + 0,178 \cdot 10^6 T^2 - 11,96;$$

$$\lg K_p^{(2)} = +\frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3}T - 0,0508 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,26.$$

Для расчета равновесного состава газа необходимо решить два уравнения с двумя неизвестными x и y , задаваясь значениями величин T , K , n в исходном газе и давлением P . Пусть $T = 1000$ К, давление — атмосферное ($P = 98066,5$ Па), $n = 2$, $x = 0,9498$, $y = 0,2484$. По найденным значениям x и y определяем число молей каждого из компонентов и равновесный состав газа:

Компонент	Число молей	Содержание в газе, % (об.)
CH ₄	1 - x = 0,0502	1,02
CO	x - y = 0,7014	14,32
CO ₂	y = 0,2484	5,07
H ₂	3x + y = 3,0978	63,23
H ₂ O	2 - x - y = 0,8018	16,36
Всего	3 + 2x = 4,8996	100

Пользуясь указанным методом, можно рассчитать равновесный состав газа, получаемого в различных условиях проведения процесса конверсии метана. В табл. 17 приведена зависимость равновесного состава конвертированного газа от температуры (при $P = 0,1$ МПа, $n = 2$).

Таблица 17. Равновесный состав конвертированного газа при конверсии метана водяным паром

T, К	Степень превращения, %		Состав равновесной парогазовой смеси, % (об.)				
			CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
	CH ₄	CO					
800	38,80	29,98	16,21	2,36	7,94	38,74	34,75
900	75,90	32,90	5,33	9,51	7,28	57,71	20,17
1000	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
1100	99,50	19,24	0,10	16,08	3,86	63,68	16,28

Как видно из таблицы, осуществление конверсии метана и оксида углерода (II) водяным паром в одном конверторе (в одну ступень) с высоким выходом водорода невозможно, так как при пониженных температурах конверсии в продуктах реакции остается значительное количество непрореагировавшего метана, а при повышенных — содержится много оксида углерода (II). Иными словами, эндотермический процесс по реакции (1) выгодно вести при высокой, а по реакции (2) — при низкой температуре. Поэтому на практике получение водорода из природного газа осуществляют в два этапа. На первом этапе конверсию метана проводят при высоких температурах (не ниже 1100 К), чтобы обеспечить высокую степень превращения метана в оксид углерода (II) и водород [содержание остаточного метана не более 0,5 % (об.)]. На втором этапе, проводимом при низких температурах, осуществляется экзотермическая реакция — конверсия оксида углерода (II) (среднетемпературная конверсия при $T = 600\text{—}650$ К, низкотемпературная — при $T = 450\text{—}550$ К).

При производстве водорода для синтеза аммиака из H_2 и N_2 первый этап — конверсию метана — осуществляют в две ступени: первая ступень — водяная конверсия в трубчатых печах с неполным превращением метана [остаточное содержание метана 6—8 % (об.)]; вторая ступень — воздушная конверсия в шахтном конверторе. При этом кислород воздуха служит окислителем метана, а азот входит в конечном итоге в состав азотоводородной смеси, идущей на синтез аммиака.

Существенное влияние на степень превращения метана оказывает применение избытка водяного пара. Ниже приведены расчетные данные, показывающие влияние избытка водяного пара n при $T = 1000$ К, $P = 98066,5$ Па ($\sim 0,1$ МПа):

$n = [H_2O] : [CH_4]$	2	3	4
Степень превращения метана, % (об.)	95,0	97,1	99,0

При конверсии гомологов метана расход водяного пара возрастает с увеличением числа атомов углерода в исходном углеводороде. На практике конверсию метана и его гомологов проводят при избытке водяного пара сверх стехиометрического. С повышением температуры относительный расход водяного пара может быть уменьшен вследствие смещения равновесия реакции в благоприятную сторону и увеличения скорости процесса.

$P_{\text{отн}}$	$P = P_{\text{отн}} \cdot P^0$, МПа	Степень превращения, %		Равновесный состав газа, % (об.)				
		CH ₄	CO	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
1	0,1	94,98	24,84	1,02	14,32	5,07	63,23	16,36
10	1,0	54,31	25,09	11,18	7,15	6,14	46,01	26,52
20	2,0	41,55	22,73	15,26	4,91	5,93	38,47	35,43
30	3,0	36,16	23,00	17,15	3,80	5,90	35,05	38,10

Исходя из экономических соображений, связанных с использованием энергии сжатия природного газа, а также с целью уменьшения размеров аппаратов, конверсию метана проводят при повышенных давлениях (1,5—4,0 МПа). При этом, однако, для реакции (1), идущей с увеличением числа молей, повышение давления сдвигает равновесие в неблагоприятную сторону. Поэтому процесс конверсии приходится вести при несколько повышенных температурах. Данные о влиянии давления на равновесный состав конвертированного газа приведены в табл. 18.

Как видно из таблицы, повышение давления от 0,1 МПа до 3,0 МПа снижает степень превращения метана с 94,98 % до 36,16 %. Чтобы достичь той же степени превращения при повышенном давлении, необходимо повысить температуру в конверторе от 1000 до 1280 К.

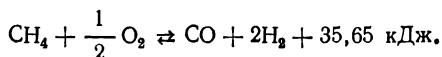
Метан можно подвергать конверсии углекислым газом по реакции



Для сравнения с конверсией водяным паром приводим расчет равновесного состава газа при конверсии метана углекислым газом при $T = 1000$ К, $n = [\text{CO}_2] : [\text{CH}_4] = 2$ и давлении $P = 0,1$ МПа:

Степень превращения, %		Равновесный состав, % (об.)				
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O
90,05	12,53	2,07	20,29	40,12	34,91	2,61

Неполное окисление метана с образованием оксида углерода (II) и водорода возможно с помощью кислорода в качестве окислителя по реакции



Существенным отличием процесса кислородной конверсии метана является его экзотермичность, что позволяет проводить конверсию автотермично, без подвода теплоты извне. Значения констант равновесия неполного окисления метана кислородом изменяются от $4,3 \cdot 10^{13}$ при 400 К до $1,5 \cdot 10^{11}$ при 1400 К. Эти значения настолько велики, что реакцию можно считать практически необратимой. Изменение температуры процесса мало сказывается на составе конвертированного газа. Важным фактором является изменение мольного соотношения $[\text{O}_2] : [\text{CH}_4]$. При значительном избытке кислорода ухудшается состав

Таблица 19. Изменение равновесного состава газа от соотношения окислителей в исходном газе

Исходная смесь, моль окислителя на 1 моль метана				Степень превращения, %		Равновесный состав газа, % (об.)					
H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
1	0,6	—	—	98,00	35,03	0,5	15,90	8,85	52,79	21,96	—
1	0,6	2,26	—	98,84	29,09	0,19	11,21	4,66	33,01	14,80	36,13
1	0,6	0,9	—	98,69	35,97	0,27	12,87	7,38	43,50	17,53	18,47
1	—	—	1	96,06	29,90	0,80	25,59	14,25	52,48	6,88	—

газа за счет увеличения содержания CO₂. Практически поддерживается 10—25 %-й избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим.

Конверсия метана может быть осуществлена смесью окислителей: кислородом с водяным паром или кислородом с водяным паром и оксидом углерода (IV). В том случае, когда очищенный конвертированный газ направляется на синтез аммиака, к указанным смесям окислителей добавляют воздух как источник азота для образования азото-водородной смеси.

Расчет равновесного состава газа определяется, как и в случае конверсии метана водяным паром, реакциями (1) и (2).

Расчетный равновесный состав конвертированного газа, полученного при конверсии метана смесью окислителей различного состава при $T = 1000$ К и атмосферном давлении, приведен в табл. 19.

На практике паровую, уголекислотную и паровоздушную конверсии проводят в трубчатых печах с подводом теплоты за счет сжигания части природного газа, что связано с эндотермичностью процесса. Что касается парокислородовоздушной конверсии, то ее проводят в шахтных конверторах в одну ступень.

Катализаторы конверсии метана

Для процесса конверсии метана разработаны и предложены различные катализаторы. Лучшими катализаторами для ускорения реакций конверсии метана считаются никелевые, нанесенные на различные подложки. Испытания кобальта, железа, хрома, молибдена и вольфрама в качестве катализирующих компонентов показали, что они хотя и оказывают каталитическое действие на реакцию конверсии метана, однако менее активны, чем никелевые катализаторы.

Важнейшим фактором, влияющим на качество никелевого катализатора, является выбор носителя, обеспечивающего получение катализатора с достаточной механической прочностью и высокоразвитой поверхностью. Наибольшее применение в качестве носителей нашли: оксид алюминия (глинозем), шамот, периклаз (плавленый оксид магния) и кизельгур. Лучшими промоторами (активаторами) никелевого катализатора, нанесенного на оксид алюминия, оказались MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, ThO₂.

На отечественных заводах каталитическую конверсию метана проводят на никелевых катализаторах типа ГИАП-3, разработанных Государственным институтом азотной промышленности (ГИАП). Катализаторы готовят путем пропитки высокопрокаленного, таблетированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами нитратов алюминия и никеля. При сушке и умеренном прокаливании нитрат алюминия разлагается с образованием на поверхности носителя пленки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а нитрат никеля — с образованием NiO . При последующей восстановительной обработке NiO восстанавливается до элементарного никеля.

Стадия восстановления никелевых катализаторов легко осуществляется водородом при температуре около 670 К. Для восстановления можно также применять смесь метана с водяным паром, однако при этом процесс необходимо проводить при более высоких температурах (порядка 870—1070 К). Если в процессе приготовления катализатора образовался алюминат никеля, то его восстановление протекает очень медленно. В таких случаях восстановление производят при более высоких температурах. Готовый катализатор содержит 5 % Ni (активный компонент), 94 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (носитель), 1 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (промотор). В настоящее время разработаны и применяются усовершенствованные наноструктурированные никелевые катализаторы, например ГИАП-3-6Н, ГИАП-16 и др.

Конверсию метана с различными окислителями проводят в присутствии катализаторов, за исключением высокотемпературной конверсии, осуществляемой при температуре 1570—1770 К. В этом случае процесс с достаточной скоростью окисления метана протекает без катализатора.

Во избежание снижения активности катализатора содержание примеси оксида кремния в носителе должно быть не более 0,5%, так как при температурах свыше 1170 К никель образует с SiO_2 неактивный силикат никеля. Нежелательно также присутствие сульфата кальция, который при восстановлении может выделять сероводород, отравляющий катализатор.

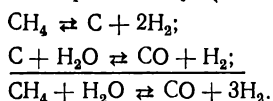
Никелевые катализаторы, применяемые для конверсии метана, весьма чувствительны к воздействию соединений серы. Сероводород или сероорганические соединения, содержащиеся в исходном газе, реагируют с катализатором, образуя NiS . Сероводород и органические соединения серы действуют на катализатор одинаково, поскольку последние в условиях процесса конверсии метана превращаются в H_2S .

На современных установках предусматривается тонкая очистка природного газа от сернистых соединений. Очистка осуществляется путем каталитического гидрирования сероорганических соединений на кобальт-молибденовом катализаторе при температуре около 670 К, при этом сера выделяется в виде H_2S . Перед контактными аппаратами в природный газ добавляют необходимое количество водорода. В последующем реакторе сероводород поглощается сорбентом — активным оксидом цинка (ГИАП-10).

В некоторых случаях применяют бифункциональный катализатор, позволяющий в одном реакторе осуществлять оба процесса: как гидрирование сероорганических соединений, так и абсорбцию H_2S .

В настоящее время на отечественных заводах наибольшее применение находят промышленные методы получения водорода путем конверсии природного газа, состоящего в основном из метана, с помощью различных окислителей. Наиболее рентабельным из них по затратам электроэнергии является паровая каталитическая конверсия метана.

Как установлено ранними исследованиями ГИАП, в условиях гетерогенно-каталитического процесса конверсия метана водяным паром протекает последовательно через следующие промежуточные стадии:



Такой механизм процесса подтверждается тем, что на катализаторе конверсии происходит распад метана на элементы, а также тем, что при недостатке водяного пара на катализаторе отлагается углерод.

Скорость окисления метана водяным паром на никелевом катализаторе в интервале температур 670—970 К, по данным А. Г. Лейбуш, описывается эмпирическим дифференциальным уравнением

$$-\frac{p_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{10p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где p с соответствующим индексом — текущие парциальные давления реагентов; k — константа скорости; τ — время реакции, с.

Зависимость константы скорости реакции от температуры для указанного выше интервала температур выражается уравнением

$$k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{96,3}{RT}\right) \text{ с}^{-1},$$

где 96,3 — энергия активации, кДж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(моль · К).

В. Эйкерс и Д. Кэмп, используя никелевый катализатор на кизельгуре, изучали влияние концентрации на скорость реакции при температуре 910 К и атмосферном давлении. Они установили, что реакция конверсии метана имеет первый порядок по метану и что реакция конверсии оксида углерода (II) протекает очень медленно. Было выдвинуто предположение, что хемосорбция CH_4 или расщепление его на радикалы CH_3 и H является стадией, лимитирующей скорость процесса.

Н. М. Бодров, Л. О. Акельбаум, М. И. Темкин, исследуя кинетику конверсии метана водяным паром на никелевой основе в качестве катализатора при температурах 1070 и 1170 К, нашли, что опытные данные удовлетворительно описываются уравнением для скорости реакции:

$$\omega = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{1 + a(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) + bp_{\text{CO}}},$$

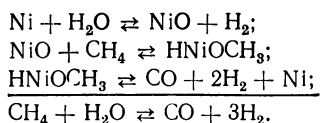
причем при 1070 К $a = 0,5$, $b = 2$; при 1170 К $a = 0,2$, $b = 0$.

Те же авторы изучали кинетику на нанесенном никелевом катализаторе, при этом оказалось достаточно точным простое кинетическое

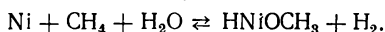
$$\omega = k p_{\text{CH}_4}.$$

Энергия активации, определенная при температурах 1070—1170 К, оказалась равной 76,6 кДж/моль.

Довольно подробные исследования кинетики процесса конверсии метана водяным паром проведены в Харьковском политехническом институте академиком АН УССР В. И. Атрощенко с сотрудниками. Исследования проводили при атмосферном и повышенном давлении в присутствии никелевых катализаторов типа ГИАП-3. Наиболее вероятным авторы считают окислительно-восстановительный механизм процесса, протекающего через промежуточные реакции взаимодействия реагентов с активным компонентом катализатора — никелем. Детализированный вариант двухстадийного процесса может быть представлен уравнениями реакций:



Суммарную скорость конверсии определяет реакция, приводящая к образованию активного промежуточного соединения:



Полагая, что скорость последней реакции пропорциональна поверхностной концентрации активного промежуточного соединения, и устанавливая концентрацию из условий равновесия реакции, получим кинетическое уравнение

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_p p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}},$$

где K_p — константа равновесия реакции.

Преобразуя уравнение в линейное и упрощая его, а также считая (при незначительных избытках водяного пара в исходной смеси) $p_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, приходим к кинетическому уравнению

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}. \quad (\text{a})$$

Кинетические уравнения, выраженные в дифференциальной форме, для использования в инженерных расчетах должны быть проинтегрированы, что не всегда удается. Кроме того, для обратимых реакций необходимо учитывать зависимость наблюдаемой скорости реакции от скоростей прямой и обратной реакций. С учетом влияния обратной реакции (1) кинетическое уравнение принимает вид

$$-\frac{dp_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} \left[1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right], \quad (\text{б})$$

где K_p — константа равновесия реакции.

Если концентрацию метана в исходной смеси принять равной 1 моль, концентрацию водяного пара — n моль и выразить парциальные дав-

ления компонентов конвертированного газа через степень конверсии метана x , а затем подставить полученные значения в уравнение (б) и проинтегрировать его, можно получить выражение

$$k\tau = 3(3 + a)P_{\text{отн}}\varphi(x),$$

где

$$\varphi(x) = \int \frac{x(a-x)dx}{(4-a_0)x^4 - bx^2 - cx + d}; \quad a_0 = \frac{27P^2}{K_p}; \quad b = 3a^2 + 2a + 3;$$

$c = a^3 - a^2 - a + 1$; $d = a(a+1)^2$; n — отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ в исходном газе; $P_{\text{отн}}$ — общее относительное давление; x — степень превращения метана, доли единицы; k — константа скорости.

Для заданных значений давления и температуры, от которых зависит значение K_p , $\varphi(x)$ может быть вычислено аналитическим или графическим методом. Кажущуюся константу скорости реакции можно определить из выражения

$$k = 2,03 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{90850}{RT}\right),$$

где 90850 — энергия активации, Дж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Таким образом, пользуясь предыдущим выражением при заданных параметрах ($P = 0,1$ МПа; T , К; K_p ; n), можно рассчитать время контактирования для достижения заданной степени превращения метана, а следовательно, и необходимого количества катализатора, используя при этом соотношение

$$V_k = \tau \frac{V_0(1+n)P^0TP}{3600\alpha P \cdot 273},$$

где V_k — объем катализатора, загруженного в конвертор, м^3 ; V_0 — часовой объем исходного сухого газа при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$; n_0 — отношение объемов $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{CH}_4]$ в исходном газе; α — доля свободного объема катализатора (обычно принимается 0,5); P^0 и P — стандартное и общее давления, Па; T — температура, К.

В расчетное количество катализатора, вследствие локальных проходов газа и «мертвых зон», вносят поправку, умножая вычисленное значение V_k на коэффициент запаса в пределах 1,4—1,8.

Подобно расчету времени контактирования можно рассчитать и другие параметры процесса.

Кинетика окисления метана другими окислителями изучена менее подробно. Углекислотная конверсия метана по термодинамике, механизму и кинетике близка к таковой для водяной конверсии. Суммарную скорость процесса окисления метана кислородом в пределах температур 1000—1400 К, учитывая практически необратимость реакции, можно описать уравнением

$$w = k[\text{CH}_4]^m[\text{O}_2]^l,$$

где w — суммарная скорость, моль/(мл · с); $[\text{CH}_4]$, $[\text{O}_2]$ — концентрации метана и кислорода, мольные доли; m и l — порядки реакции соответственно по метану и кислороду.

К сожалению, использовать это кинетическое уравнение можно только при наличии опытных данных для конкретных катализаторов по определению величин m и l .

Количество и состав продуктов, образующихся при окислении метана кислородом, в значительной степени зависят от температуры, давления и соотношения $[O_2] : [CH_4]$ в исходной смеси.

Высокотемпературная конверсия метана кислородом (1500—1800 К) протекает с достаточно высокой скоростью, гомогенно, без применения катализаторов.

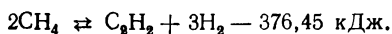
3. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА

К химическим методам производства водорода или азотоводородной смеси относится конверсия синтез-газа, получаемого при термоокислительном пиролизе природного газа с целью получения ацетилена.

Ацетилен является одним из важнейших полупродуктов для производства синтетических каучуков, спиртов, пластических масс, химических волокон, моющих средств и др. До недавнего времени ацетилен получали из карбида кальция, однако для получения последнего требуются большие затраты электроэнергии.

Более современные способы получения ацетилена из углеводородов путем высокотемпературного крекинга или термоокислительного пиролиза. В многочисленных работах по изучению механизма пиролиза метана выдвигаются две схемы. По одной из них разложение метана происходит через последовательное образование промежуточных радикалов — метила, метилена, метина — и промежуточных продуктов: этана, этилена, ацетилена, а также углерода с одновременным выделением водорода в каждой стадии. По другой схеме промежуточным радикалом является метилен, образующийся при отщеплении молекулы водорода от метана. Далее этот радикал, взаимодействуя с метаном, образует этан. При последующем отщеплении водорода из этана образуются этилен, затем ацетилен и, наконец, при расщеплении последнего образуются углерод и водород.

Теплота, необходимая для расщепления метана, выделяется при сжигании части природного газа в смеси с кислородом. Если при этом исходные реагенты (природный газ и кислород) предварительно подогреть до 870—970 К, то выделяющейся при окислении метана теплоты достаточно для повышения температуры газовой смеси до 1670—1770 К, при которой происходит превращение метана в ацетилен по реакции

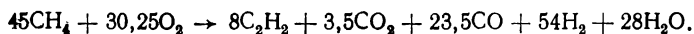


Зависимость равновесной концентрации ацетилена при термоокислительном пиролизе от температуры представлена на рис. V.2. При температуре 1970 К равновесная концентрация ацетилена максимальна и составляет 25 % (об.). При температурах выше 1770 К она снижается в результате обратной реакции расщепления ацетилена на элементы. Поэтому термоокислительный пиролиз метана с целью получения ацетилена в промышленных условиях проводят в узком температурном интервале (1670—1770 К).

Для достижения максимального выхода ацетилена необходимо оптимальное (весьма короткое) время пребывания газовой смеси в реакционной зоне, продолжительность которого меняется в зависимости от температуры, давления, состава перерабатываемого газа и находится в пределах 0,003—0,01 с. При температуре 1670—1770 К и нагреве газа в течение 0,01 с образуется в основном ацетилен. С уменьшением длительности нагрева в продуктах реакции повышается содержание метана, а при увеличении времени нагрева происходит интенсивное разложение ацетилена на элементы.

Во избежание распада ацетилена реакционную газовую смесь подвергают «закалке», т. е. быстрому охлаждению от 1570—1770 до 350—360 К. Такое охлаждение практически осуществляется обильным впрыскиванием воды в газовую смесь на выходе из реакционной зоны. Пиролиз метана протекает с увеличением объема газов, поэтому понижение давления или разбавление метана инертными газами должно способствовать увеличению степени превращения метана в ацетилен. Казалось бы, в связи с этим применение повышенного давления невыгодно. Однако на практике установлено, что при одновременном повышении температуры процесса отрицательное влияние давления на выход ацетилена резко уменьшается. Таким образом, возможно проведение процесса пиролиза под давлением и несколько повышенной температуре без существенного уменьшения выхода ацетилена. При этом увеличивается производительность оборудования, уменьшаются его размеры, улучшается использование реакционной теплоты и, следовательно, увеличивается экономичность способа. В некоторых промышленных установках применяется давление до 4,0 МПа ($P_{\text{отн}} = 4$).

Важным фактором, определяющим процесс пиролиза, является исходное молярное соотношение кислорода и метана, которое характеризуется эмпирическим уравнением



Оптимальное соотношение $[\text{O}_2] : [\text{CH}_4]$ находится в пределах 0,60—0,67.

Поскольку окислительный пиролиз метана является гомогенным пламенным процессом, его развитие и протекание зависят от структуры пламени, теплового режима, скорости распространения горения, устойчивости процесса, размеров факела, эффективности перемешивания газов и т. д. Эти факторы, в свою очередь, определяются размерами и конструкцией реакционных аппаратов и создаваемыми в них режимами пиролиза.

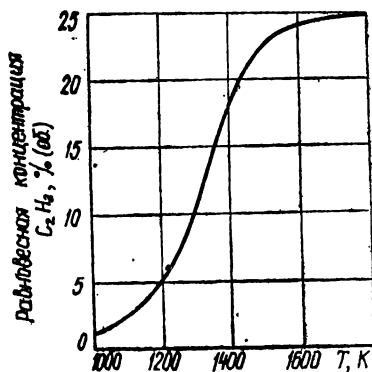


Рис. V.2. Температурная зависимость равновесной концентрации ацетилена при термоокислительном пиролизе метана.

В правильно сконструированном реакторе-горелке не происходит воспламенения газовой смеси и взрывов в смесителе-диффузоре перед блоком горелки, а образуется постоянная, но короткая зона горения на выходе газа из блоков горелки. Для предотвращения взрыва газовой смеси скорость ее подачи должна быть в несколько раз больше скорости распространения пламени.

Разработанные к настоящему времени конструкции реакторов можно подразделить на два основных типа: одноканальные и многоканальные.

Ведение процесса в одноканальных реакторах характеризуется высокими скоростями газового потока (150—300 м/с) без его расчленения на отдельные струи. В многоканальных реакторах применяются малые скорости реакционного газового потока (50—60 м/с) с расчленением его перед зоной горения на большое число струй.

Достоинствами термоокислительного пиролиза метана в высокоскоростном потоке являются: 1) интенсификация процесса благодаря достижению эффективного высокотурбулентного характера горения; 2) уменьшение размеров реакционной зоны (диаметра канала), в связи с чем снижаются потери теплоты в холодной закалочной камере и соответственно сокращается расход кислорода; 3) большая устойчивость и безопасность процесса, так как исключается возможность проскока пламени из реакционной зоны в камеру смешения метана с кислородом.

Однако одноканальные реакторы имеют и недостатки, к числу которых относятся: необходимость применения высокоогнеупорных материалов для футеровки стенок реакционного канала, подвергающихся воздействию высоких температур и скоростного газового потока, а также необходимость компримирования кислорода до давления 0,25—0,4 МПа для обеспечения высоких скоростей истечения газовой смеси из сопла, что связано с дополнительным расходом электроэнергии.

Реакции термоокислительного пиролиза метана протекают в реакционном канале, где в результате взаимодействия метана с кислородом температура повышается до 1500—1700 К. Для предотвращения распада ацетилена скорость потока в реакционном канале достигает 30 м/с, время пребывания газа в канале составляет 0,005 с. Газы пиролиза быстро охлаждаются в закалочной камере, куда через многочисленные сопла впрыскивается вода.

Примерный состав газов пиролиза:

Компоненты	CH ₄	C ₂ H ₂	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
Содержание газа, % (об.)	2,3	7,4	47,4	2,5	20,2	20,2
Содержание сухого газа, % (об.)	2,9	9,25	59,4	3,15	25,3	—

После реактора-горелки в газах пиролиза содержатся частички элементарного углерода (сажи). При правильном ведении процесса количество сажи не должно превышать 2—2,5 г/м³ сухого газа. Для отделения ее от газов пиролиза предусматривается специальная очистка.

Извлечение ацетилена из газов пиролиза может быть осуществлено либо путем селективной абсорбции органическими растворителями (диметилформамидом, N-метилпирролидоном и др.), либо низкотемпера-

турной абсорбцией жидким аммиаком, метанолом, ацетоном, а также абсорбцией водой под давлением 1,8—2,0 МПа или же адсорбцией ацетилена активированным углем. Чаще всего применяют органические растворители.

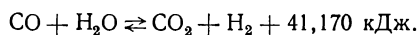
Остаточный газ, называемый синтез-газом, после выделения ацетилена имеет примерный состав:

Компоненты	H_2	CO	CH_4	N_2	C_2H_2	C_nH_m
Содержание, % (об.)	61,9	28,3	6,8	2,3	0,1	0,6

Этот синтез-газ далее направляется на конверсию метана и оксида углерода (II) с целью получения азотоводородной смеси. Обычно синтез-газ направляют в шахтный конвертор для конверсии метана паровоздушной смесью, минуя водяную конверсию метана в трубчатых печах, затем на двухступенчатую конверсию оксида углерода (II) водяным паром.

4. КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

В результате конверсии метана различными окислителями получают газовую смесь, состоящую в основном из оксида углерода (II) и водорода. Дальнейшей технологической стадией переработки метана в водород является реакция конверсии оксида углерода (II) водяным паром:



Этот процесс настолько широко используется в промышленных масштабах, что стал одним из наиболее важных методов получения водорода. К тому же, учитывая в будущем замену углеводородного сырья каменным углем, данная реакция будет одной из основных в получении водорода.

Выходу водорода способствует применение пониженных температур. Давление не оказывает влияния на термодинамическое равновесие, однако положительно сказывается на кинетических факторах и производительности системы.

Константы равновесия этой реакции описываются уравнением

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{C_{CO} C_{H_2O}},$$

где p_{CO_2} , p_{H_2} , p_{CO} , p_{H_2O} — равновесные парциальные давления соответствующих компонентов; C_{CO_2} , C_{H_2} , C_{CO} , C_{H_2O} — концентрации компонентов.

Выразив парциальные давления через равновесную степень превращения x_p и начальные концентрации участников реакции, получаем:

$$K_p = \frac{(c_0 + a_0 x_p)(b_0 + a_0 x_p)}{(a_0 - a_0 x_p)(n_0 - a_0 x_p)},$$

где a_0 , b_0 и c_0 — соответственно начальные концентрации CO, H_2 и CO_2 , доли единицы; n_0 — отношение объемов водяного пара и сухого газа в исходной смеси.

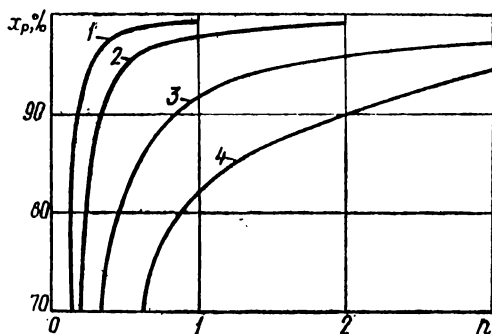


Рис. V.3. Зависимость равновесной степени превращения оксида углерода (II) x_p от соотношения пар : газ (n) и температуры. Значения T , К:

1 — 473; 2 — 573; 3 — 673; 4 — 773.

Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать равновесную степень превращения для различных условий, задаваясь температурой процесса, составом исходного газа и соотношением пар : газ.

Зависимость константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \lg T + \\ + 0,3525 \cdot 10^{-3} T - 0,0508 \times \\ \times 10^{-6} T^2 - 3,26.$$

На рис. V.3 приведена зависимость равновесной степени превращения CO от температуры и соотношения объемов пар : газ в исходной парогазовой смеси. Состав газа, % (об.): CO — 25; CO₂ — 2,8; H₂ — 67,7; N₂ — 4,5.

Анализ графических данных показывает, что увеличение соотношения пар : газ выше чем 2 : 1 нецелесообразно, поскольку в этом случае равновесная степень превращения оксида углерода (II) повышается незначительно. Оптимальная температура процесса определяется типом и активностью катализатора, заданной степенью превращения CO и выбором технологической схемы конверсии CO.

При пониженных температурах расход водяного пара можно уменьшить, что менее резко сказывается на степени превращения, которая в этом случае может быть довольно высокой.

В промышленных условиях процесс конверсии оксида углерода (II) проводят в две ступени. В первой ступени на оксидном среднетемпературном железохромовом катализаторе поддерживают температуру 710—740 К, обеспечивая высокую интенсивность процесса, не опасаясь неполного превращения CO, обусловленного состоянием равновесия. Во второй ступени на низкотемпературном катализаторе при 500—550 К и низкой концентрации CO на входе во вторую ступень [3—6% (об.)] процесс проводят фактически до равновесия. Такая схема позволяет повысить степень превращения оксида углерода (II), снизить расход водяного пара и таким образом увеличить выход основного продукта — водорода.

Катализаторы конверсии оксида углерода (II)

Реакция конверсии оксида углерода (II) водяным паром имеет достаточную скорость лишь в присутствии катализаторов. На ускорение этого процесса влияют оксиды железа, хрома, кобальта, никеля. Оксиды меди обладают большей активностью, чем оксиды железа, однако в силу своей быстрой отравляемости сернистыми соединениями они долгое время не находили широкого применения. В последнее время при

Таблица 20. Физико-химическая характеристика катализаторов

Тип катализатора; изготовитель	Размер гранул, мм	Содержание компонентов, % (мас.)			Потери массы при 770 К, %	Уменьшение объема гранул после прокалки при 770 К, %	Насыщенная масса, кг/л	Общий объем пор, см ³ /см ³	Удельная поверхность, м ² /см ² *	Активность, константа скорости при 620 К, нсм ³ /(г·с)
		Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SO ₃						
482 (Формованный; СССР)	8×5	92	7,5	0,35	0,3	0,0	1,1—1,2	0,646	60/59	1,0—1,3
482 (Таблетированный; СССР)	8×8	92,5	7,3	0,30	5,5	6,5	1,7—1,75	0,579	124/61	0,9—1,1
М-482 (Таблетированный; СССР) 1030 (ГДР, «Лейне — Верке»)	8×8	91,7	7,2	0,60	0,3	1,0	1,55—1,65	0,498	61/56	0,6—0,8
ВТК-4 (Польша)	6×6	90,2	7,9	0,38	2,3	3,5	1,3	0,525	176/92	0,8—0,9
ВТК (Румыния)	8×8	88,6	7,4	1,2	3,4	4,0	1,4	0,473	99/103	0,9
С-12-1 (США, «Си-Си-Ай»)	10×12	90,5	10,4	1,3	2,3	—	—	0,441	75/70	—
С-3А (США, «Гедлер»)	10×5	87,0	11,8	0,4	8,5	9,0	1,2	0,525	246/96	0,75—1,3
15-4 (Англия, «Ай-Си-Ай»)	6×6	89,3	7,8	0,43	4,0	1,0	—	—	—	0,9
К-6-10 (ФРГ, «БАСФ»)	9×9	89,2	8,0	0,29	6,8	8,0	1,25	0,674	236/66	0,8
	6×6	88,1	10,1	0,26	3,2	1,0	1,0	0,776	138/64	0,75

* В числителе приведены показатели для свежей контактной массы, в знаменателе — для восстановленного катализатора

осуществлении тонкой очистки технологических газов от сернистых соединений разработаны низкотемпературные цинк-хромомедные катализаторы конверсии (НТК).

Долгое время для конверсии оксида углерода (II) использовали катализатор на основе магнетита. Затем он был усовершенствован введением оксида хрома, препятствующего росту кристаллов Fe₂O₃, что позволило увеличить срок службы катализатора до трех и более лет.

Ранее для одноступенчатой конверсии оксида углерода (II) применяли высокотемпературный катализатор, приготовленный из оксидов железа и магния. В настоящее время как в нашей стране, так и за рубежом широкое распространение получили сравнительно дешевые среднетемпературные железохромовые катализаторы. Основные характеристики таких катализаторов приведены в табл. 20. Как видно из

Таблица 21. Значения констант скорости реакции при стандартных условиях для различных катализаторов

Катализатор	Размер таблетки, мм	Константа скорости, ч ⁻¹ , при			Механическая прочность по торцу таблетки, кг/см ²
		500 К	520 К	450 К	
НТК-4 (СССР)	5×5	3,65	4,1	1,75	230
С-18-1 (США)	3×6	3,8	3,65	1,79	191
52-А (Англия)	3,75×5,5	3,55	3,42	2,08	330
1960 (ГДР)	4,4×5	3,63	4,0	—	132

таблицы, один из важнейших показателей катализатора, а именно его активность, пока еще невысок. Поэтому первоочередной задачей в усовершенствовании железохромовых катализаторов является разработка методов повышения их активности.

В процессе конверсии СО примеси сернистых соединений в контактной массе гидрируются до сероводорода, загрязняя конвертированный газ, и влияют на активность низкотемпературного медьсодержащего катализатора второй ступени конверсии оксида углерода (II). Сотрудниками ГИАП предложен способ предотвращения выделения из катализатора серы за счет введения добавок основного характера. В Ивановском химико-технологическом институте разработаны железохромовый и железосвинцовый катализаторы, не содержащие сернистых соединений и обладающие повышенной активностью. Пористая структура катализаторов конверсии СО, приготовленных различными способами, отличается главным образом объемом пор, что влияет на насыпную массу. Чем выше пористость, тем меньше насыпная масса и, следовательно, меньше расход катализатора на загрузку реактора. Восстановленные катализаторы в процессе промышленной эксплуатации мало изменяют свою пористость и их активность определяется лишь фазовым и химическим составами.

В промышленных условиях, когда процесс конверсии СО осуществляется в диффузионной области, торможение реакции диффузионными факторами протекает в порах катализатора и изменяется в зависимости от температуры. С другой стороны, активность катализатора зависит от пористой структуры и размеров его гранул. При одинаковой пористости формованных и таблетированных катализаторов их активность мало отличается друг от друга. С повышением давления в системе степень использования внутренней поверхности катализатора возрастает, что приводит к увеличению его производительности.

К ряду низкотемпературных катализаторов следует отнести окисный цинк-хромомедный катализатор (НТК-4), разработанный сотрудниками ГИАП. Он позволяет проводить процесс при 450—520 К. Активность этого катализатора по сравнению с зарубежными образцами характеризуется данными, приведенными в табл. 21.

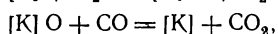
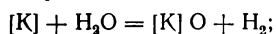
Процесс конверсии на этом катализаторе даже при невысоком давлении протекает во внутридиффузионной области, поэтому важно усовершенствовать его пористую структуру, не уменьшая механической

прочности. Работы в этом направлении проводятся сотрудниками Ивановского химико-технологического и Грузинского политехнического институтов. Кафедрой технологии неорганических веществ Харьковского политехнического института совместно с ГИАП и Северодонецким п/о «Азот» проведены работы по усовершенствованию среднетемпературного железохромового катализатора путем активации его различными щелочными промоторами. В результате получен высокоактивный среднетемпературный железохромовый катализатор, который по своей активности в два раза превосходит применяемый ныне (константа скорости реакции при 630 К в стандартных условиях составляет $2,5 \text{ нсм}^3/\text{г} \cdot \text{с}$ вместо $1,3 \text{ нсм}^3/\text{г} \cdot \text{с}$ для обычного катализатора). Испытания такого катализатора в промышленных конверторах оксида углерода (II) показали, что содержание СО в конвертированном газе на выходе из слоя катализатора снизилось от 2,3—2,5 % (об.) до 1,4—1,7 % (об.), а это, в свою очередь, позволило увеличить коэффициент использования сырья и получить дополнительное количество аммиака.

Кинетика конверсии оксида углерода (II)

Кинетику реакции конверсии оксида углерода (II) на различных катализаторах при атмосферном давлении изучали многие авторы. Однако при повышенных и высоких давлениях она исследовалась недостаточно. До сих пор нет универсального кинетического уравнения, которое было бы справедливым в широком интервале значений переменных параметров.

Н. В. Кулькова и М. И. Темкин изучали кинетику реакции конверсии СО при температурах выше 670 К на катализаторе из непрототированного оксида железа (III) и на высокотемпературном железомagneйном катализаторе. При выводе кинетического уравнения авторы основывались на механизме процесса, состоящего в попеременном окислении — восстановлении поверхностного мономолекулярного слоя катализатора согласно следующей схеме:



где $[\text{K}]$ — активный участок поверхности катализатора.

Принимая в качестве лимитирующей стадии вторую реакцию и пользуясь современной адсорбционной теорией, эти авторы предложили следующее кинетическое уравнение:

$$w = k_1 p_{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^\beta - k_2 p_{\text{CO}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{1-\beta},$$

где w — скорость реакции; p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} , p_{CO_2} — текущие парциальные давления соответственно СО, паров H_2O , H_2 и CO_2 ; k_1 , k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; β — коэффициент, равный 0,5.

Анализ этого уравнения, как и опытные данные авторов, показывают, что водород тормозит реакцию конверсии; оксид углерода (IV) не влияет на скорость; скорость реакции пропорциональна текущей концентрации оксида углерода (II); диффузионные факторы в пределах температур 670—770 К не влияют на скорость процесса.

Исследованиями И. П. Кириллова и В. Ф. Саксина были установлены кинетические закономерности процесса на различных активированных среднетемпературных катализаторах. Авторами отмечено, что изменение содержания водорода в исходной смеси не влияет на скорость реакции, а оксид углерода (IV) тормозит ее. Эти авторы, считая тормозящей стадией окисление поверхности катализатора, вывели дифференциальное уравнение скорости реакции:

$$w = k_1 p_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right)^{0,5} - k_2 p_{\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^{0,5}.$$

Исходя из этого уравнения, И. П. Кириллов вывел интегральное уравнение

$$k\tau = \frac{2}{(2n - a_0x)} M_{(x)},$$

где k — константа скорости прямой реакции; τ — время контактирования, с; a_0 — содержание CO в исходном сухом газе, доли единицы; n — соотношение пар : газ в исходной смеси; x — степень превращения CO, доли единицы; $M_{(x)}$ — множитель, зависящий от x и соотношения $\text{CO}_2 : \text{CO}$, равного $l = \frac{c_0}{a_0}$; c_0 — содержание CO_2 в исходном газе, доли единицы.

В. И. Атрошенко и А. Я. Лобойко пришли к заключению, что скорость реакции под давлением на железохромовом катализаторе с добавками щелочных активаторов тормозится образующимся оксидом углерода (IV) и чем ниже температура реакции, тем более значительно это торможение. Реакция имеет нулевой порядок по водороду во всем диапазоне исследованных температур и давлений. Если реакция конверсии протекает вдали от состояния равновесия и соотношение пар : газ выше стехиометрического, то по компоненту H_2O порядок соответствует нулевому.

Приводим данные, полученные В. И. Атрошенко и А. Я. Лобойко, по определению порядков реакции конверсии оксида углерода (II) — общего (z) и по CO (m):

Степень превращения CO α , %	30	40	50	60	70	80
Общий порядок z	0,480	0,492	0,496	0,500	0,498	0,494
Порядок по CO m	1,050	1,042	1,056	1,043	—	—

Среднее значение z оказалось близким к 0,5, в то время как значение m отвечает первому порядку.

Таким образом, на основании экспериментально найденных показателей частных порядков реакции по всем компонентам, с учетом протекания обратной реакции кинетическое уравнение, описывающее скорость процесса, будет иметь вид:

$$w = K p_{\text{CO}} p_{\text{CO}_2}^{-1} M_{(\alpha)},$$

где $M_{(\alpha)}$ — множитель, учитывающий протекание обратной реакции. Его определяют по соотношению

$$M_{(\alpha)} = 1 - \frac{K_1}{K_2},$$

где K_1 — константа равновесия реакции; K_2 — константа того же вида, что и константа равновесия, однако в выражение для ее определения подставляются не равновесные, а текущие концентрации компонентов; r — порядок реакции по CO_2 , зависящий от температуры.

Кинетическое уравнение было проверено по показателям работы промышленных реакторов и показало хорошую стабильность значения константы скорости реакции, что отмечено и рядом других авторов, поэтому вполне может применяться для расчетов конверторов как при атмосферном, так и при повышенном давлении.

Исследования, проведенные Г. Г. Щибрей, Н. М. Морозовым и М. И. Темкиным на среднетемпературном железохромовом и низкотемпературном цинк-хромомедном катализаторах, показали, что скорость реакции подчиняется зависимости

$$w = k \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - K p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{A p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{CO}_2}},$$

где w — скорость реакции; k — константа скорости прямой реакции; K — константа равновесия; A — коэффициент, зависящий от температуры.

Для железохромового катализатора

$$\lg A = - \frac{8800}{4,57T} + 2,31.$$

В. И. Атрощенко и Б. Бибр, исследуя реакцию конверсии на высокотемпературном железохромовом катализаторе, нанесенном на оксид магния, установили, что скорость реакции определяется уравнением

$$w = k \frac{(p_{\text{CO}} - p'_{\text{CO}})}{p_{\text{H}_2}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5},$$

где p'_{CO} — равновесное парциальное давление оксида углерода (II).

Если конверсию проводить на цинк-хромовом катализаторе, ее скорость контролируется парциальным давлением оксида углерода (II):

$$- \frac{dp_{\text{CO}}}{dt} = k p_{\text{CO}}.$$

Исследования, выполненные А. Я. Лобойко на железохромовом активированном катализаторе при температурах 590—770 К в интервале давлений 5,88—9,8 МПа, свидетельствуют о том, что повышение давления незначительно уменьшает текущую степень превращения оксида углерода (II).

Производительность единицы объема катализатора z увеличивается прямо пропорционально корню квадратному из значения давления:

$$z = z_0 \sqrt{P/P_0},$$

где z_0 — производительность единицы объема катализатора при атмосферном давлении; P/P_0 — относительное давление; P — давление в системе, Па; P_0 — стандартное атмосферное давление, равное $0,98 \times 10^5$ Па $\approx 0,1$ МПа. Значения констант скорости, по данным В. И. Атрощенко с сотрудниками, приведены в табл. 22.

Таблица 22. Зависимость констант скорости реакции от давления

Температура, К	k при давлении, Па				
	$0,98 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$	$5,88 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^7$
320	1,68	1,57	1,41	1,90	1,85
380	6,53	7,20	6,73	7,19	6,41
450	32,6	30,0	31,78	30,83	33,20
500	74,3	76,20	73,0	77,20	75,80

Таблица 23. Зависимость объемной скорости реакции от применяемого давления (промышленные данные)

Давление, Па	$0,98 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$19,6 \cdot 10^5$	$39,2 \cdot 10^5$
Объемная скорость, ч^{-1}	256—300	300—400	800—900	1500—1700	2000—3000

Действительно, сравнивая нагрузки, при которых в настоящее время работают промышленные установки конверсии оксида углерода (II), можно заметить, что их производительность, выраженная через объемную скорость, пропорциональна корню квадратному из значения давления (табл. 23).

Что касается выбора оптимального давления на стадии конверсии, то оно, видимо, будет зависеть от совокупности целого ряда факторов и, в частности, от способа дальнейшей переработки конвертированного газа.

В кинетической области температурная зависимость константы скорости реакции описывается уравнением

$$k = 4,95 \cdot 10^7 \exp \left(- \frac{86\,000}{RT} \right),$$

где 86000 — энергия активации, Дж/моль; R — газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/(моль · К); T — температура, К.

5. ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Природный, попутный газы и газы нефтепереработки, используемые в качестве углеводородного сырья для получения водорода и синтез-газа, содержат в своем составе тяжелые углеводороды, инертные и вредные примеси, которые могут зауглероживать и отравлять катализаторы, снижать степень переработки, загрязнять окружающую среду и вызывать коррозию аппаратуры. В технологических газах кроме отравляющих и загрязняющих примесей всегда находятся продукты, образующиеся по основным реакциям (оксиды углерода и водяные пары). Поэтому для обеспечения эффективной работы катализаторов и технологического оборудования вредные примеси удаляют или пере-

водят в инертные газы и выделяют оксид углерода (IV) для производства карбамида и карбонатных солей. Общий технологический подход к процессам очистки газов можно разделить на три метода:

1. *Абсорбционный метод* основан на различной растворимости газов в жидкостях и в большинстве случаев сопровождается химической реакцией газа с хемосорбционным раствором, поскольку физическая абсорбция газов в жидкости близка к процессу абсорбции с образованием слабых химических связей. Условия проведения абсорбционной очистки обычно характеризуются повышенным давлением и пониженными температурами.

Технология абсорбционного метода представляет собой замкнутый цикл с непрерывно циркулирующим жидким абсорбентом, который поглощает примеси в абсорбере и выделяет их в регенераторе, восстанавливая свою поглотительную способность. Стадия регенерации раствора осуществляется при снижении давления и повышении температуры.

2. *Адсорбционный метод* основан на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями — адсорбентами. Поглотительная способность твердого вещества зависит от химического состояния поверхности сорбента, его пористости, свойств поглощаемой примеси, температуры и давления. В зависимости от полноты химического взаимодействия и условий проведения процесса в адсорбционном методе может наиболее ярко проявляться физическая адсорбция с последующей капиллярной конденсацией или хемосорбция. Физическая адсорбция наблюдается при обычной или низкой температуре, хемосорбция — при повышенной. Использование твердых адсорбентов наиболее эффективно при небольших начальных концентрациях примесей в газах. В промышленности широко распространен периодический процесс адсорбции, когда газ продувают через покоящийся слой гранулированного адсорбента, а затем, после потери адсорбционной способности, поглотитель заменяют или регенерируют. Регенерацию без выгрузки из реакционного аппарата осуществляют только в случае использования поглотителей, физически адсорбирующих примеси, которые при обработке горячим инертным газом или паром можно отдуть.

3. *Каталитический метод* очистки основан на переработке вредных примесей в инертные вещества или соединения, хорошо поглощаемые на последующих стадиях абсорбционной или адсорбционной очистки. Для этого удаляемое вещество должно химически провзаимодействовать на поверхности катализатора с компонентами, содержащимися в очищаемом газе, или со специально добавляемыми в смесь веществами. Состав твердого вещества катализатора в процессе очистки не изменяется и все протекающие на его поверхности реакции подчиняются общим закономерностям гетерогенно-каталитических процессов.

Так же как и абсорбционные способы очистки, каталитический метод высокоэффективен при переработке небольших концентраций удаляемого компонента, содержание которого после очистки снижается на несколько порядков. Практическую оценку активности катализаторов очистки осуществляют по количеству перерабатываемых примесей единицей объема катализатора или по максимально допустимой объемной скорости, при которой обеспечивается требуемая степень пре-

вращения. Каталитическое обезвреживание примесей в промышленных условиях проводят при повышенных температурах и давлении.

Кроме основных технологических методов очистки газов от примесей в настоящее время начинают применять физические способы разделения газов — это криогенная техника, различные виды магнитной и термической диффузии, а также полупроницаемые перегородки и разделительные мембраны.

Степень очистки газов обуславливается технологическими требованиями и в каждом конкретном случае квалифицируется на грубую, среднюю и тонкую. Для достижения высоких степеней очистки почти всегда используют две и более ступени очистки, которые могут отличаться способом ведения процесса. Эффективность и экономическая целесообразность способа определяется также технологическими особенностями, требованиями к качеству синтез-газа при максимальной выработке целевого продукта.

Очистка природных газов от соединений серы

Углеводородные газы различных месторождений, кроме сероводорода H_2S , могут содержать сероуглерод CS_2 , серооксид углерода COS , тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и меркаптаны RSH . Общее количество сернистых примесей колеблется от 0 до 1000 мг/нм^3 (в пересчете на серу). При отсутствии или незначительном содержании соединений серы природные газы одорируют, т. е. вводят в них при транспортировке пахнущие примеси. Обычно одорантом служит смесь 95 % этилмеркаптана $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и 5 % дисульфида $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$, суммарное содержание которых не превышает 16 мг/нм^3 .

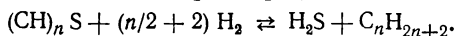
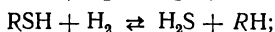
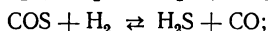
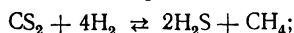
При каталитической переработке природного газа возникает необходимость тонкой очистки его от соединений серы. Допустимое содержание серы в газе, направляемом на каталитическую конверсию углеводородов, составляет $2\text{—}3 \text{ мг/нм}^3$. Еще более жесткие требования предъявляются к конвертированному газу, поступающему на низкотемпературный катализатор конверсии оксида углерода (II). Содержание серы в таком газе допускается не более $0,1 \text{ мг/нм}^3$.

Очистка природных газов от сероводорода, меркаптанов и сероуглерода не представляет больших трудностей, так как при повышенных температурах ($520\text{—}690 \text{ K}$) эти примеси хорошо адсорбируются на твердых поглотителях, полученных на основе оксида цинка. Выделение сероорганических соединений осуществляется труднее и для тонкой очистки процесс следует проводить в несколько стадий.

Известно множество различных методов очистки газов от органической серы. К ним относятся, в частности: 1) хемосорбция оксидом цинка с предварительным гидрированием на кобальт-молибденовых катализаторах; 2) адсорбция на синтетических цеолитах; 3) адсорбция жидкими поглотителями. Очистку по первому методу осуществляют при повышенной температуре, второй и третий методы используются при температуре окружающей среды.

Присутствующие в очищаемом газообразном углеводороде примеси органической серы в виде COS , CS_2 или меркаптанов могут поглощаться активированным углем или оксидом цинка с высокоразвитой удельной

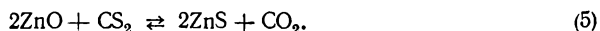
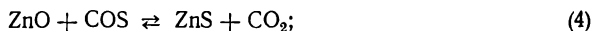
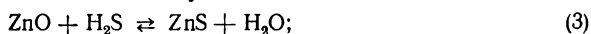
поверхностью. Однако при этом можно получить очищенный газ с содержанием серы $0,5 \text{ мг/нм}^3$. Поэтому сернистые соединения, находящиеся в природном газе в виде меркаптанов, сульфидов, тиоэфиров и т. п., перед хемосорбционным поглощением необходимо подвергать каталитическому гидрированию по реакциям:



Каталитические реакции гидрирования сернистых примесей проводят с целью образования сероводорода и органических соединений, которые не содержат серы и могут в дальнейшей переработке использоваться как углеводородное сырье. Термодинамический анализ основных реакций гидрирования (рис. V.4) показал, что они протекают почти на 100 % в широком интервале температур. Наиболее затруднено образование сероводорода при гидрировании тиофенов; наличие в газе сероводорода снижает эффективность превращения сероорганических соединений.

Процесс гидрирования сероорганических примесей осуществляется при добавлении в природный газ водорода или азотоводородной смеси в количестве 3—10 %. Наиболее эффективными являются кобальт-молибденовые (50 % CoO, 15 % MoO₃) и никель-молибденовые (10 % NiO, 10 % MoO₃) катализаторы, нанесенные на оксид алюминия. Активное состояние катализирующей системы достигается после активации сульфидированием оксидных соединений. Условия эксплуатации этих катализаторов следующие: температурный интервал 570—670 К как при атмосферном, так и при повышенном давлении (до 3,92 МПа), объемная скорость 1000—5000 ч⁻¹.

Второй стадией очистки природных газов от серы является адсорбция примесей неорганических сернистых соединений, в первую очередь сероводорода, на твердых поглотителях. Процесс хемосорбции сернистых примесей протекает на сорбентах, содержащих оксид цинка, где основные реакции протекают по следующей схеме:



Термодинамические данные изменения констант равновесия реакций (3), (4), (5) в температурном интервале 470—870 К показывают (табл. 24), что взаимодействие сернистых соединений с оксидом цинка

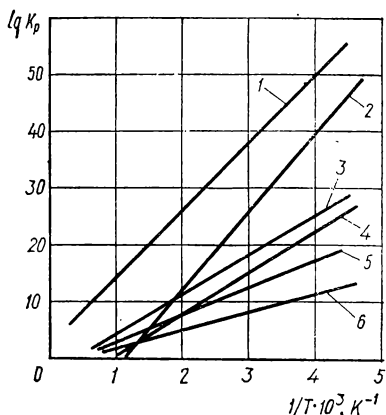


Рис. V.4. Зависимость констант равновесия основных реакций гидрирования сероорганических соединений от температуры:

1 — диметилдисульфид; 2 — тиофен; 3 — диэтилсульфид; 4 — тетрагидро-тиофен; 5 — метилмеркаптан; 6 — фенилмеркаптан.

Таблица 24. Константы равновесия реакций поглощения соединений неорганической серы оксидом цинка

Константы равновесия	Температура, К				
	470	570	670	770	870
K_p (3)	$1,09 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^2$
K_p (4)	$9,9 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
K_p (5)	$6,0 \cdot 10^{19}$	$1,10 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{10}$

практически необратимо, а поэтому существует возможность полной очистки газа от этих примесей. Образующийся сульфид цинка, как и оксид, в восстановительной среде стабилен, при температурах до 1070 К термическая диссоциация и восстановление их не наблюдается. Оксиды углерода не взаимодействуют с оксидными соединениями цинка, однако процесс поглощения серы при наличии паров воды замедляется.

Широкое промышленное применение имеют два типа серопоглотителей на основе оксида цинка: ГИАП-10, содержащий только оксид цинка; ГИАП-10-2, в состав которого, кроме оксида цинка, входит до 10 % (мас.) оксида меди (II). Введение в сорбент соединений меди позволило снизить температуру процесса очистки от 670 до 470—550 К. При этом объемная скорость газа для полной очистки сохраняется равной $\sim 1000 \text{ ч}^{-1}$ и сероемкость — не менее 15 % (мас.) общей массы сорбента. Для более полного использования поглотителя очистку проводят в двух последовательно работающих аппаратах.

Все большее практическое применение находят адсорбционные способы очистки с использованием цеолитов. Метод адсорбции примесей на синтетических цеолитах основан на обратимой сорбции сернистых соединений из газа с последующей регенерацией поглотителей пропусканьем пара, воздуха, очищенного газа или иных агентов при повышенной температуре (420—620 К).

Высокая эффективность очистки газа от сероорганических соединений достигается при использовании жидкого абсорбента N-метилпирролидона под давлением 0,7—7 МПа и при температуре 300—310 К. Отработанный абсорбент регенерируют, снижая давление до 0,1—0,3 МПа и обрабатывая паром при температуре 380—420 К.

Очистка технологических газов от кислородсодержащих соединений

Технологические газы после риформинга природных газов и паровой конверсии оксида углерода (II) в дальнейшем используют для синтеза аммиака и спиртов. Кислородсодержащие примеси (H_2O , CO_2 , CO и O_2) в синтез-газе отравляюще действуют на катализаторы синтеза аммиака, снижая их производительность. Допустимое содержание различных кислородсодержащих примесей в азотоводородной смеси, которая направляется на синтез аммиака, не должно превышать 0,002 % (об.), хотя количество отдельных компонентов может коле-

Таблица 25. Классификация промышленных способов очистки технологических газов от кислородсодержащих примесей

Очистка от CO ₂			Очистка от CO		
Способ	Получаемые продукты после очистки	Очищаемый газ	Способ	Получаемые продукты после очистки	Очищаемый газ
Абсорбционные методы					
Поглощение растворами аминспиртов	CO ₂	Конвертированный под давлением 0,16—2,96 МПа с содержанием CO ₂ до 30 % (об.)	Поглощение медно-аммиачными растворами	CO с примесями других газов	Синтез-газ под давлением 11,85—31,59 МПа с содержанием CO до 6 % (об.)
Поглощение карбонатными растворами	CO ₂	То же	Промывка жидким азотом	CO, N ₂	Синтез-газ под давлением 1,48—1,97 МПа с содержанием CO до 6 % (об.)
Поглощение растворами щелочей	NaHCO ₃ NH ₄ HCO ₃	Синтез-газ под давлением 0,16—2,9 МПа с содержанием CO ₂ не более 0,3 % (об.)	—	—	—
Промывка органическими растворителями	CO ₂	Конвертированный под давлением 1,97—3,95 МПа при температуре 253—233 К с содержанием CO ₂ до 30 % (об.)	—	—	—
Промывка водой	CO ₂	Конвертированный под давлением 1,48—3,16 МПа с любым содержанием CO ₂	—	—	—
Каталитические методы					
Восстановление водородом (метанирование)	CH ₄ H ₂ O	Синтез-газ под давлением 2,76—31,59 МПа с содержанием CO ₂ не более 0,6 % (об.)	Восстановление водородом (метанирование)	CH ₄ H ₂ O	Синтез-газ под давлением 2,76—31,59 МПа с содержанием CO не более 0,5 % (об.)

баться в следующих пределах, % (об.): CO — 0,001—0,002; O₂ — 0,001—0,002; CO₂ — 0,0002—0,0005; H₂O (пар) — 0,0002—0,0005.

Однако технологический газ перед очисткой содержит в своем составе 15—30 % CO₂ и 0,3—4,0 % CO, кислород после паровой конверсии оксида углерода (II) полностью отсутствует, а водяной пар конденсируется при охлаждении.

Таблица 26. Основные физико-химические свойства этаноламинов

Показатель	RNH_2 (МЭА)	R_2NH (ДЭА)	R_3N (ТЭА)
Молекулярная масса	61,08	105,14	149,19
Внешний вид при 293 К	Бесцветная жидкость	Бесцветные кристаллы	Бесцветная вязкая жидкость
Температура кипения, К, при 0,1 МПа	444	544	Разлагается
Температура замерзания, К	283,5	301	294
Температура воспламенения, К	93,3	—	—
Значение рН при 300 К			
чистого	12,5	—	—
водного раствора	12,1	10,4	7,8
Константа диссоциации при 300 К	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$

Классификация наиболее широко применяемых в промышленности способов очистки технологических газов от оксидов углерода представлена в табл. 25.

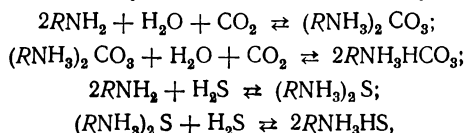
В современной технологии переработки природного газа очистка от оксида углерода (IV) с использованием аминоспиртов занимает первое место в общем числе промышленных способов. Применяемые растворы содержат этанольные аминосоединения — моноэтаноламин (C_2H_5O) NH_2 (МЭА), диэтанолламин $(C_2H_5O)_2 NH$ (ДЭА) и триэтанолламин $(C_2H_5O)_3 N$ (ТЭА).

Основные физико-химические свойства этих поглотителей приведены в табл. 26.

Следует также отметить, что плотности растворов этаноламинов незначительно отличаются от плотности воды. Растворы аминоспиртов имеют отрицательный градиент поверхностного натяжения и практически являются поверхностно-активными веществами. Вязкость растворов зависит от концентрации этаноламинов.

Моноэтаноламин (МЭА) обладает большой основностью и поэтому применяется для очистки газов от кислых примесей.

Выделение оксида углерода (IV) из конвертированного газа сопровождается параллельной более тонкой очисткой от сероводорода, поскольку этаноламины не менее активно с ним взаимодействуют. Эти химические процессы могут быть описаны следующими реакциями:



где R — группа C_2H_5O .

При абсорбции оксида углерода (IV) и сероводорода выделяется почти одинаковое количество теплоты (~ 65 кДж/моль). Подобным образом протекают реакции в случае применения растворов ди- и триэтанолламинов.

Диэтанолламин (ДЭА) в меньшей степени, чем МЭА, поглощает CO_2 (табл. 27), однако его используют при очистке горячими щелочны-

Таблица 27. Растворимость оксида углерода (IV) в растворах этаноламинов

Температура, К	МЭА		ДЭА	
	Парциальное да- вление CO ₂ , ГПа	Поглотительная способность раство- ра, моль CO ₂ /моль амина	Парциальное дав- ление CO ₂ , ГПа	Поглотительная способность раство- ра, моль CO ₂ /моль амина
2 М раствор				
300	981,6212	0,795	980,4215	0,753
	131,4338	0,623	333,1167	0,717
	58,9186	0,589	132,3669	0,633
323	14,1298	0,527	59,0519	0,553
	890,7106	0,698	890,9773	0,680
	244,0723	0,607	322,9859	0,562
	94,5097	0,556	245,0054	0,548
	13,4638	0,489	94,643	0,489
5 М раствор				
300	990,2857	0,657	987,8863	0,661
	339,7817	0,601	338,0488	0,589
	131,5671	0,563	59,7184	0,506
	59,4518	0,539	—	—
823	902,441	0,574	909,6392	0,562
	326,9849	0,527	328,0513	0,491
	95,8095	0,505	95,7094	0,414
	13,8632	0,453	13,8632	0,254

ми растворами, так как парциальное давление ДЭА над растворами на порядок ниже. Благодаря этому технологические потери адсорбента также значительно снижаются.

При определении растворимости CO₂ в смеси аминоспиртов было установлено, что абсорбционная способность смеси является суммой его растворимостей в индивидуальных компонентах смеси. С повышением давления абсорбции наряду с химическим взаимодействием оксида углерода (IV) наблюдается его растворение в воде, а общая поглотительная способность всех этаноламинов выравнивается.

В технологии извлечения оксида углерода (IV) из конвертированного газа применяют 12—20 %-е растворы моноэтаноламина. Парциальное давление оксида углерода (IV) в очищенном газе и температура абсорбции зависят от концентрации раствора МЭА. Современные установки работают под давлением до 2,76 МПа при температуре 308—320 К.

Отработанные растворы аминоспиртов подвергают регенерации при повышении температуры до кипения раствора. Наибольший эффект регенерации достигается при давлении 0,138—0,246 МПа, когда теплота десорбции газов выше теплоты испарения растворителя. При этом происходит более полная регенерация раствора при меньших затратах теплоты (табл. 28).

Экономическую эффективность процесса очистки аминоспиртами получают за счет снижения затрат теплоты при регенерации растворов. В современных установках это достигается путем разделения потока

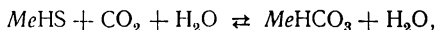
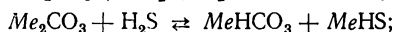
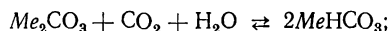
Таблица 28. Зависимость степени регенерации растворов моноэтаноламина от давления

Давление при регенерации, МПа	Температура, К	Содержание СО ₂ в растворе			Количество выделившегося СО ₂ , м ³ /м ³	Концентрация МЭА, % (мас.)
		до регенерации, м ³ /м ³	после регенерации			
			м ³ /м ³	м ³ СО ₂ на 1 % МЭА		
0,014	380	42,6	20,2	0,82	22,4	24,7
0,018	380	38,1	17,2	0,72	20,9	24,0
0,214	400	40,5	7,5	0,29	33,7	23,2
0,228	410	60,2	6,7	0,24	53,0	31,4
0,256	410	62,0	5,2	0,16	56,8	32,3
0,321	420	58,3	3,7	0,11	54,6	33,5

отработанного раствора на два и более самостоятельных потоков, регенерация которых осуществляется при разных температурах. Растворы различной степени регенерации имеют разную поглотительную способность, поэтому и на абсорбцию подаются раздельными потоками. Наиболее активный сорбент направляют в верхнюю часть абсорбера, а регенерированный на 80—85 % (мас.) раствор — в середину. Все это позволяет снизить расход водяного пара в теплообменниках и кипятильниках на 20—30 %.

В процессе моноэтаноламиновой очистки протекают побочные реакции, вызывающие необратимые изменения состава раствора, его полимеризацию и осмоление. Кроме того, этаноламиновые растворы в определенных условиях вызывают коррозионное разрушение цветных металлов и углеродистых сталей. Поэтому для снижения расходов амина и использования более чистого моноэтаноламина часть раствора систематически подвергают перегонке в щелочной среде.

По аналогии с этаноламиновой очисткой поглощение оксида углерода (IV) осуществляют карбонатными растворами. Так же как и с аминспиртами, сероводород взаимодействует с карбонатами щелочных металлов. В общем виде процесс может протекать по следующей схеме:



где *Me* — калий или натрий.

Эффективность процесса абсорбции CO₂ карбонатными растворами зависит от температуры, парциального давления оксида углерода (IV) и водяного пара над раствором, состава и концентрации активирующих добавок, а также от основности раствора. Повышение температуры абсорбции хотя и приводит к уменьшению поглотительной способности раствора, однако увеличивает растворимость карбонатных солей в воде и скорость абсорбции.

В промышленности существуют различные модификации этого процесса, основными отличиями которых являются различные активаторы, температура и концентрация растворов. Наибольшее применение получил метод очистки горячим раствором поташа при давлении 2,56—

Таблица 29. Сравнение процессов очистки растворами МЭА и горячего поташа

Показатель	Очистка МЭА	Очистка горячим раствором K_2CO_3
Давление, МПа	2,74	2,74
Расход газа, тыс. нм ³	205	205
Состав водного раствора абсорбента, % (мас.)	20 % МЭА	25 % K_2CO_3 , 2 % ДЭА, 0,5 % V_2O_5
Количество абсорберов	1	2
Количество регенераторов	1	2
Концентрация CO_2 в очищенном газе, % (об.)	0,002—0,010	0,05—0,10
Расход теплоты, кДж/м ³ CO_2	5320	5440
Количество циркулирующего раствора, м ³ /ч	1100	1750

2,96 МПа и концентрации K_2CO_3 25—30 % (мас.). В качестве активатора добавляют не менее 2 % диэтанолamina, антикоррозионного ингибитора — 0,5 % (мас.) V_2O_5 . Температуру в процессе абсорбции повышают от 360 до 380 К, температуру регенерации в кубовой части поддерживают не ниже 390 К.

Сравнительные характеристики процессов очистки с помощью растворов МЭА и горячего поташа приведены в табл. 29.

После очистки газа растворами моноэтаноламина или поташа конвертированный газ содержит в своем составе 0,03—0,05 % (об.) оксида углерода (IV), что требует проведения более тонкой очистки газов. Кроме того, при абсорбционной очистке от CO_2 почти не удаляется оксид углерода (II), содержание которого в технологических газах может составлять 0,3—4 % (об.).

Для выделения CO из газов, где содержание его более 10 % (об.), наилучшее распространение получил абсорбционный метод очистки с помощью растворов медно-аммиачных солей различных кислот, обладающих способностью образовывать с оксидом углерода (II) комплексные соединения. Практически применяют аммиачные растворы солей одновалентной меди уксусной, муравьиной и угольной кислот.

Поглотительная способность медно-аммиачных растворов зависит от концентрации в них одновалентной меди. Чем выше степень диссоциации применяемой кислоты, тем более стойкое комплексное соединение образует она с медью и аммиаком и тем более высокую концентрацию меди в растворе можно получить. Из перечисленных кислот, применяемых в промышленности, наиболее сильная муравьиная. Однако в процессе регенерации поглотительного раствора при температуре выше 330 К происходит разложение муравьиной кислоты на оксид углерода (II) и воду, в то время как уксусная кислота в этих условиях не разлагается.

Карбонатный медно-аммиачный раствор кристаллизуется уже при 280 К, формиатный — при температуре несколько ниже 273 К, ацетатный — при температуре ниже 260 К. Поэтому температуру регенерированного раствора, подаваемого в скруббер для очистки газа, следует поддерживать в пределах от 270 до 280 К.

Комплексное соединение меди с аммиаком и уксусной кислотой не разлагается при повышенных температурах, как это происходит с

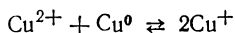
Таблица 30. Характеристика процессов медно-аммиачной очистки газа от оксида углерода (II)

Показатель	Медно-аммиачные растворы		
	Карбонатный	Формиатный	Ацетатный
Состав раствора, г/л			
$Cu_{общ}$	90—100	115—150	145—160
Cu^{2+}	17—12	15—20	18—26
Cu^{+}	73—88	100—130	127—134
NH_3	90—110	123—165	160—175
CO_2	110—122	Не более 125	78—88
$HCOOH$	—	30—60	—
CH_3COOH	—	—	150—160
Расход раствора на 1000 м ³ очищенного газа, м ³			
при 31,59 МПа	4,33	—	1,8—2,5
при 11,85 МПа	—	3,0	2,5—2,8
Степень использования Cu^{+} , %	40,5	41,0	42,5
Содержание в очищенном газе, см ³ /м ³ , не более			
CO	100	45	5
CO ₂	1200	200	40
Нагрузка по газу на скруббер ($D = 800$ мм, $H = 20$ м), м ³ /ч	12 000	16 000	21 000
Температура, К			
регенерированного раствора	300	288—293	278—283
регенерации	Не выше 323	351—353	351—353

карбонатным и формиатным комплексами, в связи с чем регенерацию раствора проводят при более высоких температурах, поэтому и достигается более глубокая степень его регенерации. Это дает возможность снизить удельный расход раствора на очистку газа, соответственно повысить газовую нагрузку на очистные скрубберы, уменьшить содержание CO в очищенном газе, сократить удельные расходы уксусной кислоты, меди, аммиака, электроэнергии, пара и воды.

Данные по очистке газа карбонатными, формиатными и ацетатными медно-аммиачными растворами приведены в табл. 30.

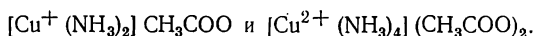
Поглотительной способностью по отношению к оксиду углерода (II) обладают соли одновалентной меди. Соли двухвалентной меди не принимают участия в поглощении CO. Однако концентрация меди (II) в растворе должна составлять не менее 10 % (мас.) содержания меди (I). Это необходимо для предотвращения возможности образования осадка металлической меди, что приводит к забивке аппаратов и трубопроводов. Содержание в растворе ионов меди (II) способствует смещению равновесия реакции



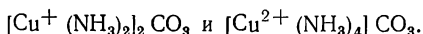
в сторону растворения металлической меди.

Предполагают, что одно- и двухвалентная медь в производственном

ацетатном медно-аммиачном растворе образует следующие комплексы с аммиаком и уксусной кислотой:



Если уксусной кислоты недостаточно для связывания всей содержащейся в растворе меди, образуются следующие комплексы одно- и двухвалентной меди с оксидом углерода (IV):



При избытке CO_2 сверх количества, необходимого для связывания меди, образуется карбонат или гидрокарбонат аммония. Если раствор содержит избыток уксусной кислоты по сравнению с количеством, необходимым для связывания меди, образуется неустойчивое соединение ацетата аммония. При повышении температуры раствора во время регенерации это соединение начинает разлагаться на аммиак и уксусную кислоту, пары которой вызывают сильную коррозию аппаратов для регенерации. Для предотвращения коррозии аппаратуры мольное соотношение меди и уксусной кислоты в растворе необходимо поддерживать равным 0,95.

Уменьшение количества уксусной кислоты приводит к накоплению в растворе карбонатного комплекса меди и, следовательно, к ухудшению состава раствора и его поглотительной способности, что, в свою очередь, влечет за собой понижение степени очистки газа.

Предполагают, что поглощение CO ацетатным медно-аммиачным раствором протекает по реакции



Результаты работ по изучению поглотительной способности ацетатного медно-аммиачного раствора показали, что наиболее существенными факторами, влияющими на растворимость оксида углерода (II), являются: температура, парциальное давление CO в газе, концентрация одновалентной меди и свободного аммиака в растворе. Наличие избыточной уксусной кислоты, не связанной с медно-аммиачными комплексами, практически не оказывает влияния на поглотительную способность раствора, как и замена части ацетатного комплекса на карбонатный.

На практике для увеличения парциального давления оксида углерода (II) и смещения равновесия реакции вправо процесс абсорбции CO проводят при высоком давлении (11,8—31,4 МПа) и низкой температуре (280—293 К).

Реакции поглощения CO и CO_2 медно-аммиачным раствором протекают с выделением теплоты, поэтому происходит нагревание раствора и газа. Так, при очистке газа, содержащего 4,0—4,5 % (об.) CO и 1,6 % (об.) CO_2 , и расходе 2—2,5 м³ раствора на 1000 м³ очищенного газа раствор нагревается примерно на 25—30, а газ — на 8—10 К.

Регенерация отработанного раствора основана на десорбции поглощенных газов из раствора при нагревании до 350—353 К и снижении давления до 0,12—0,15 МПа. При регенерации отработанного раствора оксид углерода (II) выделяется из медно-аммиачного комплекса:

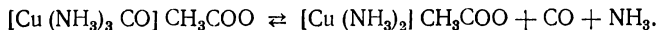


Таблица 31. Значения тепловых эффектов и констант равновесия реакций (6) и (7)

Температура, К	Тепловой эффект реакции, кДж/моль		Константа равновесия реакции	
	(6)	(7)	(6)	(7)
400	170,2	210,8	$2,76 \cdot 10^{12}$	$4,09 \cdot 10^{15}$
500	174,8	214,7	$8,69 \cdot 10^7$	$1,14 \cdot 10^{10}$
600	179,1	218,0	$7,31 \cdot 10^4$	$1,98 \cdot 10^6$
700	182,8	220,6	$1,13 \cdot 10^2$	$3,72 \cdot 10^3$
800	185,9	222,8	7,94	$3,21 \cdot 10^1$
900	188,7	224,5	$3,47 \cdot 10^{-1}$	$7,66 \cdot 10^{-1}$

Оксид углерода (IV) выделяется из раствора в результате разложения карбоната (и гидрокарбоната) аммония

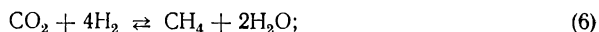


и восстановления избытка двухвалентной меди в одновалентную.

Намечаются пути дальнейшей интенсификации процесса медно-аммиачной очистки газа. Добавление к медно-аммиачному раствору метанола, этанола, этиленгликоля или глицерина способствует увеличению абсорбционной способности раствора. В этом случае понижаются парциальные давления СО и СО₂ над раствором, что позволяет вести процесс очистки под давлением до 3 МПа.

В современных технологических схемах получения синтез-газа медно-аммиачная очистка конвертированного газа от оксида углерода (II) не предусмотрена, поскольку применяется низкотемпературная паровая конверсия СО, после которой содержание оксида углерода (II) снижается до 0,3—0,6 % (об.). В результате суммарное количество кислородсодержащих примесей (СО₂ + СО) не превышает 1,5 % (об.) и их переработка осуществляется каталитическим методом.

Каталитический способ очистки газа от кислородсодержащих соединений основан на процессе гидрирования их с образованием метана, как инертной примеси, и основан на реакциях:



Обе реакции обратимы, однако при протекании в сторону образования конечных продуктов являются экзотермическими, поэтому в соответствии с термодинамикой протекают в определенных пределах температур (табл. 31).

В интервале температур до 673 К реакции можно считать практически необратимыми и протекающими с полной переработкой оксидов углерода. При этом теоретически возможное выделение теплоты после гидрирования 1 % (об.) (СО + СО₂) способно повысить температуру в зоне реакции на 70—80 К.

Изменение равновесного состава газа в процессе гидрирования достигается также за счет увеличения давления, поскольку реакции

протекают с уменьшением числа молей реагирующих и получаемых компонентов.

На кинетику протекания процесса наибольшее влияние, кроме температуры и давления, оказывают катализаторы.

Наиболее эффективны никель-алюминиевые катализирующие системы [30—50 % (мас.) NiO], которые, как и при паровой конверсии метана, должны обладать высокой активной поверхностью, термостойкостью и прочностью. Активное состояние катализаторов гидрирования достигается после активирования в восстановительной среде. Эксплуатационная способность катализирующей системы этого типа состоит в том, что после восстановления катализатор должен работать при температуре 523—673 К, давлении до 29,6 МПа и объемной скорости 6000—20 000 ч⁻¹.

Исследования механизма гидрирования оксидов углерода привели к заключению, что промежуточные соединения на поверхности катализатора могут выполнять роль фенольного комплекса формальдегида. Кинетический анализ гидрирования СО и СО₂ показал, что однозначно описать процесс нельзя, а скорость реакции во многом зависит от состава реакционной среды. Вместе с тем на ход процесса оказывают влияние диффузионные факторы, так как вся переработка оксидов углерода протекает на границе равновесных превращений.

После каталитической очистки синтез-газ отвечает всем технологическим требованиям и может быть использован для синтеза аммиака.

В заключение следует отметить, что в последние годы при производстве водорода и различных синтез-газов, при очистке исходных газовых смесей от примесей и их разделении начинают использовать различные полимерные мембраны, молекулярные сита и т. д., которые значительно упрощают технологические схемы и повышают экономическую эффективность процессов.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И АППАРАТЫ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА

В последние десятилетия производство аммиака в СССР и за рубежом быстро развивается и совершенствуется. С середины 60-х годов началась новая страница в истории производства аммиака: в мировую практику внедряются установки нового типа — большой единичной мощности по энерготехнологической схеме с использованием центробежных компрессоров. В 1965 г. наиболее крупные агрегаты достигали мощности 600 т/сут, в 1970 г. — 1000—1500 т/сут, с 1975 г. разрабатываются агрегаты мощностью 1800—2700 т/сут.

Наиболее экономичным сырьем для производства аммиака являются углеводороды, в значительной степени природный газ.

В настоящее время для производства синтетического аммиака в промышленности применяют следующие агрегаты:

1. Высокопроизводительные установки мощностью 1360 и 600 т/сут с использованием сероочистки природного газа, двухступенчатой каталитической конверсии углеводородов, двухступенчатой конверсии оксида углерода (II), очистки конвертированного газа от оксида угле-

рода (IV) моноэтаноламиновым раствором или горячим раствором поташа, удалением остаточных оксидов углерода каталитическим гидрированием, компрессией и синтезом аммиака.

2. Малопроизводительные установки мощностью 150 и 300 т/сут с использованием парокислородовоздушной конверсии природного газа при низком давлении и парокислородной конверсии природного газа под давлением 2 МПа.

Наиболее широко распространена в промышленности технологическая схема производства аммиака, по которой процесс осуществляется без применения дорогостоящего кислорода. Современное аммиачное производство рассматривается как энерготехнологический комплекс. В технологических схемах для получения 1 т аммиака необходимо расходовать 35,6—37,7 млн. кДж энергии, к. п. д. установки составляет 50 %. Аммиачные установки производительностью 1360 т/сут, широко применяемые в промышленной практике, используют тепловые отходы, эквивалентные паровым установкам мощностью 300—400 т/ч, и имеют в своем составе несколько паровых турбин мощностью от 5 до 40 МВт.

Технологическая схема таких агрегатов характеризуется глубокой рекуперацией теплоты экзотермических стадий процесса. Низкопотенциальная теплота конвертированной парогазовой смеси, отпарного газа разгонки конденсата используется для получения низких температур на различных уровнях, а также для подогрева питательной воды котлов.

Высокопотенциальная теплота технологического газа, дымовых газов трубчатой печи используется для получения пара ($P = 10,2$ МПа, $T = 745$ К), необходимого для паровой турбины турбокомпрессора, сжимающего азотоводородную смесь до давления 32 МПа. Пар ($P = 4,2$ МПа, $T = 644$ К), отбираемый из противодавленческой турбины турбокомпрессора азотоводородной смеси, используется для технологических целей, для паровых турбин, компрессоров природного газа и воздуха, для дымососов и ряда центробежных насосов.

Получение пара давлением 10,2 МПа, необходимого для турбины азотоводородного компрессора в количестве 340 т/ч, осуществляется за счет теплоты парогазовой смеси в котлах-утилизаторах после шахтного конвертора метана и после конвертора среднетемпературной конверсии оксида углерода (II), а также во вспомогательной трубчатой печи. Все котлы с естественной циркуляцией имеют общий паросборник. Питательная вода поступает в паросборник с $T = 570$ К. Для перегрева пара, отбираемого из паросборника, используется теплота дымовых газов трубчатой печи. Кроме котлов высокого давления в состав агрегата входит пусковой котел, который вырабатывает пар с давлением 4,2 МПа и температурой 645 К. Пар пускового котла используется в пусковой период в паровых турбинах насосов питательной воды и дымососов. Для получения низких температур в агрегате используются абсорбционно-холодильные установки (АХУ). Все теплообменные аппараты — подогреватели питательной воды низкого и высокого давления, кипятильники в очистке от CO_2 , испарители в синтезе аммиака, подогреватели и теплообменники газов — имеют не жесткую конструкцию, что облегчает условия их эксплуатации, особенно при пусковых операциях и при нарушениях нормального технологического

режима. Охлаждение газовых и жидкостных потоков производится в холодильниках с воздушным охлаждением.

Новые схемы производства аммиака включают пять каталитических стадий, в которых применяются восемь различных катализаторов. В связи с этим показатели работы агрегатов во многом обусловлены свойствами и качеством катализаторов.

Благодаря применению электронных приборов, систем регулирования и ЭВМ технологический процесс синтеза аммиака полностью автоматизирован. Пуск, эксплуатация и остановка агрегатов осуществляются из центрального диспетчерского пункта. Система автоматики обеспечивает быстрый перевод агрегата в положение безопасности или его полную остановку по заранее заданной программе при аварийных нарушениях технологического процесса.

В ближайшем будущем применение ЭВМ позволит полностью оптимизировать работу всех звеньев агрегата.

Технико-экономические показатели работы высокопроизводительных агрегатов мощностью 1360 т/сут свидетельствуют об их высокой экономической эффективности. Так, расход сырья и энергоресурсов в пересчете на природный газ на 20 % ниже, себестоимость аммиака на 18,4 % ниже, а производительность труда — в 2,14 раза выше, чем на агрегатах мощностью 600 т/сут.

Дальнейший прогресс в производстве аммиака связан прежде всего с совершенствованием энерготехнологических схем, улучшением свойств катализаторов, использованием более высокоинтенсивного тепломассообменного оборудования, новых машин, систем автоматики, а также с увеличением мощности агрегатов. Это должно способствовать экономии топливно-энергетических ресурсов, более низкой металлоемкости, повышению надежности работы и производительности труда. Важнейшим техническим направлением в экономии минерального сырья являются замена природного газа, идущего на энергетические цели агрегата, теплотой высокотемпературных контуров ядерных реакторов и создание интегральных схем производства (аммиак — карбамид, аммиак — метанол).

Технологическая схема получения синтез-газа в агрегате синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут

Природный газ, содержащий до 80 мг/м³ серы, поступает на производство аммиака с давлением 0,5—0,9 МПа и распределяется на два потока: для технологического процесса и для сжигания.

Для гидрирования сероорганических соединений в технологический поток природного газа подается азотоводородная смесь в количестве, обеспечивающем содержание водорода в газовой смеси перед сероочисткой, равной 10 % (об.). При нормальной работе азотоводородная смесь поступает после метанирования, в пусковой период подается со стороны.

Природный газ, смешанный с азотоводородной смесью, поступает на центробежный компрессор 1 (рис. V.5), в котором сжимается до давления 4,1—4,5 МПа. Затем газовая смесь перед поступлением на сероочистку нагревается в огневом подогревателе 2 до температуры 670 К

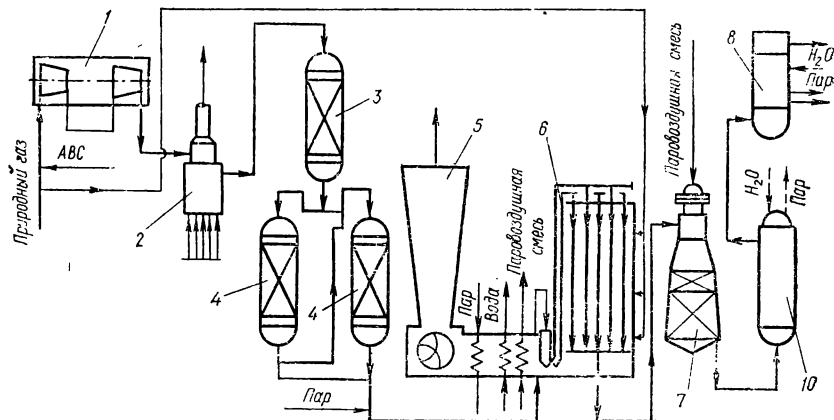


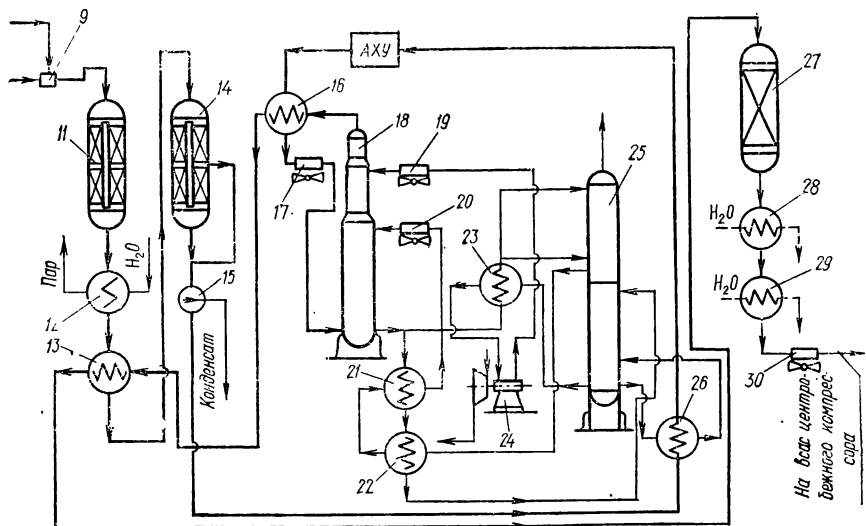
Рис. V.5. Технологическая схема получения синтез-газа в агрегате синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут.

дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа. После огневого подогревателя газовая смесь проходит реактор гидрирования сероорганических соединений 3, который загружен алюмокобальт-молибденовым или алюмоникель-молибденовым 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 640 K и давлением $3,9 \text{ МПа}$ направляется на паровую конверсию метана в трубчатую печь 6. Перед печью газовая смесь смешивается с водяным паром до соотношения пар : природный газ, равного $3,7 : 1$.

После смешения парогазовая смесь с температурой $620\text{—}650 \text{ K}$ направляется в подогреватель, расположенный в конвекционной зоне трубчатой печи, где нагревается за счет теплоты дымовых газов до температуры $780\text{—}810 \text{ K}$. Нагретая парогазовая смесь направляется в реакционные трубы печи паровой конверсии метана 6.

В реакционных трубах на никелевом катализаторе под давлением $3,6 \text{ МПа}$, при температуре на выходе 1100 K и объемной скорости 1750 ч^{-1} осуществляется эндотермический процесс паровой конверсии метана и других углеводородов с получением водорода, оксидов углерода (II) и (IV) в соотношении, близком к равновесному, при температуре 1000 K . Содержание остаточного метана в конвертированном газе на выходе из труб печи паровой конверсии близко к равновесному и составляет $9,2\text{—}10 \%$ (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 рядами реакционных труб. Тепловое напряжение,



отнесенное к внутренней поверхности реакционных труб, составляет $350 \cdot 10^3 \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч)}$. Расчетная температура стенки труб составляет 1200 К. 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. Дымовые газы после вспомогательной печи направляются в конвекционную зону печи. Теплота дымовых газов, выходящих из печи при температуре 1310 К, используется:

- для подогрева парогазовой смеси, поступающей в реакционные трубы, до температуры 780—800 К;
- для подогрева паровоздушной смеси, направляемой в конвертор метана II ступени, до температуры 755 К;
- для перегрева пара в двухступенчатом пароперегревателе до 760 К;
- для подогрева деаэрированной воды, поступающей на питание котлов от 375 до 590 К;
- для подогрева природного газа, подаваемого на сжигание в горелках трубчатой печи, до температуры 420 К.

Дымовые газы трубчатой печи после использования их теплоты в БТА с температурой 470—510 К выбрасываются дымососами через дымовую трубу 5 в атмосферу. В новых технологических схемах предусмотрена каталитическая очистка дымовых газов от оксидов азота.

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 755 К, а по кольцевому пространству — парогазовая смесь с температурой 1100 К. Воздух в конвертор подается центробежным компрессором с приводом от конденсационной паровой турбины. Он не должен содержать соединений серы и хлора.

Количество воздуха для процесса подбирают таким образом, чтобы перед отделением синтеза обеспечить соотношение $H_2 : N_2 = 3 : 1$. Перед подачей в конвертор метана в воздух постоянно дозируется пар с давлением 4,1 МПа и температурой 640 К. Соотношение пар : воздух составляет 0,1 : 1.

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, где 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, а затем никелевого катализатора. Процесс конверсии метана осуществляется при температуре на выходе 1270 К и объемной скорости 3500 ч⁻¹.

Остаточное содержание метана в сухом конвертированном газе составляет 0,35—0,55 % (об.).

Конвертированная парогазовая смесь после шахтного конвертора метана охлаждается в котлах-утилизаторах I ступени 10, II ступени 8 и с температурой 650 К направляется через увлажнитель 9 на конверсию оксида углерода (II).

После увлажнителя конвертированная смесь с соотношением пар : газ = 0,57 поступает в конвертор I ступени 11, где на среднетемпературном железохромовом катализаторе при температуре на выходе 723 К, объемной скорости до 2000 ч⁻¹ протекает реакция конверсии оксида углерода (II) с водяным паром. Остаточное содержание оксида углерода (II) после конвертора I ступени составляет 3,7 % (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 603 К.

Затем парогазовая смесь охлаждается до температуры 493 К в подогревателе 13, нагревая при этом очищенный от CO₂ конвертированный газ перед метанированием до 573 К. После подогревателя парогазовая смесь с температурой 493 К и соотношением пар : газ = 0,45 поступает в конвертор CO II ступени 14, где на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000 ч⁻¹ и температуре на выходе 523 К происходит конверсия оксида углерода (II) с водяным паром до содержания CO в конвертированном газе 0,15 — 0,5 % (об.) (на сухой газ).

После конвертора II ступени конвертированный газ направляется через охладитель 15 в кипятильники МЭА-раствора 26. В охладителе газ охлаждается до 450 К, после кипятильников — до 410 К. Затем газовая смесь охлаждается до 380 К в абсорбционно-холодильной установке (АХУ).

Далее конвертированная парогазовая смесь поступает в подогрева-

тель 16 и охлаждается до температуры 358—368 К, нагревая очищенный от CO_2 конвертированный газ.

Окончательное охлаждение конвертированной парогазовой смеси до температуры 313 К происходит в аппаратах воздушного охлаждения 17. После этих аппаратов газ проходит сепаратор-влагоотделитель и направляется на очистку от оксида углерода (IV) моноэтаноламинным раствором. Очистка конвертированного газа от CO_2 осуществляется 20 %-м раствором моноэтаноламина по двухпоточной схеме с регенерацией раствора в регенераторе-рекуператоре.

Конвертированный газ под давлением 2,8 МПа и с температурой 313 К подается в абсорбер 18, орошаемый 20 %-м раствором МЭА с температурой 310 К. Абсорбция CO_2 происходит на насадке из ситчатых тарелок с высокими барботажными слоями жидкости. В соответствии с двухпоточной схемой абсорбер разделен на верхнюю и нижнюю секции.

Конвертированный газ, содержащий 18 % CO_2 , проходит вначале нижнюю секцию абсорбера, затем верхнюю и очищается до остаточного содержания 0,01—0,03 % (об.) CO_2 . В верхней части абсорбера очищенный от CO_2 конвертированный газ проходит колпачковые тарелки, орошаемые флегмой, и сепарирующее устройство для уменьшения уноса моноэтаноламина с газом. Очищенный от CO_2 конвертированный газ направляется на метанирование.

Верхняя секция абсорбера 18 орошается тонкорегенерированным раствором второго потока. Здесь раствор насыщается оксидом углерода (IV) (от 0,1 до 0,45 моль CO_2 /моль амина) и поступает в нижнюю секцию, где смешивается с груборегенерированным раствором, идущим из регенератора первым потоком.

Насыщенный раствор выходит из нижней секции абсорбера с содержанием $\text{CO}_2 \sim 0,65$ моль/моль амина и температурой 350 К и, разделившись на три потока, поступает в регенератор 25. Первый поток, составляющий около 10 % общего количества, направляется непосредственно на верх регенератора. Второй поток, составляющий 45 % общего количества раствора, пройдя теплообменники 23, нагревается до 370 К за счет теплоты тонкорегенерированного раствора и поступает на 20-ю тарелку регенератора.

Третий поток, составляющий также ~ 45 %, пройдя теплообменники 21 и испаритель 22, нагревается до 386 К за счет теплоты груборегенерированного раствора и поступает в регенератор на 15-ю тарелку.

Регенератор, подобно абсорберу, также разделен на две секции. В верхней секции регенератора (тарелки 11—22) происходит десорбция насыщенного МЭА-раствора до содержания 0,3—0,35 моль CO_2 /моль амина за счет теплоты парогазовой смеси, поступающей из нижней секции регенератора. Затем раствор делится на два приблизительно равных потока. Первый поток — груборегенерированный — выходит из регенератора и поступает в межтрубное пространство испарителя 22 и теплообменников 21, где отдает свою теплоту насыщенному раствору, охлаждаясь от 393 до 338 К. Дальнейшее охлаждение регенерированного раствора первого потока до 320 К происходит в воздушном холодильнике 20. Затем груборегенерированный раствор поступает на орошение нижней части абсорбера.

Второй поток через переливные устройства внутри регенератора поступает для более глубокой регенерации в нижнюю секцию (тарелки 1—10), где из него десорбируется CO_2 до остаточного содержания 0,1 моль CO_2 /моль амина. Окончательная десорбция CO_2 из МЭА-раствора происходит при кипячении в выносных холодильниках 12.

Из нижней секции регенератора тонкорегенерированный раствор направляется в межтрубное пространство теплообменника 23, охлаждается от 398 до 343 К, далее насосом 24 прокачивается через воздушный холодильник 19 и поступает на орошение верхней секции абсорбера.

С целью очистки рабочего МЭА-раствора от продуктов разложения, окисления и осмоления моноэтаноламина и неорганических примесей, вызывающих коррозию аппаратуры, предусмотрена разгонка части циркулирующего раствора в специальном аппарате — смолоотделителе.

После моноэтаноламиновой очистки конвертированный газ подогревается, проходя последовательно два теплообменника-подогревателя, расположенные в отделении конверсии CO . В первом подогревателе 16 газ нагревается от 313 до 370 К теплотой парогазовой смеси после АХУ, во втором 18 — до 573 К — парогазовой смесью после конверсии CO I ступени, затем поступает в метанатор 27.

В метанаторе газ проходит слой никель-алюминиевого катализатора (объемная скорость 4000 ч^{-1}), где в результате гидрирования происходит тонкая очистка азотоводородной смеси до содержания в ней не выше 0,002 % (об.) оксида углерода (II) и 0,0005 % (об.) оксида углерода (IV).

Из метанатора очищенная азотоводородная смесь с температурой 623 К поступает последовательно в межтрубное пространство подогревателей воды высокого и низкого давления 28 и 29, где охлаждается соответственно до 400 и 343 К. Окончательное охлаждение азотоводородной смеси до 313 К и конденсация водяных паров, образовавшихся

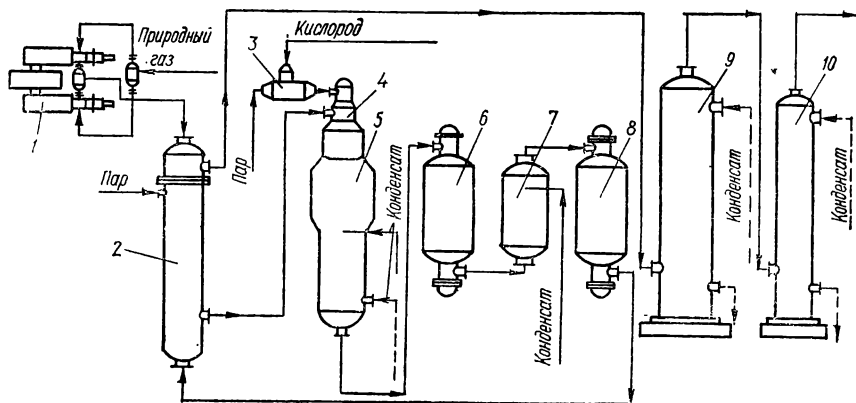


Рис. V.6. Технологическая схема парокислородной конверсии природного газа под давлением 2 МПа.

в результате гидрирования оксидов углерода, происходит в воздушном холодильнике 30.

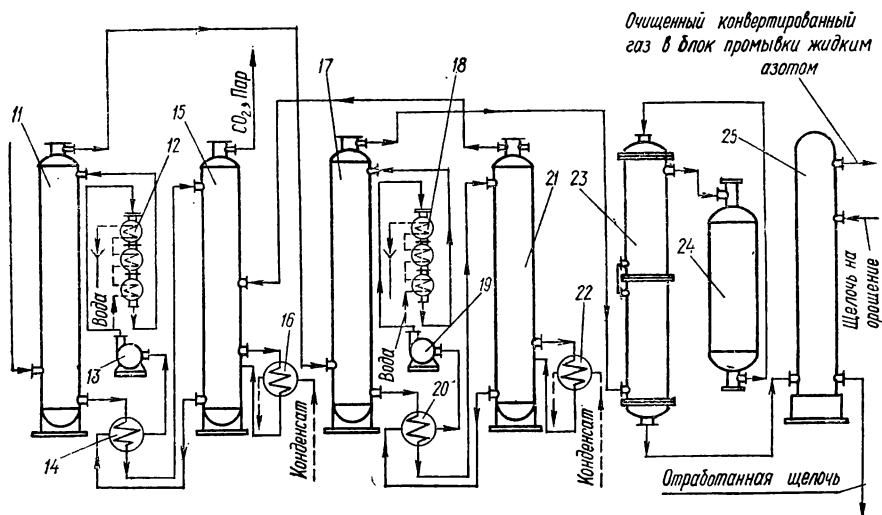
После отделения газового конденсата во влагоотделителе газ направляется на центробежный компрессор для сжатия азотоводородной смеси.

Технологическая схема парокислородной конверсии природного газа под давлением 2 МПа

Природный газ, содержащий не более 10 мг/нм^3 серы, с давлением 1,2 МПа из газораспределительной станции поступает на всас поршневого одноступенчатого компрессора 1 (рис. V.6), после которого с температурой до 320 К и давлением 2,4 МПа направляется в коллектор природного газа и распределяется по отдельным агрегатам.

Из коллектора природный газ с давлением 2,03—2,13 МПа поступает в межтрубное пространство теплообменника природного газа 2, где смешивается с водяным паром ($T = 523 \text{ К}$) до соотношения пар : газ = (2...2,3) : 1 и нагревается до 673 К конвертированным газом, поступающим из конвертора СО II ступени 8. После теплообменника парогазовая смесь направляется в трубчатый смеситель 4, где смешивается с парокислородной смесью. Кислород из цеха разделения воздуха, пройдя запорную, регулирующую арматуру, с давлением до 2,13 МПа и температурой до 385 К поступает в парокислородный смеситель 3, куда дозируется перегретый пар с температурой 570—720 К до соотношения пар : кислород = (1...1,5) : 1. Парокислородная смесь с температурой 520—623 К подается на смешение с природным газом в смеситель 3.

Из смесителя парогазокислородная смесь [соотношение кислород : природный газ = 0,657 : 1; пар : газ = (2,7...3) : 1] с температурой



623 — 673 К проходит смесительный канал и входит сверху в конвертор метана 5, направляясь непосредственно на катализатор.

В конверторе метана на никелевом катализаторе сначала протекают главным образом экзотермические реакции взаимодействия метана с кислородом, в результате чего температура в контактной зоне повышается до 1280 К. Затем идут эндотермические реакции взаимодействия метана с водяным паром и CO_2 , благодаря чему температура газовой смеси, выходящей из конвертора, снижается до 1123—1173 К.

После конвертора метана конвертированный газ с содержанием CH_4 не более 0,5 % (об.) поступает в увлажнитель, конструктивно совмещенный с конвертором метана, в котором за счет испарения впрыскиваемого конденсата охлаждается до температуры 633—693 К и насыщается водяными парами до соотношения (0,65...0,75) : 1.

Увлажненный конвертированный газ направляется на конверсию оксида углерода (II). Во избежание повышения температуры парогазовой смеси, поступающей в конвертор CO, предусмотрена аварийная автоматическая подача насыщенного пара в увлажнитель конвертора метана. При температуре свыше 723 К происходит автоматическая остановка агрегата путем срабатывания блокировки. »

Конверсию оксида углерода (II) проводят в две ступени, что дает возможность использовать большие скорости реакции при высоких температурах в начальной стадии и большую степень превращения CO при более низких температурах в конечной стадии процесса. »

Между ступенями находится испаритель 7, на насадку которого с помощью форсунок впрыскивается конденсат. Количеством конденсата регулируется температура на выходе из конвертора CO II ступени.

В конверторах CO I и II ступени (6 и 8) на железохромовом катализаторе при температуре до 773 К осуществляется конверсия CO с водяным паром до содержания в конвертированном газе 3,8—4,0 % CO. После конвертора CO II ступени 8 конвертированный газ (CO не более 2,5 %, CO_2 — 25 %) с температурой до 713 К направляется в теплообменник природного газа 2, где охлаждается до 593 К, и поступает в нижнюю часть скруббера-охладителя I ступени 9. В скруббере 9 газ охлаждается циркулирующим конденсатом до температуры 413 К с одновременной конденсацией большей части водяного пара.

Циркулирующий конденсат нагревается в скруббере до 448 К, затем подается насосом на кипятильники регенераторов МЭА-раствора 16, 22, где охлаждается до 408 К, и возвращается в верхнюю часть скруббера I ступени. Образующийся в скруббере газовый конденсат выводится из цикла, причем количество выводимого конденсата зависит от уровня в скруббере, который поддерживается автоматически. Часть выводимого из скруббера I ступени конденсата подается на впрыск в увлажнитель конвертора метана 5 и в испаритель конвертора CO 7.

Охлаждение газа до температуры 313 К производится циркулирующим конденсатом в скруббере-охладителе II ступени 10, здесь же происходит почти полная конденсация водяного пара.

Конвертированный газ после скруббера II ступени с содержанием CO_2 до 25 % (об.) и CO до 3 % (об.) направляется на очистку от оксида

углерода (IV), которая производится 20- и 12%-ми растворами моноэтаноламина.

После конверсии оксида углерода (II) конвертированный газ с температурой до 313 К поступает в первую ступень абсорбции — абсорбер 11 — снизу вверх, орошаемый 20 %-м раствором МЭА. Пройдя абсорбер 11, конвертированный газ, содержащий до 4 % (об.) CO_2 , поступает в абсорбер II ступени 17, который также проходит снизу вверх, встречаясь противотоком с орошающим 12%-м раствором моноэтаноламина.

После II ступени очистки конвертированный газ с содержанием CO_2 не более $40 \text{ см}^3/\text{м}^3$ направляется на каталитическую очистку от оксидов азота и щелочную доочистку.

Абсорбция CO_2 происходит на насадке из ситчатых тарелок.

Насыщенные оксидом углерода (IV) растворы моноэтаноламина регенерируют в регенераторах.

Раствор из нижней части абсорбера I ступени 11 с содержанием CO_2 до 75 г/л и температурой до 328 К поступает в трубное пространство теплообменника 14, где подогревается до 375 К регенерированным раствором, проходящим противотоком по межтрубному пространству. После теплообменника раствор направляется в регенератор 15, где, продвигаясь вниз по насадке из ситчатых тарелок, подогревается встречным потоком паров, благодаря чему происходит выделение из раствора поглощенного оксида углерода (IV). Окончательная десорбция CO_2 из раствора происходит при кипячении его в выносных кипятильниках 16 за счет теплоты циркуляционного конденсата, поступающего из скруббера-охладителя I ступени 9 с температурой 448 К. Дополнительно раствор подогревается горячей парогазовой смесью, поступающей из регенератора II ступени 21 непосредственно в регенераторы I ступени 15.

Регенерированный раствор при температуре до 393 К и остаточном содержании CO_2 до 25 г/л проходит теплообменник 14, где охлаждается до 343 К, отдавая теплоту вновь поступающему на регенерацию раствору. После охлаждения раствор насосом 13 через водяной холодильник 12 вновь подается на орошение абсорбера I ступени 11.

Схема регенерации раствора МЭА после абсорбера II ступени 17 аналогична. Теплоту, необходимую для регенерации раствора, также передает горячий конденсат, поступающий из отделения конверсии цикла скруббера-охладителя I ступени в кипятильники 22.

Раствор МЭА, насыщенный CO_2 до 35 г/л, из нижней части абсорбера II ступени 17 с температурой до 323 К проходит по трубкам теплообменника 20, где подогревается до 383 К за счет теплообмена с регенерированным раствором.

После регенератора 21 раствор с температурой до 403 К и остаточным содержанием CO_2 до 6 г/л проходит по межтрубному пространству теплообменника 20, охлаждается до 333 К и насосом 19 через холодильник 18 с температурой не выше 308 К подается на орошение абсорбера II ступени 17.

Выходящие из регенератора II ступени газы десорбции [пары H_2O — 85 % (об.), CO_2 — 15 % (об.)] с температурой до 398 К поступают в регенератор I ступени.

Из регенератора I ступени газы десорбции [до 45 % (об.) CO_2] с температурой до 379 К поступают в скруббер-охладитель, орошаемый циркулирующим конденсатом, где при охлаждении до 313 К происходит конденсация водяных паров. Оксид углерода (IV) [98,5—99,5 % (об.) CO_2] направляется к потребителю.

В схемах производства аммиака из природного газа с промывкой газа от оксида углерода (II) жидким азотом в целях обеспечения безопасных условий работы применяют тонкую очистку от оксида азота (II) и ацетилена.

Агрегат каталитической очистки конвертированного газа от оксида азота (II) и ацетилена располагают в общей схеме получения конвертированного газа между установкой очистки от CO_2 с блоками промывки жидким азотом от CO.

После моноэтаноламиновой очистки от CO_2 конвертированный газ с содержанием оксида азота до $0,5 \text{ см}^3/\text{м}^3$ поступает в межтрубное пространство теплообменника 23, где подогревается за счет теплоты газа, выходящего из аппарата очистки 24, а затем направляется в аппарат очистки. Очищаемый газ поступает сверху и проходит по центральной трубе аппарата, в которой расположен подогреватель. Здесь газ дополнительно нагревается до температуры реакции, затем направляется по кольцевому зазору в верхнюю часть аппарата и проходит сверху вниз через палладиево-рутениевый катализатор, на котором при температуре до 493 К происходит восстановление NO. Очищенный газ, выходящий снизу, содержит до $0,01 \text{ см}^3/\text{м}^3$ NO. Одновременно в результате побочных реакций в конвертированном газе увеличивается содержание CO_2 до $2000 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Для удаления CO_2 газ после теплообменника 23 при температуре до 323 К направляется в скруббер 25, орошаемый раствором NaOH с концентрацией до 90 г/л. Очищенный газ с содержанием CO_2 не более $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ подается в блоки промывки жидким азотом.

Одноступенчатая каталитическая конверсия природного газа парокислородовоздушной смесью

Технологическая схема совмещенной конверсии метана и оксида углерода (II) показана на рис. V.7.

Природный газ под давлением 0,17 МПа поступает в сатурационную башню 1, насадка которой орошается горячей водой (358 К), в результате чего газ нагревается до 355 К и соответственно этой температуре насыщается парами воды до объемного соотношения пар : газ = 0,4 : 1. При этом вода охлаждается до 333 К; на охлаждение 4000 м^3 газа в час требуется 80 м^3 воды. Соотношение пар : газ в конверторе 4 обычно поддерживается равным 1. Водяной пар добавляют к смеси в теплообменнике 2. Благодаря значительному избытку водяного пара предотвращается протекание вредных побочных реакций крекинга метана с выделением сажи.

В теплообменнике 2 парогазовая смесь нагревается до 773 К конвертированным газом и поступает в смеситель 3, где смешивается с кислородовоздушной смесью, находящейся в коллекторе под давлением 0,17 МПа и содержащей 40—60 % (об.) O_2 . Чтобы исключить возмож-

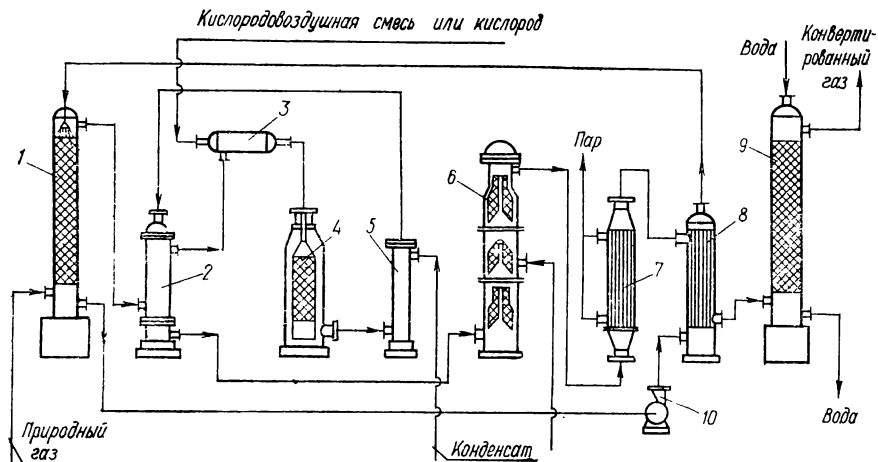


Рис. V.7. Одноступенчатая каталитическая конверсия природного газа парокислородовоздушной смесью.

ность попадания природного газа в коллектор и образования взрывоопасной смеси, на линии кислородовоздушного потока устанавливают обратный гидрозатвор.

Полнота смешения парогазовой и кислородовоздушной смеси в аппарате 3 достигается пересечением их потоков. Скорость потока парогазовой смеси в 2,5 раза превышает скорость потока кислородовоздушной смеси. Из смесителя 3 парогазокислородовоздушная смесь, имеющая температуру 673 К, проходит с большой скоростью смесительный канал и, поступая в конвертор метана 4 сверху, направляется непосредственно на катализатор.

В конверторе 4 на никелевом катализаторе сначала протекают главным образом экзотермические реакции взаимодействия метана с кислородом, в результате чего температура в контактной зоне повышается до 1373 К. Затем протекают эндотермические реакции взаимодействия метана с водяным паром, благодаря чему температура газовой смеси на выходе из конвертора снижается до 1123—1173 К.

Состав конвертированного газа, % (об.): H_2 — 51—54; N_2 — 19—22; CO — 19—22; CO_2 — 7—7,5; CH_4 — до 0,52; Ar — до 0,35.

Из конвертора газ направляется в увлажнитель 5, в котором охлаждается до 913 К вследствие испарения впрыскиваемого конденсата и насыщается водяными парами до соотношения газ : пар = (0,5...0,7) : 1. Увлажненный газ поступает в теплообменник 2, где, нагревая парогазовую смесь, охлаждается до температуры не выше 713 К. Количеством впрыскиваемого конденсата регулируется температура газа, поступающего в конвертор метана.

Из теплообменника 2 конвертированный газ поступает в конвертор CO 6. Перед этим к газу добавляют ретурные газы из отделения регенерации медно-аммиачного раствора и необходимое количество водяного пара. Температура парогазовой смеси на входе в конвертор оксида углерода (II) составляет 673 К.

Таблица 32 Расходные коэффициенты на 1 т NH_3

Расход	Трубчатая конверсия, агрегат 1360 т/сут (АМ-76)	Трубчатая конверсия, агрегат 600 т/сут	Парокислородная конверсия под давлением	Парокислородовоздушная конверсия без давления
Природный газ, м^3	1190	1062,5	950,47	874.4
Электроэнергия, кВт·ч	78	684	1043	1113
Пар, т	—	—	1,836	2,515
Вода оборотная, м^3	139	312,6	303	246
Вода химически очищенная, м^3	5,44	3,83	—	—
Конденсат, т	—	—	0,088	—
Отход пар, т конденсат, т	0,39 3	1,2 —	— —	— 0,77

В конверторе 6 на железохромовом катализаторе при 673—773 К и избыточном давлении 0,350 МПа происходит конверсия оксида углерода (II) водяным паром до содержания в конвертированном газе 3,8 — 4 % (об.) СО. Конверсию оксида углерода (II) проводят в две ступени. Между ступенями конвертора находится испаритель, на насадку которого подается конденсат. Количеством конденсата регулируется температура газа на выходе из конвертора 6.

Из конвертора оксида углерода (II) газ при температуре 713 К поступает в котел-утилизатор 7, где в результате охлаждения газа до 473 К получается насыщенный водяной пар с давлением 0,81 МПа. Из котла-утилизатора газ направляется в теплообменник 8, где подогревает до 358—359 К воду, циркулирующую между сатурационной башней 1 и теплообменником 8. Циркуляция воды производится при помощи насоса 10. Количество воды, испарившейся в сатурационной башне, компенсируется добавлением в цикл умягченной воды. Воду вводят в нижнюю часть сатурационной башни.

В теплообменнике 8 конвертированный газ охлаждается от 473 до 453 К. Окончательное охлаждение до 293—308 К происходит в конденсационной башне 9, орошаемой оборотной водой (200 $\text{м}^3/\text{ч}$). Далее охлажденный конвертированный газ собирается в общий коллектор и через газгольдер направляется в отделение компрессии.

Примерные расходные коэффициенты на 1 т аммиака при использовании различных схем конверсии природного газа приведены в табл. 32.

Большинство компонентов газовых смесей, применяемых в процессе конверсии метана и оксида углерода (II), являются взрывоопасными и токсичными. Анализ данных, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что высокопроизводительные агрегаты аммиака мощностью 1360 т/сут потребляют, по сравнению с другими агрегатами, минимальное количество электроэнергии, меньшее количество оборотной воды и совсем не потребляют водяного пара, однако расходуют больше природного газа и требуют для эксплуатации химически очищенной воды высокого качества.

Агрегаты аммиака мощностью 600 т/сут аналогичны по технологии, однако они работают не по энерготехнологической схеме, без получения пара высоких параметров и требуют наряду с высоким расходом природного газа и высокого расхода электроэнергии. В результате технико-экономические показатели этих агрегатов уступают агрегатам мощностью 1360 т/сут.

Агрегаты парокислородной конверсии под давлением и парокислородовоздушной конверсии природного газа без давления наряду с низкой производительностью характеризуются высокими расходами электроэнергии и водяного пара и значительно уступают по своим технико-экономическим показателям современным высокопроизводительным агрегатам аммиака мощностью 1360 т/сут, работающим по энерготехнологической схеме.

Несмотря на то что расход природного газа в агрегатах мощностью 1360 т/сут больше, чем в других агрегатах (см. табл. 32), суммарный расход сырья и энергии в них составит 89 % (если принять расход сырья на базе парокислородовоздушной конверсии природного газа за 100 %), в то время как на базе парокислородной конверсии природного газа он равен 96 %, а на агрегатах мощностью 600 т/сут — 91 %.

7. ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Новые технические изобретения, большая единичная мощность, высокие требования к надежности работы предопределили решения, принятые по аппаратурному оформлению агрегатов.

Многорядная трубчатая печь. В современных установках производства аммиака, метанола и водорода большой мощности наибольшее распространение получили прямоточные многорядные трубчатые печи с верхним пламенным обогревом. Трубчатая печь (рис. V.8) состоит из двух блоков, объединенных в один агрегат: топочной (радиационной) камеры и блока использования теплоты дымовых газов (камеры конвекции) со встроенной вспомогательной печью 17. К основным преимуществам таких печей относятся их компактность и относительно небольшие тепловые потери. В радиационной камере параллельно установлено двенадцать трубных экранов, каждый из которых объединяет сорок две реакционные трубы. Диаметр реакционной трубы $114 \times \times 21$ мм, высота около 11 м, длина обогреваемой части 9 м, материал — жаропрочная сталь типа 45X25H20C. Трубы каждого ряда вварены в нижний сборник-коллектор с шагом между трубами 230 мм. Коллектор диаметром 142×19 мм изготовлен из никеля, футерован блоками из легкого огнеупорного бетона. Реакционные трубы подве-

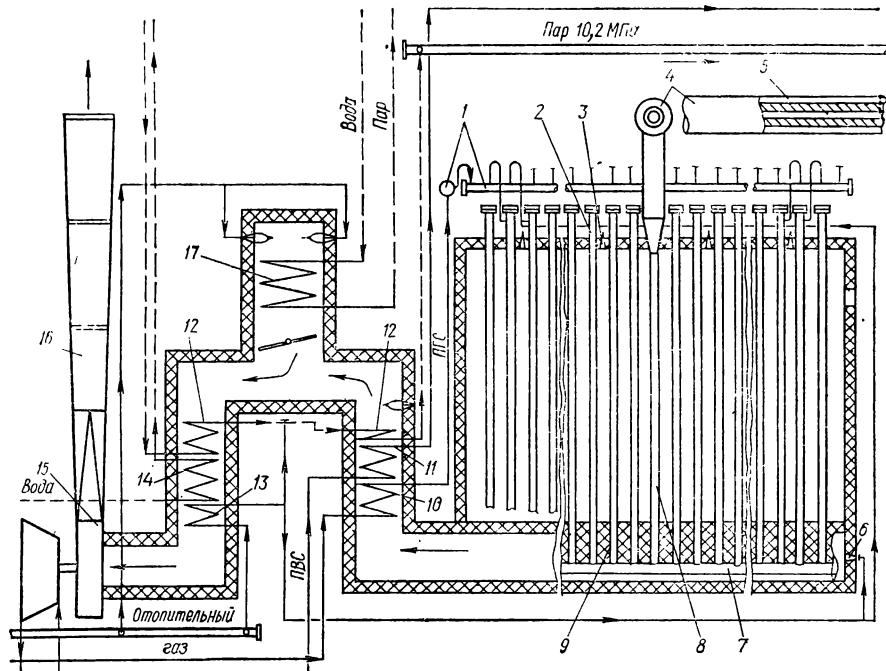


Рис. V.8. Трубочатая печь.

шены к несущим балкам на пружинах; секции труб свободно висят в топочном пространстве. При нагреве печи происходит равномерное удлинение труб всего ряда (секции). Кольцевые зазоры между реакционными трубами и сводом топочной камеры уплотняют огнеупорными сальниковыми устройствами.

Парогазовая смесь (ПГС) из секционных коллекторов 1 равномерно распределяется по газоподводящим трубкам между реакционными трубами 2. В реакционных трубах на никелевом катализаторе протекает паровая конверсия углеводородов. Конвертированный газ из труб попадает в секционные коллекторы 7 и по газоотводящим трубам 8 поступает в общий сборный коллектор 4, футерованный изнутри теплоизоляционным бетоном и помещенный в водяную рубашку 5. Далее конвертированный газ поступает в смеситель шахтного реактора паровоздушной конверсии.

Топочная камера футерована высококачественным легким шамотом. Общая толщина футеровки составляет около 150 мм. Температура наружной металлической обшивки печи не должна превышать 330 К. Огнеупорные блоки свода топочной камеры подвешены на металлических шарнирных крюках. Камера снабжена смотровыми окнами, люками-лазами и облицована сварным кожухом толщиной 5 мм.

Обогрев реакционных труб осуществляется факельными инжекционными горелками 3, установленными в своде камеры между рядами реакционных труб, 12 рядов реакционных труб обогреваются горелками (13 рядов по 20 шт.). Дымовые газы отводятся через газоходы 9,

расположенные между трубными экранами в нижней части топочной камеры, и при температуре 1173—1370 К направляются в конвективную камеру. В торцевой стене каждого газохода установлены дополнительные горелки 6, необходимые для разогрева печи. После вывода печи на нормальный режим работы эти горелки полностью выключают. Дымовые газы после конвективной камеры дымососами 15 при температуре не выше 433—473 К выбрасываются через дымовую трубу 16 в атмосферу.

Контроль за температурным режимом печи и управление всеми технологическими процессами осуществляется с центрального пульта управления агрегата (ЦПУ). Основным недостатком радиационной камеры трубчатой печи этого типа является то, что отключить одну или несколько реакционных труб (при их аварийном состоянии) без остановки всего агрегата невозможно.

В блоке теплоиспользующей аппаратуры печи (БТА) расположены следующие по ходу дымовых газов подогреватели: подогреватель исходной паргазовой смеси 10, подогреватель паровоздушной смеси (ПВС) 11, две ступени пароперегревателя пара (10,8 МПа) 12, экономайзер питательной воды 14, подогреватель отопительного газа 13. Производительность трубчатой печи по природному газу составляет 38—40 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Шахтный реактор паровоздушной конверсии предназначен для проведения практически полной конверсии метана, оставшегося в газе после трубчатой печи, и введения в состав получаемого технологического газа необходимого количества атмосферного азота. Аппарат представляет собой вертикально расположенную металлическую обечайку из малоуглеродистой котельной стали. Верхняя конусная часть аппарата служит основанием приваренного к нему корпуса смесительной камеры. Нижняя часть обечайки заканчивается коническим днищем с двумя боковыми отводами конвертированного газа. Внутри реактор футерован монолитным огнеупорным бетоном толщиной около 300 мм. Опорный свод и насадочные тела, применяемые внутри аппарата, выполнены из корунда высокой чистоты.

Шахтный реактор полностью заключен в водяную рубашку. В блоке парового риформинга природного газа он скомпонован с трубчатой печью, котлами-утилизаторами и паросборником.

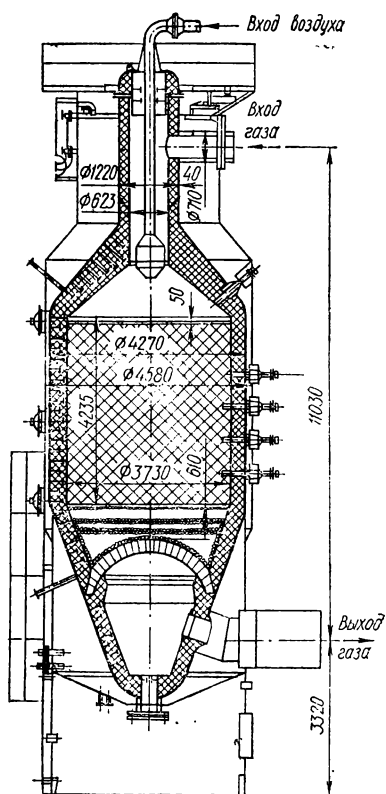


Рис. V.9. Шахтный реактор.

Конвертированный газ при температуре 1080—1100 К поступает из грубчатой печи по футерованному коллектору в смеситель шахтного реактора, туда же компрессором подается технологический воздух. Газ в корпус смесителя вводят тангенциально, воздух — сверху. Температура паровоздушной смеси на входе в реактор составляет 755—773 К. Конструкция аппарата показана на рис. V.9.

При смешении потоков скорость истечения воздуха из сопл распределительного устройства достигает 60 м/с, скорость движения газа в цилиндрической части смесителя — 20 м/с. Тепловое напряжение в свободном объеме шахтного реактора составляет около $117 \cdot 10^6$ кДж/м³. Средняя температура парогазовой смеси над катализатором после связывания кислорода воздуха горючими компонентами конвертированного газа, главным образом водородом, равна 1573 К.

Схема загрузки аппарата: на опорный свод, выполненный из фасонных корундовых изделий, укладывают три слоя корундовых шаров с диаметрами соответственно 70, 50 и 20 мм, затем помещают никелевый кольцевидный или цилиндрический катализатор объемом 32 м³, далее — 6 м³

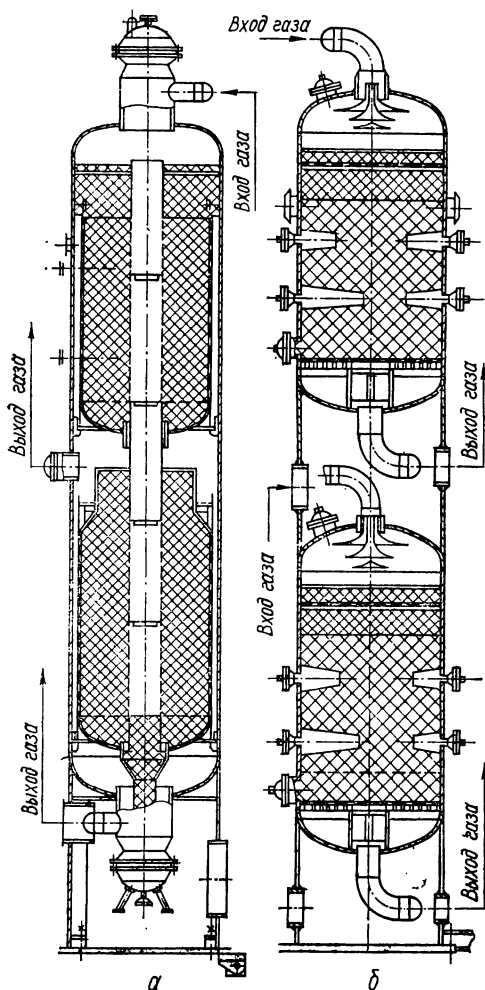


Рис. V.10. Конверторы оксида углерода (II): а — I ступени; б — II ступени.

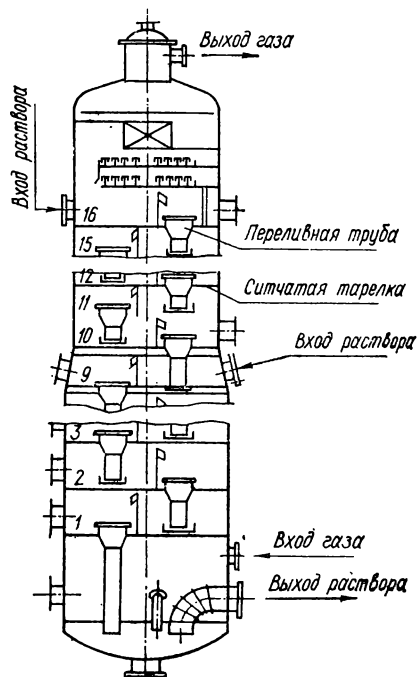


Рис. V.11. Абсорбер МЭА-очистки.

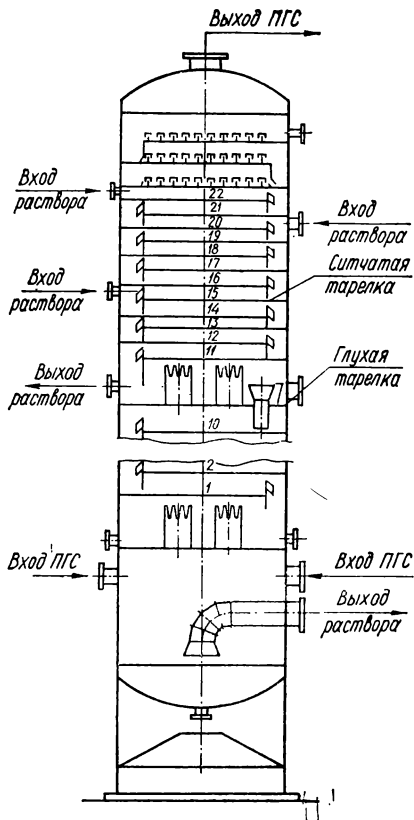


Рис. V.12. Регенератор МЭА-раствора.

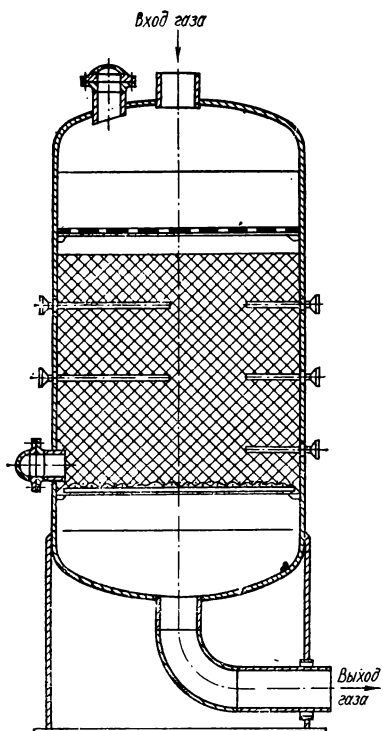


Рис. V.13. Метанатор.⁹

алюмохромового катализатора, на него по периметру аппарата укладывают круговой корундовый кирпич, а затем всю поверхность катализатора закрывают плотно уложенными шестигранными корундовыми плитками, имеющими по 12 или 9 отверстий для прохождения газа. Плитки, уложенные в центре, под распределителем воздуха, отверстий не имеют. Такая конструкция распределительной корундовой решетки над слоем катализатора обеспечивает низкие температурные градиенты в поперечном сечении слоя катализатора и равномерное распределение потоков газа по слою. Общее сопротивление аппарата при проектной нагрузке не должно превышать 0,1 МПа. Температура газа на выходе из реактора не превышает 1250—1300 К.

Конвертор СО I ступени (рис. V.10, а) представляет собой вертикальный сварной аппарат с внутренним диаметром 3,8 м, общей высотой 32 м. Рабочее давление составляет 3,14 МПа, рабочая температура — 670—720 К. Общий объем катализатора 190 м³, рабочий — 136 м³.

Конвертор с радиальным ходом газа имеет более низкое гидравлическое сопротивление (не выше 0,01 МПа), что обеспечивает экономию энергии.

Конвертор СО II ступени (рис. V.10, б) представляет собой вертикальный двухкорпусный аппарат с внутренним диаметром 3,8 м, общей высотой 23,7 м. Конвертор полочный, по одной полке в каждом корпусе. Для защиты катализатора НТК-4 от отравления сернистыми соединениями в верхнюю часть каждого слоя загружается 22,8 м³ отработанного низкотемпературного катализатора. Рабочий объем катализатора равен 91 м³.

Абсорбер МЭА-очистки (рис. V.11) — вертикальный аппарат колонного типа; внутренний диаметр нижней секции 4,2 м, верхней — 3,8 м, общая высота 35,7 м. Внутри абсорбера размещены 16 высокобарботажных ситчатых тарелок. В верхней части аппарата для уменьшения уноса МЭА имеются две колпачковые тарелки и сепарационное устройство. Использование высокобарботажных ситчатых тарелок обеспечивает высокую степень карбонизации раствора на выходе из абсорбера при глубокой очистке газа от СО₂ (не более 30—40 млн⁻¹), а это, в свою очередь, ведет к сокращению расхода теплоты на ведение процесса и уменьшению количества циркулирующего в системе раствора.

Конструкция абсорбера с ситчатыми тарелками дает возможность значительно увеличить удельные нагрузки по сравнению с насадочными абсорберами, что наряду с уменьшением количества циркулирующего раствора позволяет осуществить стадию очистки газа от СО₂ в одной технологической ветви.

Регенератор МЭА-раствора (рис. V.12) — вертикальный аппарат колонного типа; внутренний диаметр равен 4,2 м, общая высота — 41,6 м.

Внутри регенератора размещены 22 ситчатые и 3 колпачковые тарелки. Высота переливных перегородок ситчатых тарелок составляет 220 мм, что позволяет значительно увеличить нагрузки на регенератор и повысить эффективность его работы.

Метанатор (рис. V.13) — вертикальный аппарат полочного типа; внутренний диаметр равен 3,8 м, общая высота — 10 м. Внутри аппарата на колосниковой решетке в один слой размещен никелевый катализатор (40,5 м³). Для равномерного распределения газа по сечению аппарата над слоем катализатора установлена распределительная решетка. Рабочее давление составляет 2,6 МПа, температура — 623 К.

8. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Современные высокопроизводительные агрегаты синтеза аммиака являются сложным энерготехнологическим комплексом и представляют собой цепочку последовательно соединенных аппаратов и машин большой производительности, в которых происходит поэтапная переработка природного газа и воздуха в аммиак.

Централизованный оперативный контроль и оптимальное управление процессами, проводимыми в агрегатах, осуществляет автоматизированная система контроля и управления, которая обеспечивает выполнение следующих основных функций:

— централизованный контроль параметров процесса на цифровых, записывающих и аналоговых приборах;

— предупредительную и аварийную сигнализацию об отклонении параметров технологического процесса от допустимых значений;

— дистанционное управление регулирующей и запорной арматурой;

— дистанционную аварийную и плановую остановку агрегата, дистанционный пуск, аварийно-предупредительную сигнализацию, автоматическое регулирование параметров процесса, расчет оптимальных режимов работы и выдачу управляющих воздействий на задатчики регуляторов;

— автоматический перевод агрегатов в безопасное положение при аварийных нарушениях технологического режима и т. д.

Автоматизированная система строится по блочному принципу и по своей структуре состоит из пяти подсистем: локального автоматического регулирования, избирательного управления, защитной блокировки, информационной и вычислительной. Для обеспечения высокой функциональной надежности предусмотрена максимально возможная автономность действия отдельных подсистем.

Подсистема локального автоматического регулирования обеспечивает стабилизацию основных технологических параметров процесса и своевременное снятие возмущений, возникающих в производстве.

Подсистема избирательного управления предназначена для осуществления пуска и остановки агрегата аммиака.

Подсистема защитных блокировок служит для предотвращения аварий, возможных в результате отказов в работе машин, аппаратуры, ошибочных действий обслуживающего персонала. Подсистема защитных блокировок работает независимо от других подсистем.

Информационная система предназначена для предоставления обслуживающему персоналу обработанной информации о технологическом процессе и выдачи сигналов об отклонении параметров на мнемосхему.

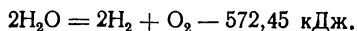
Вычислительная подсистема обеспечивает математическую и логическую обработку информации в соответствии с заложенными программами.

Управление работой всего агрегата аммиака осуществляется с центрального диспетчерского пункта.

Глава VI. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ

Электролитический метод производства водорода и кислорода основан на реакции



Мировое производство водорода составляет около $30 \cdot 10^6$ т/год, 55 % которого идет на получение синтетического аммиака. Количество водорода, получаемого электролитическим методом, составит около 3 % мирового производства.

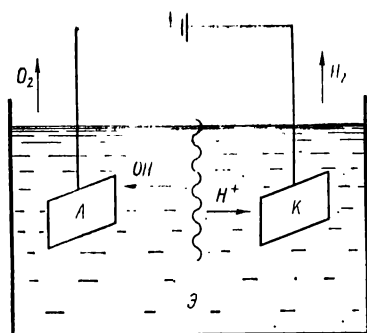
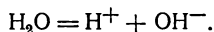


Рис. VI.1. Схема движения ионов в электролитической ванне:

А — анод; К — катод; Э — электролит.

Вода, хотя и в незначительной степени, диссоциирует на ионы:



При пропускании через электролит постоянного электрического тока происходит перемещение ионов к полюсам. Отрицательно заряженные ионы OH^- движутся к положительному полюсу (аноду), положительно заряженные ионы H^+ — к отрицательному полюсу (катоду).

Схема движения ионов в электролитической ванне представлена на рис. VI.1. В результате разряда ионов в начальной стадии электролиза воды на полюсах тока образуются атомарные водород и кислород. На катоде выделяется водород, на аноде — кислород.

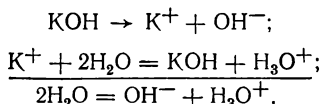
Степень диссоциации чистой воды очень мала. Константа диссоциации чистой воды K

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_1[\text{H}_2\text{O}] = K$$

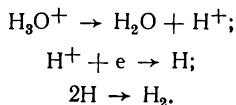
при 290 К равна $0,56 \cdot 10^{-14}$, при 300 К — $1,1 \cdot 10^{-14}$.

Вследствие малой степени диссоциации воды ее удельная электропроводимость также мала и при 290 К равна $0,04 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому электролиз воды проводят в присутствии электролитов, обладающих высокой степенью диссоциации, — серной кислоты или щелочей. В промышленных условиях для этой цели применяется в основном едкое кали.

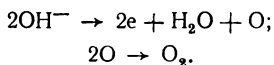
Согласно современным воззрениям, в щелочном растворе под действием электрического тока происходит диссоциация молекул воды и образование гидроксид-ионов OH^- и ионов гидроксония H_3O^+ ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$):



Далее на катоде происходит дегидратация ионов гидроксония с выделением ионов H^+ , их разряд и образование водорода:



На аноде разряжаются гидроксид-ионы и выделяется кислород,



В процессе электролиза воды щелочь является только переносчиком ионов и может служить им длительное время, а взамен разложившейся воды непрерывно вводят свежую дистиллированную воду.

Характерной особенностью процесса электролиза воды является преимущественное разложение H_2O ($M \approx 18$), тогда как тяжелая вода D_2O ($M \approx 20$) накапливается в растворе. Несмотря на то, что в обычной воде содержится всего 0,02 % D_2O , вследствие преобладания разложения H_2O содержание тяжелой воды в электролите по условиям равновесия можно повысить до 0,12 %. Поэтому при электролизе воды наряду с основными продуктами — водородом и кислородом — можно получить в качестве побочного продукта обогащенный D_2O — электролит, из которого методом ректификации (температура кипения D_2O равна 104,42 °C) выделяют тяжелую воду в чистом виде.

Количество водорода и кислорода, получаемых при электролизе воды, определяется количеством пропускаемого через электролит тока. По закону Фарадея, для разложения 1 г-экв вещества необходимо затратить 96500 Кл (А · с) электричества. Следовательно, для разложения 1 моль воды требуется 193000 А · с, или

$$\frac{193\,000}{60 \cdot 60} = 53,6 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Количество водорода, получаемого при затрате 1 А · ч, составляет

$$\frac{22\,400}{53,6} = 418 \text{ см}^3.$$

Количество получаемого при этом кислорода равно

$$\frac{11\,200}{53,6} = 209 \text{ см}^3$$

(объемы газов приведены к нормальным условиям).

Производительность электролитической ванны определяется произведением силы тока и времени пропускания тока через электролит.

Производительность электролитической ванны по водороду определяется уравнением

$$W = 418It,$$

где W — количество получаемого водорода (объем приведен к нормальным условиям), см^3 ; I — сила тока, А; t — продолжительность электролиза, ч.

Для получения 1 м^3 водорода (10^6 см^3) и 0,5 м^3 кислорода теоретически необходимо затратить электроэнергию

$$It = \frac{10^6}{418} = 2390 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

Для осуществления процесса электролиза необходимо создать определенное напряжение (теоретический потенциал разложения электролита).

Теоретическое напряжение для электролиза воды будет равно электродвижущей силе обратимо работающего (с образованием воды) гальванического элемента, в анодном пространстве которого находится кислород, в катодном — водород. Взаимодействие H_2 и O_2 с образованием воды сопровождается соответствующим выделением электрической энергии, которая передается губчатой платине (катоде) и активированному углю (аноду). Возникающая при этом электродвижущая сила равна 1,23 В (термодинамическое напряжение разложения воды).

Таблица 33. Перенапряжение электродов в 1 н. водном растворе КОН при комнатной температуре и одинаковой плотности тока

Металл	Перенапряжение, В		Металл	Перенапряжение, В	
	анода (для O_2)	катода (для H_2)		анода (для O_2)	катода (для H_2)
Гладкая платина	0,43	0,01	Кобальт	0,12	0,067
Губчатая платина	0,23	0,005	Гладкий никель	0,12	0,14
Железо	0,23	0,08	Губчатый никель	0,04	—

Теоретическое напряжение U (э. д. с.) можно определить по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$U = \frac{Q}{n \cdot 96\,500} + \frac{dU}{dT} T,$$

где Q — тепловой эффект реакции ($572450 : 2 = 286225$ Дж/моль воды); 96 500 — число Фарадея, А · с; n — количество грамм-эквивалентов разлагаемого вещества (для воды $n = 2$); $\frac{dU}{dT}$ — температурный коэффициент э. д. с. (при 290 К равен 0,0008); T — температура электролита, К.

Следовательно, теоретическое напряжение разложения воды при 290 К составляет

$$\frac{286\,225}{2 \cdot 96\,500} - 0,0008 (273 - 17) = 1,25 \text{ В.}$$

Минимальное напряжение, необходимое для электролиза, обычно рассчитывают исходя из теплового эффекта реакции и затраты энергии на ее проведение:

$$Q_p = TtU.$$

На 1 моль при 273 К необходимо затратить 286 225 Дж, или $286\,225/3600 = 79,1$ Вт · ч. Отсюда $U = 79,1/53,6 = 1,48$ В.

Баланс фактического напряжения электролиза воды складывается из теоретического потенциала U , потенциала на электродах U_s , перенапряжения, зависящего от внутреннего сопротивления электролитической ванны U_v , и перенапряжения, связанного с сопротивлением диафрагмы, U_d :

$$U_{\text{общ}} = U + U_s + U_v + U_d.$$

Величина U_s зависит от свойств материала электрода и его поверхности. Данные о зависимости перенапряжения, возникающего в процессе электролиза, от свойств электродных металлов, приведены в табл. 33.

В заводских условиях при электролизе воды с использованием в качестве электролита раствора КОН аноды изготавливают из никеля, катоды — из железа. Согласно данным табл. 33, общее перенапряжение на электродах при этом составляет $0,12 - 0,08 = 0,2$ В.

Рис. VI.2. Зависимость удельной электропроводимости ρ растворов NaOH (1), KOH (2) и H₂SO₄ (3) от их концентраций.

Рис. VI.3. Зависимость электропроводимости растворов KOH от его концентрации и температуры. Значения T , К:

1 — 273; 2 — 293; 3 — 313; 4 — 333; 5 — 353; 6 — 373.

Применение никеля в качестве анода целесообразно еще и потому, что он в меньшей степени, чем другие металлы, подвергается коррозии под действием атомарного кислорода. Никель часто применяют и в качестве катода. Покрытое им железо обладает перенапряжением чистого никеля.

Перенапряжение, возникающее вследствие внутреннего сопротивления электролизера, зависит от свойств и температуры электролита, плотности тока и расстояния между электродами:

$$U_{\text{в}} = \frac{Il}{FR},$$

где I — сила тока, А; l — расстояние между электродами, см; F — площадь сечения электролита, см²; R — коэффициент проводимости электролита, Ом⁻¹ · см⁻¹.

Величина I/F называется плотностью тока и выражается обычно в амперах на квадратный метр площади сечения электролита. С повышением плотности тока возрастает производительность электролизера, но одновременно увеличивается перенапряжение и, следовательно, удельный расход электроэнергии.

Исходя из данных об электропроводимости электролитов, приведенных на рис. VI.2 и VI.3, в качестве электролита обычно применяют едкое кали. Наибольшей электропроводимостью обладает 30%-й раствор KOH; при 290 К его удельная электропроводимость составляет 0,54 Ом⁻¹ · см⁻¹, с повышением температуры на каждый градус она увеличивается примерно на 2 %. Температурный градиент электропроводимости 29,4%-го раствора KOH составляет 0,021. Учитывая это, электролиз воды необходимо вести при повышенных температурах (порядка 350 К, но не более, так как иначе усиливается коррозия электродов, диафрагм, ванны и унос паров воды).

Уменьшение расстояния между электродами позволяет снизить перенапряжение на ванне. Выбор этого расстояния диктуется главным образом типом электролизера и конструктивными соображениями: в существующих электролизерах оно составляет 10—50 мм.

Таблица 34. Перенапряжение водорода в концентрированном растворе КОН на стальном катоде

Плотность тока, A/m^2	Перенапряжение H_2 , В			
	по данным Пфлейдерера		по данным Биллитера	
	при 290 К	при 350 К	при 290 К	при 350 К
100	0,35	0,12	0,24	0,18
500	0,35	0,18	0,34	0,22
1000	0,39	0,22	0,38	0,22
2000	0,45	0,27	0,42	0,29

Таблица 35. Перенапряжение кислорода в 1 н. растворе КОН на аноде из никелированной стали

Плотность тока, A/m^2	Перенапряжение O_2 , В			
	по данным Пфлейдерера		по данным Биллитера	
	при 290 К	при 350 К	при 290 К	при 350 К
100	0,4—0,24	0,25—0,10	0,3	—
500	0,52—0,30	0,39—0,24	0,44	0,28
1000	0,58—0,30	0,49—0,26	0,50	0,34
2000	0,56—0,30	0,56—0,30	0,56	0,39

По данным таблиц 34 и 35 можно рассчитать сумму $U_c + U_a$ для катода и анода.

Применяя в качестве катода железо, в качестве анода — никель, в качестве электролита — 30%-й раствор КОН и проводя процесс электролиза воды при 350 К и плотности тока 250 A/m^2 , получим напряжение тока в электролитической ячейке:

$$U = 1,23 + 0,31 + 0,42 \approx 2В.$$

С учетом перенапряжения U_d , связанного с сопротивлением диафрагмы, общее напряжение в ячейке составит 2,1—2,2 В. Фактически в ваннах различных конструкций напряжение на их клеммах находится в пределах 2,0—2,8 В. С течением времени вследствие постепенного превращения части КОН в K_2CO_3 (электропроводимость 30%-го раствора K_2CO_3 при 290 К равна 0,222 $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$) и накопления в электролите загрязнений (хлоридов) напряжение на ванне повышается.

Большое значение имеет определение оптимального коэффициента полезного действия ванны. Его можно вычислить как отношение теоретически необходимого расхода электроэнергии к его фактическому расходу. Выбор оптимального к. п. д. ванны определяется стоимостью установки и электроэнергии. Для достижения высокого к. п. д. необходима низкая плотность тока, следовательно, для цеха большой мощности требуется значительное количество электролитических ванн. При этом будут увеличиваться амортизационные отчисления, но в то же время уменьшаться расходы на электроэнергию. Таким образом,

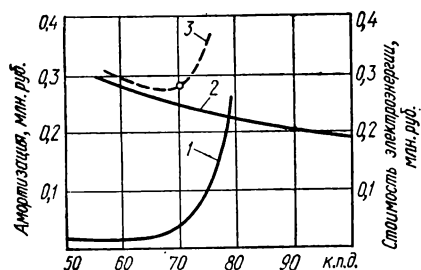


Рис. VI.4. Зависимость к. п. д. электролитической ванны:

1 — от амортизационных расходов; 2 — от стоимости затраченной электроэнергии (1 кВт · ч стоит 0,1 коп.); 3 — от общих расходов.

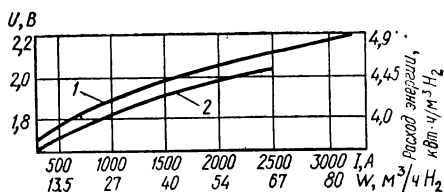


Рис. VI.5. Зависимость показателей электролизеров фирмы «Бамаг» от напряжения на ячейке:

1 — для электролизера старой конструкции; 2 — новой конструкции.

изменение к. п. д. ванны связано с амортизационными расходами и стоимостью потребляемой электроэнергии. В качестве примера выбора оптимального к. п. д. могут служить данные, приведенные на рис. VI.4.

В заводских условиях к. п. д. установок для электролиза воды равен 70—75 %.

Увеличение плотности тока от 400 до 1000 А/м² приводит к повышению напряжения на 0,2—0,3 В; с дальнейшим повышением плотности тока напряжение увеличивается в еще большей степени.

Соотношения между расходом и силой электрического тока I , напряжением V и производительностью W двух типов электролизеров фирмы «Бамаг» представлены на рис. VI.5.

На омическое сопротивление влияют также размеры поднимающихся в электролите пузырьков водорода и кислорода, скорость и высота их подъема, что следует учитывать при конструировании электролитических ванн, в том числе при выборе высоты электролизера.

Необходимый температурный режим (340—350 К) поддерживается за счет перехода части электрической энергии в теплоту. Вся энергия, затрачиваемая на преодоление перенапряжения, выделяется в виде джоулевой теплоты и расходуется на нагревание электролита и ванны. В электролизерах большой мощности часть выделяющейся теплоты отводится водой, циркулирующей в холодильниках ванны.

Если теоретический расход электроэнергии на получение 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода составляет

$$ItU = \frac{2390 \cdot 1,23}{1000} = 3,14 \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

а фактический расход при напряжении 2 В равен 4,78 кВт · ч, то, следовательно, разность 4,78 — 3,14 = 1,64 кВт · ч расходуется на выделение джоулевой теплоты.

Вследствие повышенной температуры электролита вместе с удаляющимися из ванны газами испаряется большое количество воды. Расход воды на 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода достигает 0,85—0,9 л вместо 0,8 л по расчету.

Следует отметить, что электролитические водород и кислород содержат большое количество щелочного тумана. В 1 м³ водорода

непосредственно после ванны находится около 50 мг КОН, в 1 м³ кислорода — примерно 150—250 мг КОН; удаление туманообразной щелочи представляет известные трудности.

В 1888 г. С. С. Лачинов предложил проводить электролиз воды под давлением. В дальнейшем было установлено, что это позволяет повышать температуру электролиза, благодаря чему увеличивается электропроводимость электролита и снижается перенапряжение. Если электролиз осуществляют при 350 К, напряжение составляет 2,07 В, а расход электроэнергии равен 4,97 кВт · ч/м³ Н₂. Если же электролиз проводят под давлением, при 400 К напряжение снижается до 1,8 В, а расход электроэнергии — до 4,44 кВт · ч/м³ водорода (15,98 МДж). Полученные при этом газы выходят из ванны под высоким давлением.

2. КОНСТРУКЦИЯ ВАНН ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Для промышленного электролиза воды используются ванны с монополярными и в особенности с биполярными электродами. Ванны первого типа, в которых ток подводится к каждой электролитической ячейке, характеризуются низким напряжением на ванне и большой силой тока. В ваннах с биполярными электродами ток подводится к крайним ячейкам. В результате деполяризации одна сторона биполярного электрода служит катодом, другая — анодом. Такие электролизеры характеризуются небольшой силой тока и высоким напряжением. Схема биполярной ванны фильтр-прессного типа представлена на рис. VI.6.

Ванны с монополярными электродами устроены более просто, но занимают большую площадь, в то время как ванны биполярного типа сложнее по устройству, однако производительность единицы их объема очень высока и, следовательно, они занимают меньшую площадь при такой же мощности.

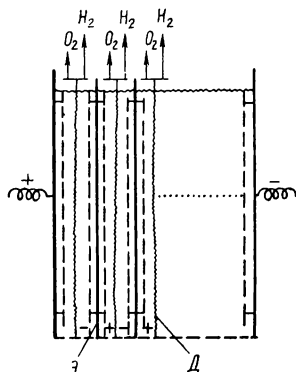
Конструкция отечественной фильтр-прессной ванны типа ФВ-500 с биполярными электродами показана на рис. VI.7. Электролизер состоит из 160 ячеек шириной по 2,25 м и высотой 1,6 м. Длина и ширина ванны по ограждению составляют соответственно 13,4 и 3,38 м, общая высота ~ 6 м.

Диафрагмой служит асбестовая ткань, армированная никелевой проволокой и зажатая в металлическую раму. Каждый электрод состоит из среднего (основного) и двух выносных электродов, скрепленных между собой. Сплошной основной электрод, служащий разделительной стенкой ячейки, выполнен из стального листа толщиной 3 мм, выносные электроды изготавливаются из перфорированных стальных листов толщиной 2 мм. Между рамой с диафрагмой и электродом прокладывают слой изолирующего уплотнения. Все ячейки плотно прижаты друг к другу при помощи четырех стяжных болтов, проходящих через концевые стальные плиты.

В верхней части каждой ячейки имеются два отверстия для отвода образующихся водорода и кислорода. Для отделения брызг электролита и охлаждения газов над электролитическими ячейками расположены ловушки, конденсатор и газосборник. Конденсатор и газосборник раз-

Рис. VI.6. Схема ванны фильтр-прессного типа с биполярными электродами:
Э — электрод; Д — диафрагма

делены глухой перегородкой на две части, одна из них предназначена для охлаждения и промывки водорода, другая — кислорода. В каждой из двух частей газосборника имеется трубчатый холодильник. Из сборников газы отводятся через трехходовой кран в коллектор или в атмосферу. Обычно все электролизеры соединяются общими газопроводами, по которым газы направляются в газгольдеры.



В средней части ванны расположен холодильник для охлаждения электролита. Поверхность теплообмена составляет около 70 м². Под средней камерой имеется фильтр для удаления из электролита механических примесей, главным образом асбестовых волокон.

Режим и показатели процесса электролиза воды в ваннах фильтр-прессного типа приведены ниже:

Электролит	30%-й водный раствор КОН
Температура, К	340—350
Напряжение, В	
на ячейке	2,3
на электролизере	368
Плотность тока, А/м ²	2500
Нагрузка, А	8000
Мощность электролизера, кВт	2750
Расход электроэнергии на 1 м ³ водорода, кВт · ч	5,5
Расход на 1000 м ³ водорода	
щелочи, кг	2,5
дистиллированной воды, л	200
Концентрация (чистота) газов, %	
водорода	99,8
кислорода	98,5

Себестоимость электролитического водорода зависит в основном от стоимости потребляемой электроэнергии. Водород, получаемый электролизом воды, обходится примерно в два раза дороже водорода, получаемого конверсией природного газа. Поэтому в настоящее время значение электрохимического метода производства водорода в азотной промышленности пока невелико.

По мере развития атомной энергетики и термоядерного синтеза элементов электрохимический метод получения водорода будет использоваться более широко.

Следует отметить, что получаемый при электролизе воды кислород также находит применение в химической промышленности, в том числе (после очистки от щелочного тумана) для контактного окисления аммиака в производстве азотной кислоты.

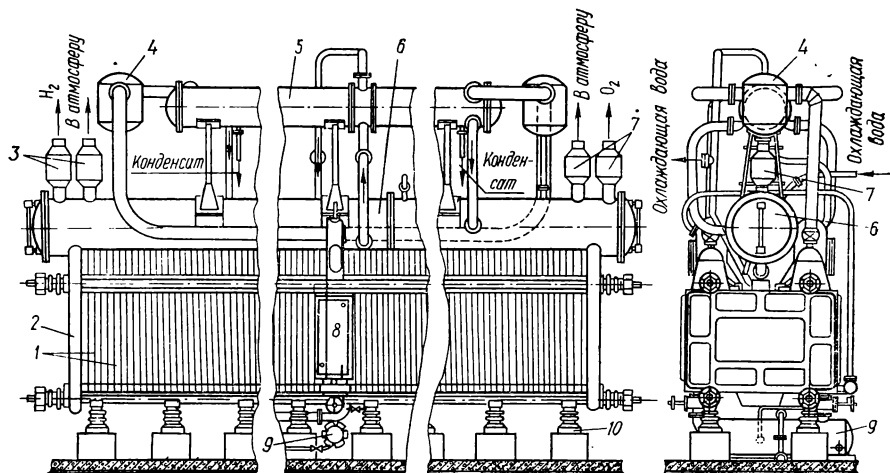


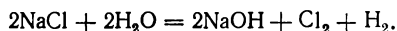
Рис. VI.7. Электролизер типа ФВ-500:

1 — ячейки; 2 — торцевые плиты; 3, 7 — фонари для водорода и кислорода; 4 — ловушки; 5 — конденсатор влаги; 6 — газосборник; 8 — средняя камера с холодильником; 9 — фильтры для электролита; 10 — изоляторы.

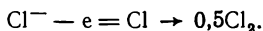
3. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Для синтеза аммиака может быть использован водород, получаемый одновременно с основными продуктами — хлором и едким натром при электролизе водных растворов NaCl.

Количество образующегося при этом водорода определяют по реакции

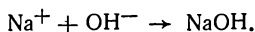
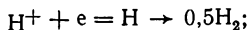


На 1 т хлора можно получить 316 м³ водорода (или 160 кг аммиака). При пропускании через водный раствор хлорида натрия постоянного электрического тока отрицательно заряженные ионы Cl⁻ и OH⁻, находящиеся в растворе, движутся к аноду, положительно заряженные ионы Na⁺ и H⁺ — к катоду. На аноде разряжается ион хлора:



Ион OH⁻ разряжаться не будет, поскольку потенциал его разряда имеет большее значение, чем потенциал разряда хлора.

На железном (стальном) катоде протекают следующие реакции:



При применении ртутного катода на нем разряжаются ионы Na⁺ с образованием амальгамы натрия, при последующем разложении которой водой образуются раствор едкого натра и водород.

Теоретическое напряжение разложения хлорида натрия в электролизерах с диафрагмой составляет 2,17 В, теоретический расход электроэнергии на 1 т хлора — 1642 кВт · ч, фактический расход — около

2800 кВт · ч. Концентрация растворов хлорида натрия, применяемых для электролиза, составляет 310 г/л.

Широкое применение для электролиза хлорида натрия получили цилиндрические ванны с вертикальной асбестовой диафрагмой. Катодом служит стальной сетчатый цилиндр, анодом — графит. Водород отводится из катодного пространства в коллектор.

Полученный по диафрагменному способу водород содержит до 0,5 % Cl_2 и до 1 % HCl ; в водороде, получаемом по ртутному способу, содержатся пары ртути. Поэтому водород, образующийся при электролизе водных растворов NaCl , нуждается в тщательной осушке и очистке.

На базе использования электролитического водорода вырабатывается около 1 % мирового объема производства синтетического аммиака.

Глава VII. ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО АММИАКА

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАКА

При обычной температуре аммиак NH_3 — бесцветный газ с удушливым резким запахом и едким вкусом, раздражающе действующий на слизистые оболочки.

Основные физико-химические константы аммиака:

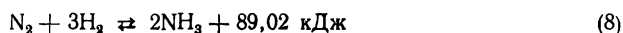
Температура, К	
кипения	237,6
плавления	195,2
критическая	405,4
Критическое давление, МПа	10,7878
Мольный объем (при 273 К и 0,1013 МПа), л	22,081
Плотность (при 273 К и 0,1013 МПа), г/см ³	0,771
Теплота испарения жидкого NH_3 , кДж/кг	
при 223 К	1415
при 273 К	1260
при 323 К	1056

Аммиак очень хорошо растворим в воде. При комнатной температуре и атмосферном давлении в 1 л воды растворяется около 750 л газообразного аммиака.

При обычной температуре аммиак устойчив. Диссоциация его на N_2 и H_2 в газовой фазе становится заметной при 1470 К и выше; в присутствии катализатора аммиак начинает диссоциировать при 570 К. Аммиак — весьма реакционноспособное вещество, вступающее в реакции присоединения, замещения и окисления.

2. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

Равновесие реакции синтеза аммиака



смещается вправо с понижением температуры и повышением давления. Содержание аммиака в равновесной газовой смеси приведено в табл. 36.

Таблица 36. Содержание аммиака в равновесной газовой смеси (по данным А. Т. Ларсона и Р. Л. Доджа)

Температура, К	Содержание NH_3 при давлении, МПа				
	1	10	30	60	100
598	10,38	—	—	—	—
648	5,25	30,95	—	—	—
673	3,85	24,91	—	—	—
698	2,80	20,23	—	—	—
723	2,04	13,35	35,5	53,6	69,4
748	1,61	12,98	31,0	47,5	63,5
773	1,20	10,40	26,2	42,1	—
873	0,49	4,53	12,84	24,04	31,43
973	0,23	2,18	7,28	12,60	12,87

В табл. 37 приведены вычисленные по этим данным значения констант равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}, \quad (9)$$

где p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} — парциальные давления азота, водорода, аммиака; K_p — константа равновесия.

На основе своих экспериментальных данных А. Т. Ларсон и Р. Л. Додж предложили следующее эмпирическое уравнение изохоры для вычисления константы равновесия синтеза аммиака:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + I. \quad (10)$$

Значения β и I приведены ниже:

Давление, МПа	β	I
1	0	-1,993
10	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,113
30	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,206
60	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	-3,059
100	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	-4,273

Таблица 37. Значения $\sqrt{K_p}$

Температура, К	Значения $\sqrt{K_p}$ при давлении, МПа				
	1	10	30	60	100
598	24,9	—	—	—	—
648	55,2	49,5	—	—	—
673	77,5	73,0	—	—	—
698	109	101	—	—	—
723	152	138	113	77,3	43,0
748	194	188	148	112	67,0
773	262	249	201	154	—

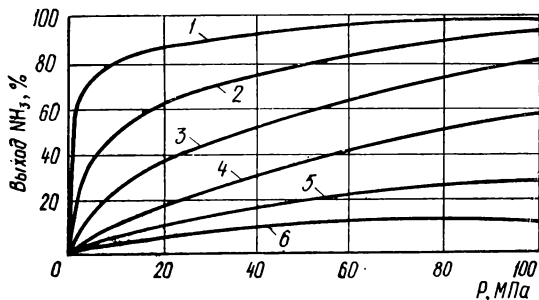


Рис. VII.1. Зависимость равновесного выхода аммиака при соотношении $H_2 : N_2 = 3$ от температуры и давления. Значения T , К:
1 — 473; 2 — 573; 3 — 673; 4 — 773; 5 — 873; 6 — 973.

Равновесное содержание аммиака при его синтезе из стехиометрической азотоводородной смеси $3H_2 + N_2$ может быть вычислено по уравнению (9).

Парциальные давления компонентов реакции в зависимости от концентрации газов c_{N_2} , c_{H_2} , c_{NH_3} (в процентах) и общего давления газовой смеси P (в мегапаскалях) можно выразить следующим образом:

$$p_{N_2} = \frac{c_{N_2} P}{100}; \quad p_{H_2} = \frac{c_{H_2} P}{100}; \quad p_{NH_3} = \frac{c_{NH_3} P}{100}.$$

Тогда

$$K_p = \frac{c_{N_2} c_{H_2}^3 P^2}{c_{NH_3}^2 \cdot 10^4}. \quad (11)$$

Для решения уравнений относительно концентрации c воспользуемся дополнительными уравнениями:

$$c_{H_2} + c_{N_2} + c_{NH_3} = 100\%; \quad c_{H_2} : c_{N_2} = 3;$$

$$c_{N_2} = \frac{100 - c_{NH_3}}{4}; \quad c_{H_2} = \frac{3}{4}(100 - c_{NH_3}).$$

Подставляя эти выражения c_{N_2} и c_{H_2} в уравнение (11), получим уравнение равновесия:

$$K_p = \frac{\frac{(100 - c_{NH_3})}{4} \cdot \left[\frac{3}{4}(100 - c_{NH_3}) \right]^3 P^2}{c_{NH_3}^2 \cdot 10^4}$$

или

$$c_{NH_3}^2 - 200c_{NH_3} - \frac{\sqrt{K_p}}{P} c_{NH_3} + 10^4 = 0. \quad (12)$$

Концентрации аммиака в равновесной газовой смеси при объемном соотношении $H_2 : N_2 = 3$, вычисленные по уравнению (12), представлены на рис. VII.1, из которого следует, что в условиях, применяемых в процессе синтеза аммиака, полное превращение H_2 и N_2 в аммиак невозможно. Поэтому синтез аммиака ведут в замкнутых (циклических)

Таблица 38. Зависимость равновесных концентраций аммиака от температуры при высоких давлениях (по данным В. Г. Телегина и Г. Н. Луцкого)

Температура, К	Равновесные концентрации аммиака, %		
	при 120 МПа	при 150 МПа	при 200 МПа
720	72,6	77,6	84,0
745	66,5	73,4	80,2
770	62,4	68,3	74,7
795	53,4	62,6	69,4

установках, в которых образующийся в результате синтеза аммиак конденсируется и отделяется, а оставшийся газ циркуляционным компрессором снова возвращается в производственный цикл и присоединяется к свежему газу. Практически синтез аммиака проводится под давлением 10—90 МПа и при температуре 670—770 К.

Экспериментальные данные по равновесным концентрациям аммиака при давлениях свыше 100 МПа приведены в табл. 38.

3. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АММИАКА

Катализаторами, ускоряющими процесс образования аммиака, являются железо, осмий, уран, молибден, марганец, вольфрам и некоторые другие металлы.

К промышленным катализаторам синтеза аммиака предъявляются высокие требования. Катализатор должен быть активным в течение длительного времени, стойким к действию катализаторных ядов — примесей, которые могут поступать в колонну синтеза аммиака с азотоводородной смесью. Поэтому в процессе синтеза аммиака необходимо использовать азотоводородную смесь высокой чистоты, что особенно важно в связи со строительством и внедрением в промышленность мощных агрегатов синтеза аммиака.

Для изыскания активных катализаторов синтеза аммиака были проведены многочисленные исследования, в результате которых установлено, что катализаторы, состоящие из нескольких веществ, более активны, чем отдельные составляющие их вещества. Особенно активными и более дешевыми являются железные катализаторы, активированные некоторыми металлами. Очень высокой активностью обладает пористое железо, полученное восстановлением магнитного смешанного оксида железа Fe_3O_4 при температуре 570—670 К. При этом образуется железо кристаллической (кубической) структуры, присущей Fe_3O_4 , не содержащей атомов кислорода. В таких кристаллах находятся энергетически неуравновешенные атомы железа. Создаваемое ими энергетическое поле определяет каталитическую активность железа.

При температурах синтеза аммиака происходит рост кристаллов железа, вследствие чего уменьшаются количество неуравновешенных атомов и поверхность катализатора, что приводит к снижению его активности. Чтобы при длительной работе катализатора воспрепятствовать переходу его активных центров в неактивное состояние, в состав

катализатора вводят активаторы (промоторы), например оксид алюминия, который трудно восстанавливается и обволакивает образовавшиеся кристаллы железа тонкой оксидной пленкой, затрудняющей взаимодействие между атомами железа и поэтому замедляющей рост кристаллов.

При отсутствии в катализаторе Al_2O_3 кристаллы железа в процессе синтеза аммиака увеличиваются до размеров порядка 60 нм и удельная поверхность их сокращается до 0,5 м²/г. При наличии же оксида алюминия приостанавливается рост кристаллов по отдельным граням, размеры кристаллов сохраняются такими же, какие образовались при восстановлении Fe_3O_4 , т. е. 40 нм и менее. Таким образом, Al_2O_3 препятствует спеканию кристаллов железа друг с другом, вследствие чего их удельная поверхность сохраняется на уровне 15 м²/г.

Оксид алюминия имеет такую же кристаллическую структуру, как и Fe_3O_4 , но поскольку Al_2O_3 не восстанавливается до металла, он не принимает участия в росте кристаллов. Оптимальное количество Al_2O_3 в сплаве с Fe_3O_4 составляет 2—4 %. Дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 в сплаве нецелесообразно, поскольку оксид алюминия не участвует во взаимодействии H_2 и N_2 (как железо), но может задерживать на поверхности катализатора уже образовавшийся аммиак. Поэтому кроме Al_2O_3 в железный катализатор вводят оксид калия K_2O . Его активирующее действие обусловлено тем, что K_2O способствует удалению с поверхности катализатора образовавшегося аммиака в газовый объем. Количество вводимого в катализатор K_2O должно быть пропорционально добавке Al_2O_3 . Работами, проведенными в ГИАП, установлено, что соотношение $Al_2O_3 : K_2O$ должно составлять ~ 2 в дважды промотированных катализаторах. В катализаторах более сложного состава соотношение $Al_2O_3 : (CaO + K_2O)$ должно быть равно 1.

В результате всестороннего изучения влияния других добавок на активность катализатора оказалось, что введение 0,3 % SiO_2 в состав катализатора понижает его активность. При одновременном добавлении SiO_2 и CaO или MgO активность катализатора возрастает.

С. С. Лачинов, Л. Д. Кузнецов, В. А. Курковский и др. исследовали три типа железных катализаторов следующего состава, % (мас.):

Компоненты	Типы катализаторов:		
	I	II	III
FeO	25	27,9	29,4
K_2O	2,3	0,84	0,81
Al_2O_3	4,75	3,96	3,84
CaO	—	2,39	2,45
SiO_2	—	—	1,37

Результаты их исследований представлены в табл. 39, 40 и на рис. VII.2.

Трижды промотированные катализаторы несколько активнее и сохраняют высокую активность в течение длительного времени, четырежды промотированные катализаторы более устойчивы по сравнению с трижды промотированными.

С. С. Лачинов с сотрудниками полагают, что активные участники катализатора синтеза аммиака представляют собой не кристаллическое

Таблица 39. Активность железных промотированных катализаторов синтеза аммиака (при 29,43 МПа и объемной скорости 30 000 ч⁻¹)

Тип катализатора	Температура, К						
	670	700	720	750	770	800	820
I	13,1	15,8	18,3	18,2	17,7	16,5	14,1
II	15,7	18,9	20,3	20,6	18,8	16,9	14,7
III	16,0	18,6	20,3	19,6	18,1	16,6	14,3

Таблица 40. Поверхность и структура железных промотированных катализаторов синтеза аммиака (после восстановления)

Тип катализатора	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, %	Максимальный радиус пор, нм	Размер кристаллов *, нм	Механическая прочность, % от-сеянной пыли
I	13,9	40,0	12,5	42,0	38
II	8,2	27,0	14,5	48,5	9,2
III	13,6	10,3	7,0	24,5	8,7

* Рентгеновская дисперсность.

Таблица 41. Химический состав катализаторов разных марок для синтеза аммиака

Марка катализатора	Содержание компонентов, % (мас.)					
	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SiO ₂	MgO
КАТЗ-55	25,0	4,75	2,3	0,2	—	—
ГК-1	33,5	3,5	1,0	3,0	1,0	—
ГК-2	33,5	3,5	1,0	3,4	1,02	—
Ч-7-62	32,9	2,96	0,58	2,67	0,94	1,56
1-62	25,0	5,06	3,26	7,04	1,68	2,27
2а-62	33,4	3,5	1,5	3,5	2,4	2,0
3-62	32,9	3,01	0,87	3,07	1,45	0,77

Таблица 42. Активность катализаторов разных марок для синтеза аммиака (при 30 МПа, объемной скорости 30 000 ч⁻¹ и T = 700 К)

Марка катализатора	Содержание аммиака в газе после катализатора при концентрации его в исходной газовой смеси, (об)				
	0	5	10	15	20
ГК-2	17,2	18,2	19,6	21,6	—
Ч-7-62	17,5	18,6	19,6	21,6	—
2а-62	17,4	17,7	19,2	21,8	25,3
КАТЗ-55	14,4	15,5	17,2	20,1	—

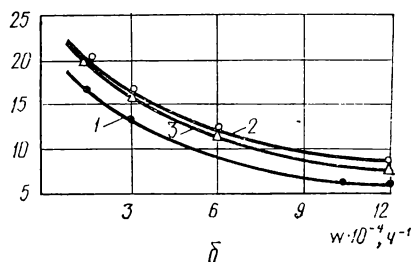
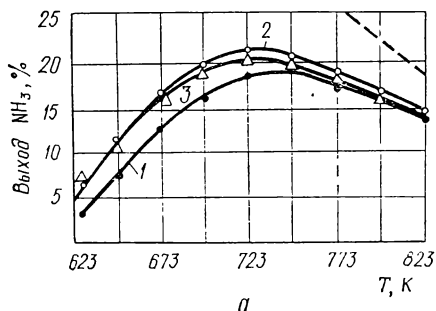


Рис. VII.2. Зависимость выхода аммиака от условий процесса синтеза из чистой азотоводородной смеси при 30 МПа на железных катализаторах:

a — от температуры при $w=30000 \text{ ч}^{-1}$ (штриховой линией показан равновесный выход NH_3); b — от объемной скорости при 670 К; 1 — на катализаторе I типа, промотированном $\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$; 2 — на катализаторе II типа, промотированном $\text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 — на катализаторе III типа, промотированном $\text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

железо, а комплексы сложного химического состава, состоящие из металлического железа и промотирующих оксидов Al_2O_3 и SiO_2 . Повышенную активность трижды промотированных катализаторов объясняют большой концентрацией свободных электронов в образцах со слабой связью (малой работой выхода электрона) и высокой электропроводностью слоя промоторов и их соединений, находящегося на поверхности металлического железа.

С. С. Лачинов и З. И. Воротилина исследовали несколько марок катализаторов синтеза аммиака, химический состав которых приведен в табл. 41, каталитическая активность — в табл. 42.

С 1967 г. введен стандартный катализатор синтеза аммиака СА-1 двух марок: СА-1 — окисленный, СА-1В — восстановленный (табл. 43). Катализатору марки СА-1В, разработанному и предложенному ГИАП и его Новомосковским филиалом, присвоен государственный Знак качества.

Состав катализатора СА-1:

Основные компоненты, % (мас.)	Примеси, % (мас.), не более
FeO 29—36	SO_3 0,015
Al_2O_3 3—4	P_2O_5 0,02
CaO 2—3	CuO 0,1
MgO До 0,7	NiO 0,05
SiO_2 До 0,7	Fe_2O_3 Остальное

Содержание аммиака на выходе из колонны при обычных условиях составляет 19—20 %.

Катализатор СА-1В не требует длительного восстановления в колоннах синтеза, в результате чего при его перегрузках продолжительность непродуцирующей работы агрегата сокращается по сравнению с катализатором СА-1 на 5—8 дней.

Кроме того, применение предварительно восстановленного катализатора практически исключает возможность его дезактивации при пуске колонны после перегрузки. Дробленный восстановленный катализатор внедряется с 1972 г. Срок службы его 3—5 лет. Транспортируют катализатор в металлических барабанах вместимостью 20—50 л или

Таблица 43. Техническая характеристика катализаторов

Показатель	СА-1		СА-1В	
	Гранулиро- ванный	Дробленый	Гранулиро- ванный	Дробленый
Внешний вид	Гранулы округлой формы черного цвета	Зерна неправильной формы черного цвета	Гранулы округлой формы черного цвета	Зерна неправильной формы черного цвета
Размеры, мм	1—3	3—5	3—5	3—5
	3—5	5—7	5—7	5—7
	5—7	7—10	7—10	7—10
	7—10	10—15	7—10	10—15
Насыпная плотность, кг/л	2,4—2,9	2,5—3,0	1,7—2,3	1,8—2,4
Механическая прочность на истирание, %, не менее	90	85	80	75
Удельная поверхность, м ² /г	—	—	10—12	10—12
Пористость, %	—	—	30—40	30—40

металлических флягах. Цена 1 т катализатора СА-1 — 540 руб., СА-1В — 1250 руб.

Кроме того, ГИАП разработан катализатор для синтеза аммиака СА-2. Этот катализатор также предназначен для работы в колоннах синтеза аммиака и колоннах продуцирующегося предкатализа. Он особенно эффективен в горячей зоне колонн синтеза аммиака при постоянной загрузке катализаторов различного химического состава. Катализатор применяется в температурном интервале 820—870 К. Срок службы — 4 года. Техническая характеристика:

Размеры, мм	3—5, 5—7, 7—10, 10—15
Химический состав	Магнетит, промотированный Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , V_2O_5
Насыпная плотность кг/л	
окисленного	2,7—3
восстановленного	1,9—2,4
Удельная поверхность, м ² /г	10—15
Пористость, %	30
Механическая прочность на истирание, %, не менее	90

Содержание аммиака на выходе из колонны синтеза при давлении 30 МПа, объемной скорости 30 000 ч⁻¹ составляет, % (об.): при 670 К — 15,5; 720 К — 20,5; 750 К — 20,0; 770 К — 19,5; 820 К — 15,0. Термостабильность катализатора — температура перегрева в течение 24 ч, при которой активность остается неизменной, — 875 К.

Катализаторы для синтеза аммиака готовят из металлического железа или железной руды, содержащей 99,4 % Fe_3O_4 после магнитной сепарации. Технологический процесс производства катализатора синтеза аммиака из железа состоит из следующих стадий: плавление катализаторного железа, окисление плава и охлаждение, дробление и сортировка зерен, переплавка оставшейся мелочи в электрической печи.

Плавление железа длится 1,5 ч при 1870 К. В процессе плавки в

печь добавляют промоторы — чистый алюминий (содержание не менее 98,4 %) и чистый кремний. Раслав выливается из печи по желобу в тигель, где происходит окисление. В процессе окисления железа, которое продолжается 30 мин, в тигель вводят CaO , а затем K_2CO_3 (99% -й). Далее окисленную массу выливают в желоба и подвергают охлаждению, а затем дроблению. Дробленный катализатор сортируют на гравитационном сите по фракциям зерен размерами 4—6; 6—8 и 8—12 мм. При уменьшении размера зерен катализатора производительность контактного аппарата увеличивается.

Гранулированный катализатор получают продавливанием расплавленной массы через отверстия в желобах, откуда капли расплава попадают в охлаждающую жидкость.

Переплавку отсеянной мелочи производят в электропечи в течение 2 ч 40 мин при 1870—2070 К. В процессе переплавки в печь дозируется металлическое железо.

В производстве катализатора из железной руды применяется концентрат Оленегорской обогатительной фабрики примерно следующего состава, % (мас.):

Fe (общ.)	60,0	CaO	0,67
FeO	17,34	S	0,027
Fe ₂ O ₃	66,25	P	0,006
SiO ₂	15,6	MnO	0,11

Этот концентрат после измельчения (гонина помола 1 мм) подвергают электромагнитной сепарации для удаления SiO_2 . Затем обогащенный концентрат смешивают с промоторами и подвергают плавлению в электрической печи. Последующие стадии — окисление плава, дробление и сортировка зерен катализатора — аналогичны описанным выше.

Полученную обоими способами катализаторную массу загружают в колонны синтеза и восстанавливают азотоводородной смесью.

Для восстановления катализатора в колонне требуется 5—7 сут. Поскольку это время теряется для выпуска продукции, рекомендуют проводить восстановление катализатора синтеза непосредственно в цехах приготовления катализаторов. Такой процесс проводится под давлением 1,0—1,5 МПа при объемной скорости 2000—3000 ч⁻¹. При этом в течение 12 ч выдерживается температура 650 К, следующие 12 ч — 670 К, затем 24 ч — 700 К, далее 12 ч — 720 К и, наконец, 24 ч — 770 К. После этого катализатор при 470 К пассивируется в токе азота. Для окончательного устранения пирофорности его подвергают поверхностному окислению газом, содержащим 0,2 % кислорода.

Сложность приготовления катализатора заключается в том, что необходимо создать оборудование, где можно осуществить процесс плавления, точную регулировку компонентов, остывание и дробление. Такие цеха имеются на ряде предприятий производственного объединения «Азот».

Как указывалось, в азотоводородной смеси, поступающей в колонну синтеза аммиака, всегда содержатся некоторые примеси (кислород, оксиды углерода, пары воды и др.), резко понижающие активность катализатора. Катализатор, потерявший активность под действием кислородсодержащих ядов, имевшихся в азотоводородной смеси,

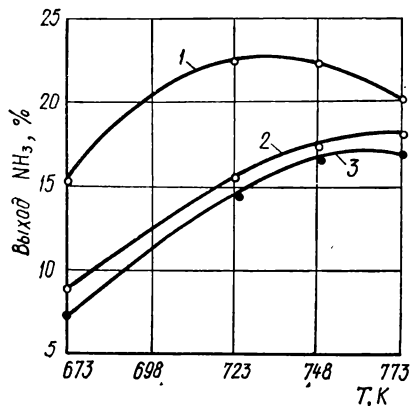


Рис. VII.3. Влияние примесей водяного пара (яда) на активность катализатора синтеза аммиака:

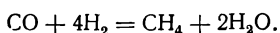
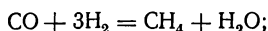
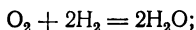
1 — чистый газ; 2 — газ, содержащий 0,01 % H_2O ; 3 — газ, содержащий 0,05 % H_2O .

частично восстанавливает ее при дальнейшем поступлении в колонну чистой азотоводородной смеси.

На рис. VII.3 представлена зависимость активности катализатора от концентрации яда (H_2O) в газе при $P = 30$ МПа и объемной скорости $15\,000\text{ ч}^{-1}$ в интервале температур $670\text{--}770\text{ К}$. Действие примесей оксида углерода (II) аналогично действию водяных паров.

Тонкую очистку азотоводородной смеси от кислородсодержащих ядов производят также путем промывки газа жидким азотом или каталитическим способом — предкатализом.

В колонне предкатализа находящиеся в азотоводородной смеси O_2 , CO , CO_2 гидрируются на поверхности катализатора по реакциям:



После тонкой очистки свежая азотоводородная смесь содержит $40\text{ см}^3\text{ CO}$ на 1 м^3 газа.

Приведенные выше реакции гидрирования протекают при повышенном давлении и $470\text{--}520\text{ К}$ в присутствии хромоникелевого катализатора или при 670 К на отработанном (после синтеза аммиака) железном катализаторе. В ходе дальнейшего охлаждения газа большая часть водяных паров, образовавшихся в колонне предкатализа, конденсируется в водяном холодильнике.

Образовавшийся в процессе предкатализа метан накапливается в газе, циркулирующем в системе синтеза аммиака. Метан не является ядом для катализатора синтеза аммиака, однако при наличии его в газе понижается парциальное давление реагирующих веществ (H_2 и N_2) и, следовательно, уменьшается производительность системы. Поэтому каталитический способ очистки применяется лишь для удаления незначительных количеств оксида углерода (II) и кислорода, содержащихся в азотоводородной смеси. Тонкую очистку азотоводородной смеси от оксидов углерода, кислорода и водяных паров можно вести как автотермичный процесс (так называемый продуцирующий катализ). При этом одновременно с гидрированием кислородсодержащих примесей частично протекает реакция синтеза аммиака.

По данным С. С. Лачинова с сотрудниками, продуцирующим катализатором может служить обычный четырежды промотированный железный катализатор (СА-2), но процесс предкатализа следует вести при $820\text{--}920\text{ К}$.

Таблица 44. Влияние смазочного масла на активность катализатора синтеза аммиака (за 100 % принята активность катализатора при работе на чистой азотоводородной смеси)

Концентрация паров масла в газе, г/м³	Объемная скорость, ч⁻¹	Изменение активности катализатора, %			
		при 670 К	при 720 К	при 750 К	при 770 К
0,0013	15 000	62,1	74,9	92,0	94,3
0,0058		41,0	72,9	87,0	90,9
0,014		37,3	63,0	85,4	89,0
0,0013		63,0	72,6	84,4	93,7
0,058		56,0	70,6	82,0	88,1
0,014	30 000	53,5	62,8	82,0	85,4

В. Д. Лившиц и И. П. Сидоров определяли влияние паров смазочного масла, переходящих в азотоводородную смесь после сжатия ее в компрессорах, на активность катализатора синтеза аммиака. Результаты этих исследований представлены в табл. 44.

4. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АММИАКА

Синтез аммиака из газообразных азота и водорода протекает с измеримой скоростью только при участии твердых катализаторов. Механизм реакции синтеза аммиака можно представить следующим образом. Адсорбированные молекулы азота реагируют с атомами железа, образуя нитриды FeN . Молекулы водорода, взаимодействуя на поверхности катализатора с нитридами железа, образуют ряд промежуточных комплексов соединений Fe_xNH , Fe_xNH_2 , вплоть до Fe_xNH_3 . Комплекс Fe_xNH_3 является нейтральным, и его разложение приводит к образованию аммиака NH_3 , молекулы которого десорбируются с поверхности катализатора в газовый объем.

К настоящему времени широко известна теория электронного механизма катализа, протекающего по окислительно-восстановительному типу. Согласно этой теории, в процессе синтеза аммиака водород, являющийся донором электронов, передает их металлу катализатора и содержащимся в нем полупроводникам (некоторые промотирующие оксиды). Азот в данном случае является акцептором электронов и, воспринимая их от катализатора, приобретает повышенную активность.

М. И. Темкин и В. М. Пыжев, изучавшие кинетику процесса на техническом железном катализаторе, активированном Al_2O_3 и K_2O , установили, что скорость синтеза аммиака определяется уравнением

$$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = k_1 \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{1,5}}{p_{\text{NH}_3}}, \quad (13)$$

где p_{NH_3} , p_{H_2} , p_{N_2} — парциальные давления компонентов и продукта реакции; k_1 — константа скорости прямой реакции.

Из уравнения следует, что максимальная скорость реакции синтеза аммиака в начальной стадии процесса соответствует соотношению реагентов $p_{\text{H}_2} : p_{\text{N}_2} = 1,5$, а не стехиометрическому составу газа,

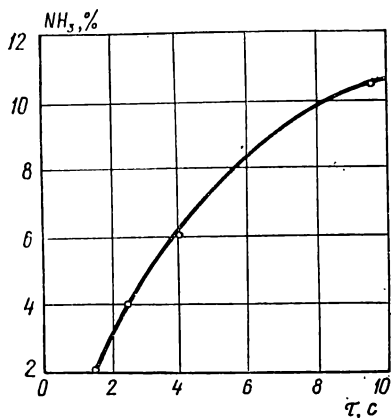


Рис. VII.4. Зависимость количества образующегося аммиака от времени контактирования τ .

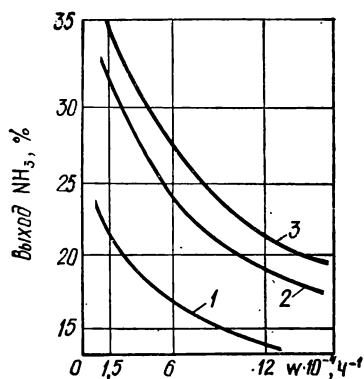


Рис. VII.5. Зависимость выхода аммиака из чистой азотоводородной смеси от объемной скорости при различных давлениях (данные В. А. Курковского).

согласно реакции синтеза аммиака (8). Это означает, что скорость суммарного процесса катализа определяется стадией связывания азота с железом, или активированной адсорбции азота.

Зависимость константы скорости реакции синтеза аммиака от температуры T (при 29,43 МПа) приведена ниже:

T, K	700	720	750	770	800
$k_1 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,94	2,27	5,34	11,8

Кажущаяся энергия активации для данного катализатора составляет 58,61 кДж/моль.

Содержание аммиака в газовой смеси, образующейся при синтезе аммиака в промышленных условиях, может быть вычислено по приближенному уравнению

$$\frac{k_1}{w_1 P^{0.5}} = -0,5 (1+x) (1-x)^4 \ln \left[1 - \frac{x^2 (1-x_m)^4}{x_m^2 (1-x)^4} \right], \quad (14)$$

где k_1 — константа скорости реакции; w_1 — объемная скорость на выходе из слоя катализатора, ч^{-1} ; P — давление, МПа; x — содержание аммиака в газовой смеси на выходе из слоя катализатора, мол. доли; x_m — содержание аммиака в равновесной газовой смеси, мол. доли.

Определим по этой формуле содержание аммиака x в газе на выходе из колонны синтеза при $P = 29,43$ МПа, $w_1 = 30\,000 \text{ ч}^{-1}$, $k_1 = 5,34 \times 10^4$, $x_m = 0,264$:

$$\frac{5,34 \cdot 10^4}{30\,000 \cdot 300^{0.5}} = -0,5 (1+x) (1-x)^4 \ln \left[1 - \frac{x^2 (1-0,264)^4}{0,264^2 (1-x)^4} \right].$$

Ведя расчет методом последовательного приближения, находим $x = 0,182$.

На рис. VII.4 приведена зависимость количества образовавшегося аммиака от времени контактирования и температуры при давлении

Таблица 45. Содержание аммиака в газе на выходе из катализаторной коробки (катализатор СА-1; размер зерен 2—3 мм; начальное содержание NH_3 в смеси равно 0)

Давление, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Содержание NH_3 , %, при температуре, К						
		670	700	720	750	770	800	820
30	15 000	21,3	23,8	24,6	23,6	22,1	19,3	16,2
	30 000	16,8	19,3	20,7	20,8	19,7	17,5	15,3
	60 000	12,7	15,0	16,7	17,3	17,1	15,7	13,9
	120 000	9,1	11,2	12,7	13,7	13,9	13,2	12,1
45	15 000	22,8	30,8	32,1	31,9	30,4	27,2	22,1
	30 000	21,6	25,5	27,7	28,1	27,2	24,7	21,0
	60 000	16,5	20,0	22,0	22,5	22,1	20,9	19,5
	120 000	11,9	15,0	17,1	17,9	18,1	17,5	16,1
60	15 000	29,6	34,8	37,5	37,6	35,7	32,6	28,6
	30 000	23,0	28,1	31,4	32,8	32,4	29,9	26,6
	60 000	17,1	22,2	25,5	27,0	27,3	26,5	23,9
	120 000	12,3	17,4	19,9	21,1	21,5	21,1	20,1

29,43 МПа. Начальное содержание аммиака на входе в катализаторную коробку составляло 3,8 %. Температура синтеза аммиака в точках, отмеченных на кривой, была соответственно: 760, 790; 795; 765 К.

Данные об изменении содержания аммиака в зависимости от давления, температуры и объемной скорости на катализаторе типа СА-1 приведены в табл. 45.

На рис. VII.5 представлена зависимость содержания аммиака в газе на выходе из колонны синтеза от объемной скорости при 30 (1), 50 (2) и 60 (3) МПа и 770 К. Как следует из графика, с повышением давления появляется возможность работать при более высоких объемных скоростях и, следовательно, с большей производительностью.

Температура, необходимая для проведения синтеза аммиака, достигается предварительным подогреванием азотоводородной смеси и за счет выделения реакционной теплоты.

Значения теплового эффекта реакции (8) при различных давлениях и 770 К приведены ниже:

Давление, МПа	0,1	10	30	60	100
Тепловой эффект Q , кДж/моль	49,82	52,04	55,77	60,97	68,66

Расчеты показывают, что при образовании 1 % аммиака температура газа повышается примерно на 16 К вследствие выделения теплоты реакции. Например, при образовании 12 % NH_3 повышение температуры составит $16 \times 12 = 192$ К.

Удельная производительность колонны синтеза (в килограммах NH_3 в час на 1 м³ катализатора) определяется по формуле

$$g = 0,771\omega a_1, \quad (15)$$

где ω — объемная скорость в расчете на газ, поступающий в колонну, ч⁻¹; a_1 — доля аммиака, образующегося в колонне синтеза:

$$a_1 = \frac{A_1 - A_2}{100 + A_2} \quad (16)$$

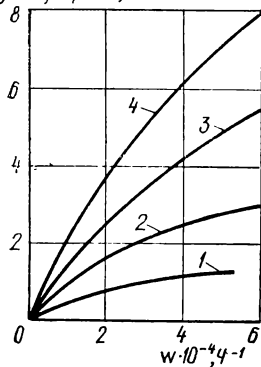
$g \cdot 10^{-3}, \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$


Рис. VII.6. Зависимость производительности катализатора g от объемной скорости и давления. Значения P , МПа: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 100.

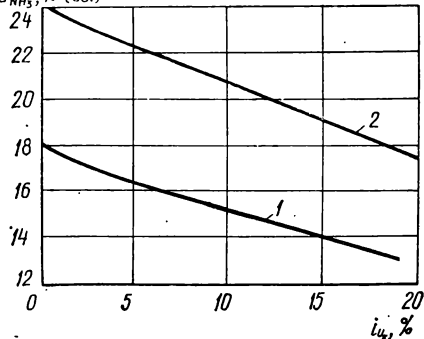
 $C_{\text{NH}_3}, \% (\text{об.})$


Рис. VII.7. Зависимость концентрации аммиака в газе от содержания в нем инертных примесей (i_u) при $T = 770 \text{ К}$:

1 — $P = 30 \text{ МПа}$, $w = 30\,000 \text{ ч}^{-1}$; 2 — $P = 50 \text{ МПа}$, $w = 50\,000 \text{ ч}^{-1}$.

(где A_1 — содержание аммиака в газе на выходе из колонны синтеза, %; A_2 — содержание аммиака на входе в колонну синтеза, %); σ — уменьшение объема газовой смеси в результате протекания реакции синтеза аммиака в колонне:

$$\sigma = \frac{100 + A_2}{100 + A_1}. \quad (17)$$

Повышение удельной производительности катализатора (единицы его объема) с увеличением объемной скорости объясняется тем, что содержание аммиака в газовой смеси на выходе из колонны уменьшается при этом в значительно меньшей степени, чем возрастает объемная скорость. Каждому значению давления соответствует определенная оптимальная объемная скорость газа, превышение которой приводит к увеличению эксплуатационных расходов в производстве аммиака. В промышленности синтез аммиака под давлением 29,43 МПа ведут при объемных скоростях 15 000—30 000 ч^{-1} , под давлением 44,12—49,03 МПа — при объемных скоростях 50 000—60 000 ч^{-1} .

При выборе объемной скорости учитывают не только необходимость полнейшего использования катализатора, но и влияние изменения этой скорости на производительность других аппаратов агрегата синтеза аммиака, а также на расход энергии для транспортирования газа, нагревания и охлаждения газовых смесей. С увеличением объемной скорости возрастает объем газа, проходящего через аппаратуру для синтеза, и повышается расход энергии и воды. Например, для получения 1 т аммиака при различной объемной скорости w_1 через аппараты необходимо пропустить следующие количества газа g :

$w_1, \text{ч}^{-1}$	10 000	20 000	40 000
$g, \text{м}^3$	5800	7000	9800

Расход энергии на циркуляцию азотоводородной смеси через аппаратуру агрегата синтеза NH_3 пропорционален объемной скорости, следовательно, он возрастает с увеличением объемной скорости газа. Расход энергии на сжатие свежей азотоводородной смеси незначительно возрастает с повышением давления. Общий расход энергии на сжатие компрессором свежей азотоводородной смеси ($\sim 3000 \text{ м}^3$ на 1 т аммиака) и на дожатие циркуляционной смеси циркуляционным компрессором до давления, при котором проводится синтез аммиака, составляет:

Давление, МПа	9,8	19,61	98,06
Расход энергии, кВт · ч	607	704	976

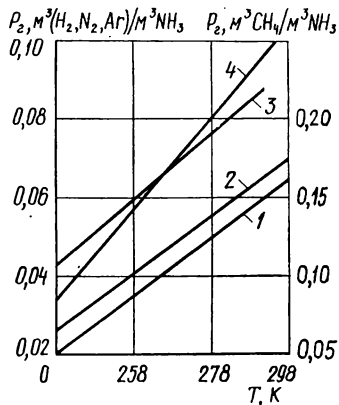


Рис. VII.8. Растворимость газов P_1 в жидком аммиаке:
1 — H_2 ; 2 — N_2 ; 3 — Ar ; 4 — CH_4 .

На процесс синтеза аммиака значительное влияние оказывает применяемое при этом давление (рис. VII.6). Однако общее давление газовой смеси еще не характеризует *эффективного давления* процесса синтеза, т. е. фактического давления азотоводородной смеси. Значение эффективного давления зависит от содержания инертных примесей в газе:

$$P_{\text{эф}} = P (1 - i)^2, \quad (18)$$

где P — общее давление синтеза, МПа; i — содержание инертных примесей в газе, об. доли.

На рис. VII.7 приведена зависимость концентрации аммиака в газе на выходе из колонны от количества метана и аргона в газовой смеси.

По расчетным данным С. П. Челобовой, Т. А. Аксельрод, В. И. Гангановой, с увеличением концентрации инертных примесей в циркуляционном газе до 10 % производительность 1 м^3 катализатора при 30 МПа снижается в 1,43 раза, а при 50 МПа — в 1,3 раза.

Инертные примеси частично растворяются в конденсирующемся аммиаке. Однако снижения их концентрации в газе вследствие растворимости недостаточно для того, чтобы инертные газы не накапливались в циркулирующей азотоводородной смеси. Поэтому часть циркуляционного газа необходимо удалять из цикла путем продувки (продувочные газы). При установившемся процессе количество инертных примесей, удаляемых из цикла, равно их количеству, поступающему в цикл со свежим газом. Объем азотоводородной смеси, которая должна быть выведена из цикла на 1 т получаемого аммиака, с учетом растворимости инертных газов в жидком аммиаке определяется по уравнению

$$V_{\text{пр}} = \frac{i_{\text{св}} V_{\text{св}} - i_{\text{р}}}{i_{\text{ц}}}, \quad (19)$$

где $V_{\text{пр}}$ — объем продувочных газов, $\text{м}^3/\text{т NH}_3$; $i_{\text{св}}$ — концентрация инертных примесей в свежей азотоводородной смеси, доли единицы; $V_{\text{св}}$ — объем свежей азотоводородной смеси, необходимой для произ-

водства 1 т аммиака, $\text{м}^3/\text{т}$; i_p — объем инертных газов, растворенных в аммиаке, $\text{м}^3/\text{т}$; $i_{\text{ц}}$ — концентрация инертных примесей в циркуляционном газе, доли единицы.

Данные о растворимости водорода, азота, аргона и метана в жидком аммиаке представлены на рис. VII.8, из которого видно, что растворимость аргона в жидком аммиаке примерно в 2 раза, а метана — в 3,5 раза больше растворимости водорода.

С учетом количества продувочных газов и газов, растворяющихся в жидком аммиаке, расход свежей азотоводородной смеси на выработку 1 т аммиака достигает 2800—2900 м^3 (теоретически необходимое количество смеси составляет 2633 м^3).

5. СИСТЕМЫ СИНТЕЗА АММИАКА

В зависимости от применяемого давления азотоводородной смеси известны следующие системы синтеза аммиака:

1. Системы, работающие при низких давлениях (9—19 МПа).
2. Системы, работающие при средних давлениях (27—31 МПа).
3. Системы, работающие при высоких давлениях (44—98 МПа).

Установки синтеза аммиака, работающие при низких давлениях, аппаратурно громоздки, требуют дополнительных затрат электроэнергии на процесс конденсации аммиака из аммиачно-азотоводородной смеси, поэтому не нашли широкого применения.

Установки синтеза аммиака, работающие при высоких давлениях, также не получили широкого распространения, поскольку требуют сложного конструктивного оформления применяемой аппаратуры.

Наибольшее распространение как в Советском Союзе, так и за рубежом получили установки, работающие при средних давлениях.

До недавнего времени в отечественной промышленности применялись установки синтеза аммиака, работающие под давлением 29,43 МПа, сравнительно небольшой единичной мощности (100—150 т/сут). Сейчас созданы и эксплуатируются крупнотоннажные установки единичной мощности 600, 1360 и 1420 т/сут, работающие под давлением 31,88—34,32 МПа.

Схема одной из установок среднего давления производительностью 600 т/сут приведена на рис. VII.9.

Свежая, очищенная от всех примесей азотоводородная смесь сжимается в оппозитных многоцелевых компрессорах 1, в которых компримируются азотоводородная смесь, циркуляционный газ, аммиак холодильной установки. Пять таких компрессоров — по два рабочих на каждую линию производства аммиака и один общий резервный — соединены по коллекторно-агрегатной системе, чтобы дать возможность работать двум агрегатам получения синтез-газа и любому одному агрегату синтеза аммиака.

Сжатая до 32,5 МПа свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционным газом, идущим в трубки холодного теплообменника 7. Проходя по трубкам холодного теплообменника, циркуляционный газ охлаждается от 303 до 290 К газом, проходящим по межтрубному пространству после сепаратора аммиачного испарителя 8. Из теплообменника 7 газовая смесь направляется в испаритель жидкого аммиака 9 для

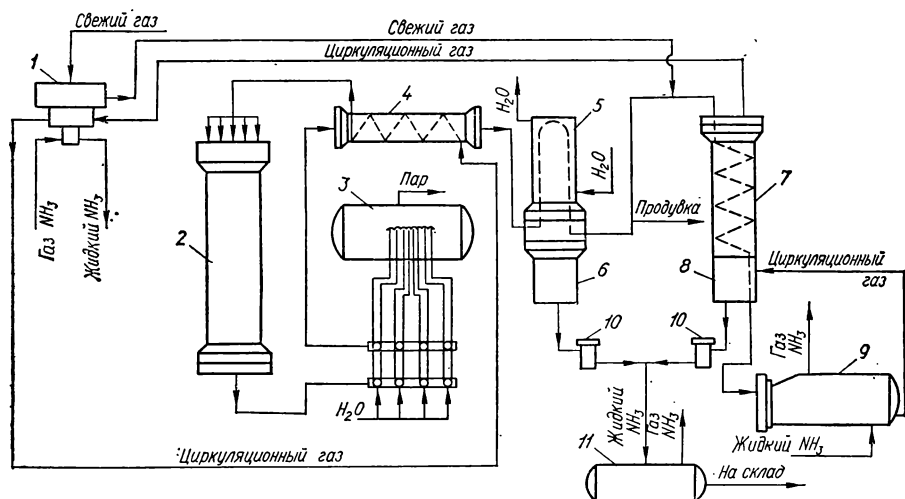


Рис. VII.9. Схема установки синтеза аммиака среднего давления производительностью 600 т/сут.

дальнейшего охлаждения. Проходя по трубкам испарителя, циркуляционный газ охлаждается до 270 К испаряющимся в межтрубном пространстве жидким аммиаком. Смесь циркуляционного газа со сконденсировавшейся частью аммиака поступает в сепаратор 8. Отделенный от жидкого аммиака газ направляется в межтрубное пространство холодного теплообменника и дальше поступает в компрессор 1 на досжатие.

После компрессора циркуляционный газ с температурой 300 К и давлением 34,3 МПа направляется в межтрубное пространство горячего теплообменника 4, нагревается до 440 К и поступает в колонну синтеза аммиака 2, где на железном промотированном катализаторе при температуре 770—790 К происходит образование аммиака. Часть теплоты реакции синтеза аммиака используется в колонне для нагревания циркуляционного газа до температуры начала реакции (720 К). Для регулирования температурного режима в колонне синтеза аммиака имеются байпасные линии подачи части поступающего в нее циркуляционного газа в верхнюю часть колонны и на полки. Из колонны циркуляционный газ выходит с температурой 650 К. Затем он последовательно охлаждается: до 460 К — в паровом котле-утилизаторе 3 с получением пара давлением 3,9 МПа; в трубах горячего теплообменника 4 — до 330 К газом, идущим по межтрубному пространству в колонну синтеза аммиака; до 303 К — в водяном конденсаторе 5. Отсепарированный циркуляционный газ направляется из сепаратора 6 в холодный теплообменник 7. По пути часть газа выводится из циркуляции для поддержания количества инертных газов в цикле перед колонной до 10 % (об.). После продувки в циркуляционный газ добавляют свежий. После смешения цикл циркуляционного газа повторяется.

Для того чтобы примеси в свежем газе (CO_2 , H_2O и др.) отмывались и выводились жидким аммиаком, его вводят непосредственно перед холодным теплообменником. Жидкий аммиак из сепараторов 6 и 8

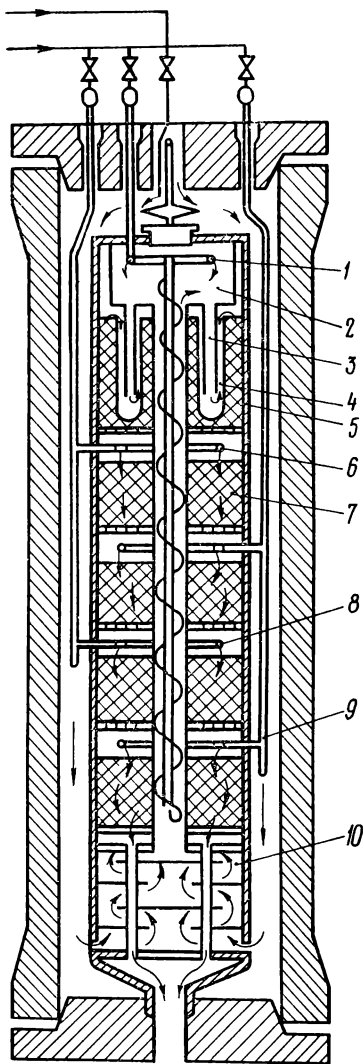


Рис. VII.10. Колонна синтеза аммиака с комбинированной полочной насадкой.

направляется в магнитные фильтры 10 для улавливания катализаторной пыли, далее редуцируется до 3,97 МПа, поступает в сборник 11, а затем направляется на склад. Выделившиеся при дросселировании жидкого аммиака растворенные газы (H_2 , N_2 , CH_4 , Ar) отводятся из сборника жидкого аммиака в установку улавливания аммиака. Сюда же поступает продувочный газ.

Производительность колонны синтеза составляет 25 т/ч, объемная скорость газовой смеси на входе в колонну — 25 000 ч⁻¹.

Состав свежей азотоводородной смеси после гидрирования, %: H_2 — 74,25; N_2 — 24,75; Ar — 0,25; CH_4 — 0,75.

Колонна синтеза предназначена для получения аммиака из азотоводородной смеси (рис. VII.10). В кованосварную колонну вставлена насадка, состоящая из катализаторной коробки 5, теплообменника 10 и электроподогревателя.

Принцип работы колонны: через верхнюю крышку колонны поступает основной поток реагирующей газовой смеси. Двигаясь по кольцевой щели, образованной кожухом катализаторной коробки, соединенной с предварительным теплообменником и внутренней стенкой колонны, поток направляется в межтрубное пространство теплообменника, а отсюда через центральную трубу с электроподогревателем нагретый газ поступает в распределительный коллектор 2 верхней катализаторной полки 7 с трубчатым теплообменником. Затем газ

с газовая смесь последовательно проходит через внутренние 3 и наружные 4 трубки теплообменника, в которых она нагревается за счет теплоты, выделенной в результате реакции, и поступает в катализатор, находящийся между трубками.

Температурный режим на верхней трубчатой полке регулируется подачей байпасного газа 1 в коллектор 2. Выйдя из трубчатой части катализаторной коробки, газовая смесь последовательно проходит через нижерасположенные полки 6, 8, 9 с катализатором. Причем

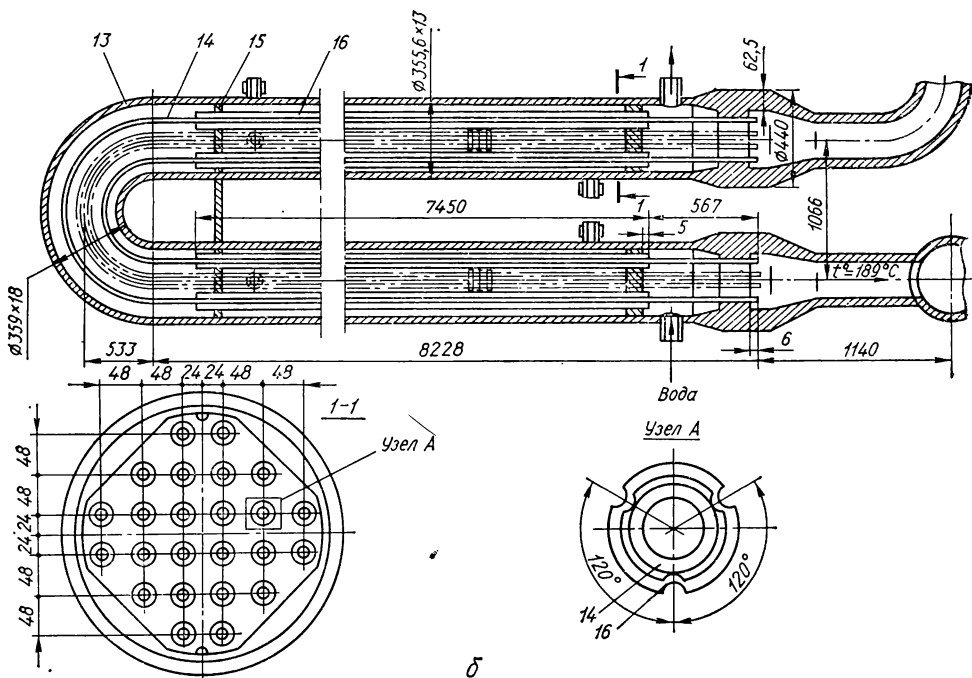
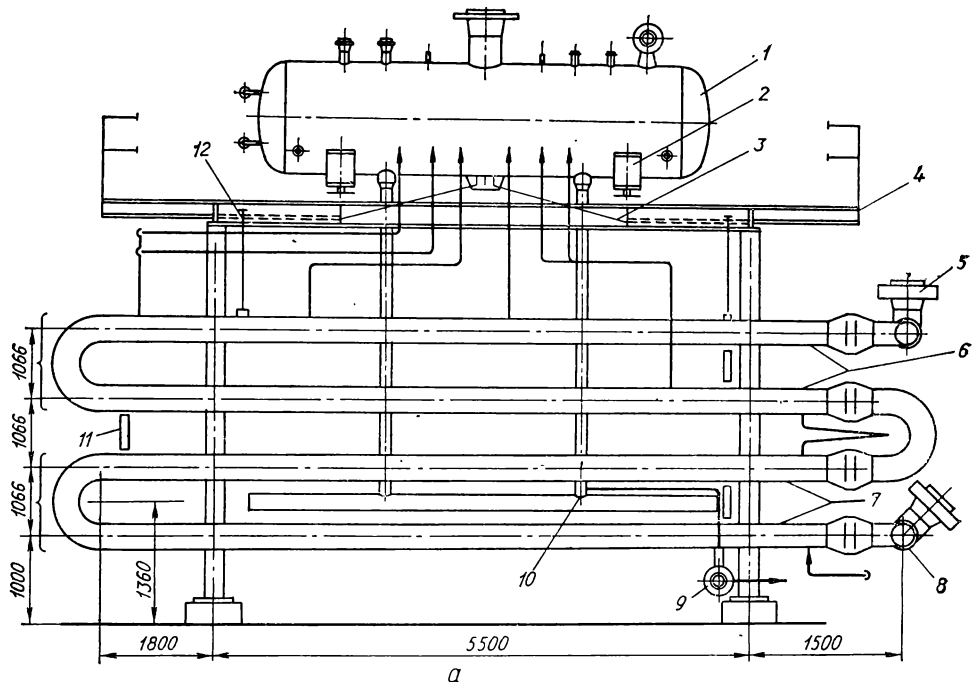


Рис. VII.11. Паровой котел (а — общий вид; б — разрезы):

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 трубы.

температурный режим в каждом слое катализатора регулируется на каждой из полок подачей байпасного газа. Выйдя из катализаторной коробки, конвертированный газ проходит трубчатую часть теплообменника 10, охлаждается и направляется в паровой котел.

Конструкция комбинированной полочной насадки объединяет положительные стороны трубчатой и полочной насадок и обеспечивает: высокую регулируемую температуру для интенсивного развития реакции, включение в работу нижних катализаторных слоев, возможность регулирования температурного режима по высоте всего слоя катализатора и невысокое гидравлическое сопротивление.

Кожух насадки колонны изолирован с двух сторон по всей высоте. В катализаторную коробку вмонтированы два кармана, в которые через крышку колонны вставляют многозонные термопары.

Крышки колонны соединены с корпусом и уплотнены двумя прокладками на обтюраторном кольце. Катализатор загружают в горизонтально расположенную катализаторную коробку через загрузочные люки. Коробка должна находиться вне колонны на специальном вибрационном устройстве для плотной укладки катализатора.

Конструктивные данные колонны синтеза. Общая высота корпуса составляет 16 700 мм, внутренний диаметр колонн синтеза — 1650 мм, толщина стенки обечайки — 160 мм. Наружный диаметр кожуха катализаторной коробки равен 1580 мм, внутренний диаметр катализаторной коробки — 1490 мм, диаметр центральной трубы с изоляцией — 29×20 , пирометрические карманы — 51×2 , наружные трубы Фильда — 45×2 , внутренние — 32×2 мм. Общее количество трубок в катализаторной коробке составляет 282 шт. при шаге 75 мм.

Паровой котел-утилизатор предназначен для охлаждения циркуляционного газа, выходящего из колонны синтеза аммиака, и получения пара. Котел горизонтальный, газотрубный, состоит из четырех параллельных вертикально расположенных секций-испарителей с экономайзерами и паросборника над секциями (рис. VII.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-компенсатором, имеющим лирообразную форму. Камеры верхнего ряда трубных решеток соединены 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, верхние два ряда — 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 установлено два предохранительных клапана, а на U-образных элементах — предохранительные разрывные пластинки, рассчитанные на повышение давления в котле не более чем на 5,88 МПа при одновременном разрыве двух газовых трубок.

Техническая характеристика котла-утилизатора. В трубном пространстве находится азотоводородная смесь, в межтрубном пространстве и паросборнике — вода и пар. Давление в трубном пространстве составляет 34,33 МПа, температура 650 К, в межтрубном пространстве и паросборнике давление равно 3,97 МПа, температура 520 К.

Размеры паросборника и экономайзера: длина 4980 и 11 320 мм (вместе с камерой), внутренний диаметр — 1371 и 330 мм.

Горячий теплообменник предназначен для нагревания циркуляционного газа, поступающего в колонну синтеза аммиака, циркуляционным газом, выходящим из парового котла-утилизатора.

Кованосварной корпус теплообменника имеет две плоские крышки. В трубки вставлены прямоугольные закругленные стержни с винтовым шагом. К трубным решеткам приварены конические камеры с патрубками. Входная камера имеет форму правильного конуса, патрубок ее расположен в штуцере крышки теплообменника.

Давление азотоводородно-аммиачной смеси в трубном и межтрубном пространствах составляет 34,33 МПа. Допускаемый перепад давления между межтрубным и трубными пространствами — 2,45 МПа. Температура 450—460 К. Общая длина аппарата составляет 11 700 мм, диаметр корпуса — 1064 мм. Поверхность теплообмена — 910 м².

Водяной конденсатор представляет собой вертикальный кожухотрубный двухходовой теплообменник с U-образными трубками, имеющими продольную и поперечные перегородки в межтрубном пространстве. Вода поступает в межтрубное пространство снизу, поднимается вверх по одной половине трубного пространства, опускается по другой и уходит из аппарата.

Газ поступает в трубки через коробку камеры. Охлажденный газ и сконденсировавшийся аммиак выходят из трубок в камеру, а из нее через патрубок в сепаратор. Жидкий аммиак стекает в сборник сепаратора, а газ проходит дополнительную сепарацию на сетках, после чего уходит из сепаратора.

Общая высота водяного конденсатора с сепаратором составляет 15,85 м, наружный диаметр аппарата — 1070 мм, поверхность теплообмена — 440 м². Газ проходит в трубном пространстве под давлением 34,33 МПа, вода — в межтрубном пространстве под давлением 0,442 МПа. Объем межтрубного пространства составляет 7,75 м³, сепаратора — 2,2 м³.

Холодный теплообменник с сепаратором расположен в общем вертикальном корпусе, состоящем из двух частей, соединенных с помощью фланцев. Сепаратор находится в верхней части корпуса. Теплообменник одноходовой, с коробчатыми трубчатыми решетками.

Теплообменная часть аппарата отделена от сепарационной перегородкой с прикрепленной к ней снизу кассетой, имеющей сепарирующую насадку и выходную коробку. Над коробкой в перегородке имеется отверстие для прохода отсепарированного газа в межтрубное пространство теплообменника. Для отвода отсепарированного жидкого аммиака из кассеты установлена сливная труба.

Холодный теплообменник кожухотрубный, общая высота его 13,77 м, внутренний диаметр — 684 мм. Внутренний диаметр корпуса

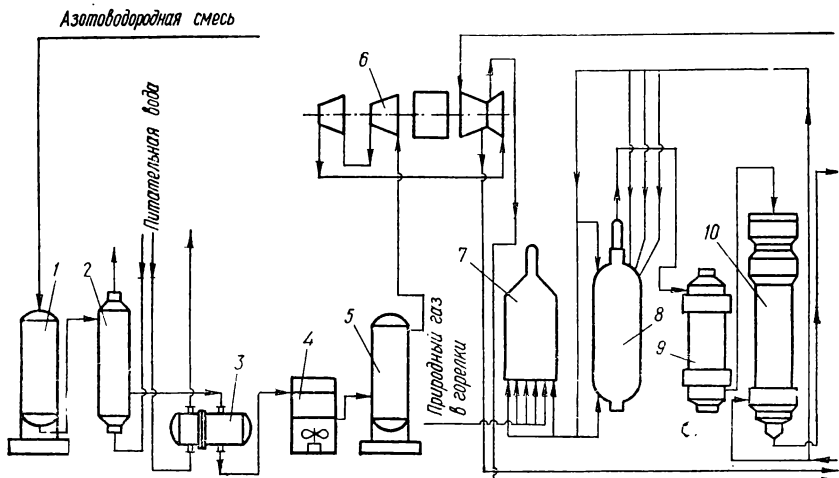


Рис. VII.12. Схема синтеза аммиака производительностью 1360 т/сут.

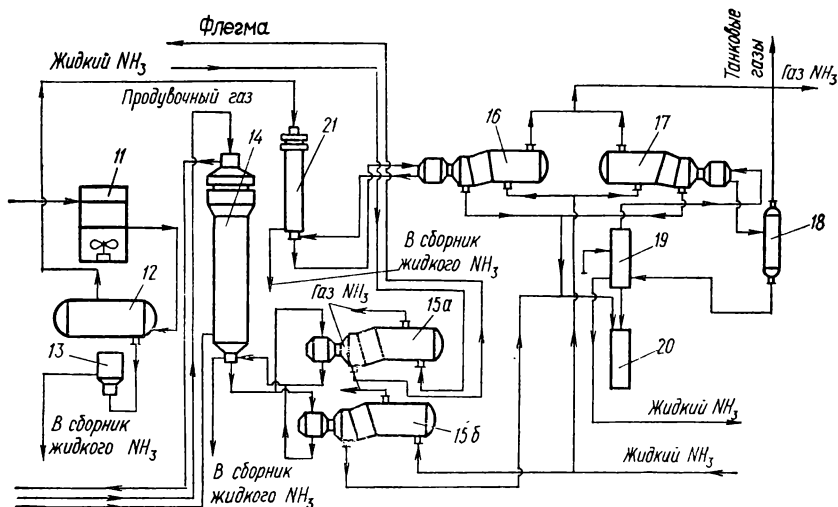
сепаратора равен 1200 мм. Поверхность теплообмена теплообменных трубок — 197 м².

Испаритель жидкого аммиака 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. Циркуляционный газ поступает в верхние половины U-образных трубок и уходит из нижних половин. Поверхность теплообмена составляет 115 м², трубки заполнены жидким аммиаком. Внутренний диаметр корпуса равен 1770 мм, общая длина аппарата — 7385 мм.

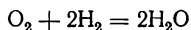
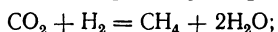
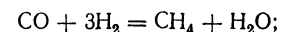
Магнитный фильтр предназначен для очистки жидкого аммиака от катализаторной пыли. Осаждение пыли осуществляется в потоке жидкого аммиака на магнитные элементы, вставленные в аппарат на стержне из парамагнитной стали. В верхней части стержней имеется скоба для удаления с них осажденной пыли. Фильтр периодически отключается для очистки. Высота корпуса фильтра составляет 1,494 м, внутренний диаметр — 80,3 мм.

Установка синтеза аммиака производительностью 1360 т/сут

После моноэтаноламиновой очистки вновь поступающая азотоводородная смесь проходит два теплообменника, расположенные в цехе конверсии СО (рис. VII.12). В первом теплообменнике смесь нагревается от 310 до 370 К тепловой парогазовой смеси после абсорбционно-холодильной установки. Во втором теплообменнике газ нагревается до 550—570 К парогазовой смесью после конверсии СО I ступени. Далее азотоводородная смесь поступает в метанатор 1 с содержанием примесей СО 0,6—0,8 % (об.) и СО₂ 100—300 млн⁻¹. Здесь газ проходит слой



никель-алюминиевого катализатора, где в результате реакций гидрирования



при температуре 620 К происходит тонкая очистка азотоводородной смеси до содержания $10\text{--}20 \text{ млн}^{-1}$ СО и 5 млн^{-1} CO_2 .

Сброс газа происходит через регулятор давления на факельную установку.)

Очищенная азотоводородная смесь из метанатора с температурой 620 К поступает в межтрубное пространство подогревателя деаэрированной воды 2, где охлаждается до 400 К, затем проходит межтрубное пространство подогревателя недеаэрированной воды 3, охлаждаясь до 330 К.

Окончательное охлаждение азотоводородной смеси до 313 К и конденсация водяных паров, образовавшихся в результате реакций гидрирования СО и CO_2 в метан, происходит в аппарате воздушного охлаждения 4. После отделения газового конденсата во влагоотделителе 5 газ с давлением 2,5 МПа направляется на всас I ступени центробежного компрессора азотоводородной смеси.

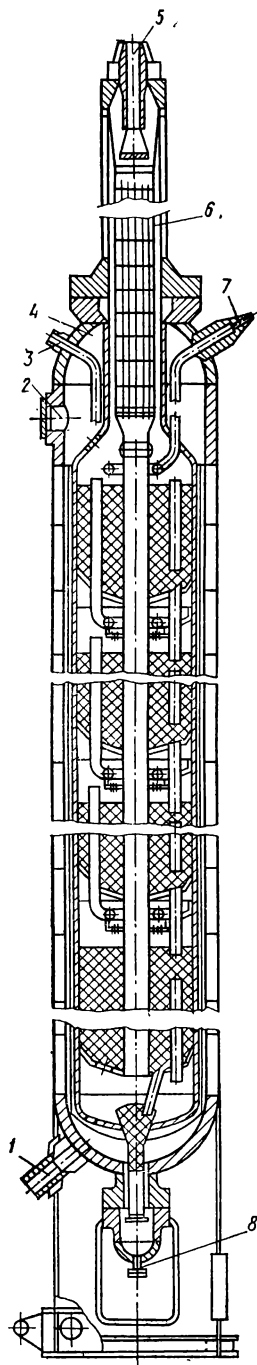
Пройдя последовательно все ступени, газ сжимается до давления 29,5 МПа и направляется в отделение синтеза.

После каждой ступени газ проходит холодильники воздушного охлаждения и влагоотделитель. Кроме того, на нагнетании II ступени газ дополнительно охлаждается в аммиачном испарителе.

Во избежание образования карбаматов при увеличении содержания CO_2 в газе после метанирования свыше 10 млн^{-1} предусмотрен впрыск жидкого аммиака, подаваемого насосами в линию нагнетания II ступени. Сконденсировавшийся аммиак вместе с газовым конденсатом

Рис. VII.13. Полочная колонна синтеза аммиака:

1 — вход аммиака; 2 — лаз; 3 — байпас на II полку; 4 — штуцер для термопары; 5 — выход газа; 6 — теплообменник; 7 — байпас на I полку; 8 — люк для выгрузки катализатора.



через сепаратор III ступени направляется на установку разгонки газового конденсата.

Сжатая до 29,5 МПа свежая азотоводородная смесь, направляемая в агрегат синтеза аммиака, имеет следующий состав, %: H_2 — 74,12; N_2 — 24,5; CH_4 — 1,07; Ar — 0,31; CO — 10—20 (млн⁻¹); CO_2 — 5 (млн⁻¹).

Эта смесь поступает в сепарационную часть конденсационной колонны 14. Барботируя через слой жидкого аммиака, газ дополнительно промывается от следов влаги и CO_2 .

В сепарационной части конденсационной колонны свежая азотоводородная смесь смешивается с циркуляционным газом, проходит по трубкам теплообменника конденсационной колонны и с температурой 316 К направляется в выносной теплообменник 10.

Проходя по межтрубному пространству, газ нагревается до 450—460 К, охлаждая конвертированный газ, идущий по трубкам, и далее направляется в колонну синтеза 8 (рис. VII.13)

При пуске системы свежая азотоводородная смесь, смешанная с циркуляционным газом, вначале поступает в пусковой подогреватель с огневым подогревом 7, затем в колонну синтеза 8.

В колонне синтеза газ проходит снизу вверх вдоль корпусов колонны и теплообменника, размещенного на горловине, и поступает в межтрубное пространство теплообменника. Здесь газ нагревается теплотой конвертированного газа до температуры начала реакции (690—710 К). Затем он последовательно проходит в колонне четыре полки катализатора под давлением 29,43—31,88 МПа при следующих температурах:

Полка	Температура газа, К	
	На входе	На выходе
I	700—710	790—800
II	730—750	780—790
III	730—750	770—780
IV	740—755	780—790

Для поддержания нормального температурного режима перед каждой полкой конвертированный газ смешивается с холодным байпасным газом.

Регулирование подачи газа по байпасам осуществляется из центрального пункта управления (ЦПУ) при помощи заслонок, установленных на каждом байпасе, по температуре газа в каталитических слоях. Пройдя четвертый слой катализатора, газ с температурой 770—790 К поднимается по центральной трубе и поступает в трубное пространство теплообменника, где охлаждается до 600—620 К, и выходит из колонны.

Перепад давления в колонне синтеза аммиака составляет 0,9866 МПа.

Далее газовая смесь поступает в трубки подогревателя воды 9, отдавая свою теплоту на нагревание питательной воды от 375 до 573 К. После подогревателя газ с температурой 488 К проходит трубное пространство выносного теплообменника 10, затем с температурой 340—343 К поступает в аппараты воздушного охлаждения 11, где из охлажденного газа конденсируется часть аммиака.

Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 12, а газовая смесь с температурой 313 К и давлением 28,53 МПа направляется на всасывание циркуляционного устройства, расположенного в третьем корпусе компрессора 6, где дожимается до 31,88 МПа, компенсируя потери давления в системе.

После циркуляционного устройства газовая смесь поступает в конденсационную колонну 14, проходит межтрубное пространство теплообменника, охлаждаясь до 291—293 К встречным потоком холодного газа, идущего из аммиачных испарителей 15. Далее газ поступает в испарители 15, где, проходя по трубкам высокого давления, охлаждается до 270—268 К. Испарители включены параллельно.

В конденсационной колонне и испарителях происходит окончательная конденсация аммиака из газа. В межтрубном пространстве испарителей кипит жидкий аммиак при температуре 263 К.

Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя 15а направляется на теплоиспользующую абсорбционно-холодильную станцию с температурой испарения 263 К. Жидкий аммиак возвращается со станции в испаритель.

Из испарителей смесь охлажденного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение сконденсировавшегося аммиака от газа. Затем, после смешения со свежим газом, проходит корзину с кольцами Рашига, где дополнительно сепарируется от капель аммиака, поднимается по трубкам теплообменника и направляется в выносной теплообменник.

Жидкий аммиак, отделившийся в сепараторе 12, проходит фильтр жидкого аммиака 13, где очищается от каталитической пыли, далее дросселируется до 4 МПа и отводится в сборник жидкого аммиака 19.

Жидкий аммиак, отделившийся в конденсационной колонне, дросселируется до 4 МПа и отводится в сборник 19.

В сепараторе 12 и конденсационных колоннах 14, 21 автоматически поддерживается постоянный уровень жидкого аммиака с помощью регулятора уровня, где предусмотрена сигнализация крайних положений (максимум, минимум).

Для предотвращения прорыва газа из сепаратора и конденсационной колонны в сборник, переброса жидкого аммиака в циркуляционное колесо при переполнении сепаратора, а также уноса жидкого аммиака в колонну синтеза при переполнении конденсационной колонны предусмотрены автоматические защитные блокировки, позволяющие отсечь линию спуска жидкого аммиака при минимальном уровне в сепараторе или в конденсационной колонне, а также открыть резервную линию выдачи жидкого аммиака из сепаратора или конденсационной колонны при максимальном уровне в них.

В сборниках жидкого аммиака 19 также автоматически поддерживается его постоянный уровень с помощью регуляторов. Имеется сигнализация крайних положений уровня (максимум, минимум).

В результате дросселирования в сборнике жидкого аммиака с 29,5 до 4 МПа происходит выделение растворенных в жидком аммиаке газов (H_2 , N_2 , CH_4 , Ar). Эти газы, называемые танковыми, содержат около 17 % NH_3 .

Выделение аммиака из танковых газов происходит в испарителе 17 за счет охлаждения газов до 255 К испаряющимся жидким аммиаком. Температура испарения жидкого аммиака 243 К. Сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 18, откуда поступает в сборник 19, а танковые газы дросселируются до 1,1—1,8 МПа и направляются в агрегат конверсии метана для сжигания в трубчатых печах.

Для поддержания в агрегате количества инертных примесей на определенном уровне производят постоянную продувку после сепаратора жидкого аммиака 12.

Продувочные газы под давлением 29,5—32 МПа направляются на вымораживание аммиака, для чего поступают в межтрубное пространство теплообменника конденсационной колонны продувочных газов 21, охлаждаются за счет теплообмена с газом, идущим из испарителя 16, проходят испаритель 16 и с температурой 247 К возвращаются в конденсационную колонну. В сепарационной части конденсационной колонны происходит отделение сконденсировавшегося аммиака, а газовая смесь поднимается по трубкам теплообменника, нагреваясь вновь поступающими продувочными газами до температуры 308 К.

Отделившийся жидкий аммиак направляется в сборники 19. Автоматическая защита конденсационной колонны продувочных газов и испарителей 16, 17 аналогична автоматической защите конденсационной колонны 14 и испарителя 15.

На выходе продувочных газов из конденсационной колонны 21 установлен регулятор давления, поддерживающий давление перед колонной синтеза, в том числе в сепараторах для вымораживания аммиака. Далее продувочные газы смешиваются с танковыми и направляются в агрегат конверсии метана для сжигания в трубчатых печах.

Для сбора дренажей установлена промежуточная дренажная емкость 20, откуда выдается аммиачная вода на склад жидкого аммиака в специально предусмотренный сосуд для аммиачной воды.

Флегма из испарителя 15 направляется в теплоиспользующую абсорбционно-холодильную станцию с температурой 263 К.

Газообразный аммиак из межтрубного пространства испарителя 15б идет на переработку. Давление газообразного аммиака составляет

около 0,3 МПа. Жидкий аммиак подается в этот испаритель из сборника 19. Газообразный аммиак из испарителя танковых и продувочных газов при температуре 303 К направляется в газгольдер. Жидкий аммиак подается в эти испарители из сборников 19 или со склада.

Из сборников 19 жидкий аммиак с температурой около 285 К после дросселирования до 1,8 МПа направляется на склад.

6. АППАРАТЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ СХЕМУ МЕТАНИРОВАНИЯ И СИНТЕЗА АММИАКА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 1420(1360) Т/СУТ

Для обеспечения очистки газа от СО и СО₂ устанавливают агрегат метанирования, состоящий из метанатора, двух подогревателей воды, аппарата воздушного охлаждения и влагоотделителя.

Метанатор (рис. VII.14) — вертикальный аппарат, высота его 8,2 м, внутренний диаметр 3,8 м (максимально возможный по условиям транспортирования). Метанатор загружен таблетированным никель-алюмохромовым катализатором марки ТО в один слой. Объем катализатора составляет 40,5 м³, высота слоя равна $\frac{40,5}{0,785 \cdot 3,8^2} = 3,6$ м.

Объемная скорость газа составляет $\frac{175500}{40,5} = 4340$ м³ газа/м³ катализатора в час. Расчетная температура корпуса принята 723 К. Аппарат выполняется из стали 12ХМ. Для равномерного распределения газа по сечению аппарата над слоем катализатора установлена распределительная решетка. Аппарат оснащен 10—12 термомпарами для замера температуры по высоте и сечению катализатора. Сравнительная характеристика метанаторов агрегата АМ-76 и фирмы «Кемико» приведена в табл. 46.

Таблица 46. Параметры работы метанатора по унифицированному агрегату АМ-76 и агрегату фирмы «Кемико»

Показатель	Единица измерения	Данные, принятые в проекте	
		унифицированного агрегата АМ-76	агрегата фирмы «Кемико»
Производительность агрегата	т/сут	1420	1360
Температурный режим	К	570—620	580—621
Давление процесса	МПа	2,55	2,678
Содержание в исходном газе СО	%	0,59	0,58
СО ₂	млн ⁻¹	—100	—500
Содержание в газе после метанирования СО	млн ⁻¹	1—10	0
СО ₂	млн ⁻¹	1—5	0
Объемная скорость	ч ⁻¹	4340	5100
Линейная скорость	м/с	0,39	0,473
Максимально допустимая температура в метанаторе (расчетная)	К	723	755

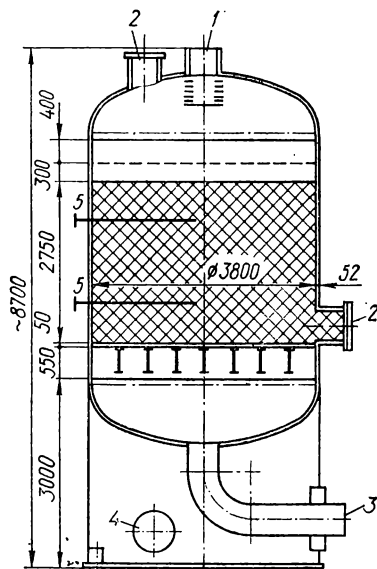
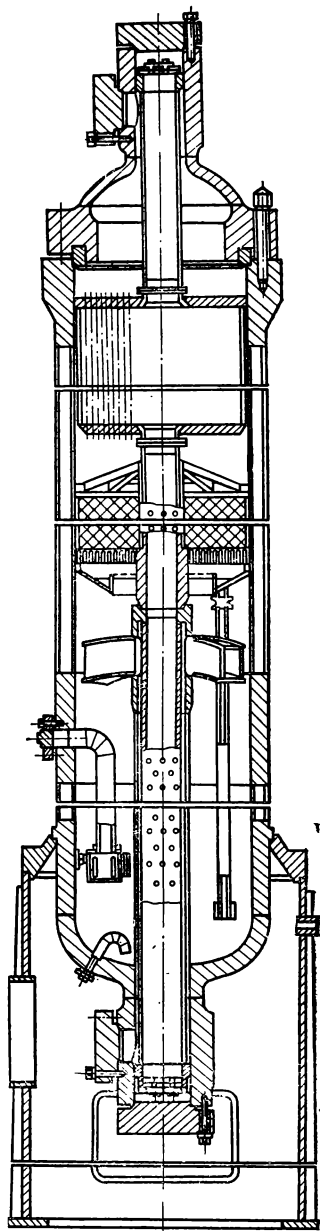


Рис. VII.14. Полочный метанатор:
1 — вход газа; 2 — люки; 3 — выход газа; 4 — лаз; 5 — штуцера для термомпары.

Рис. VII.15. Конденсационная колонна.



Подогреватель питательной воды высокого давления — вертикальный аппарат внутренним диаметром 1800 мм, высотой 8520 мм, с витыми теплообменными трубками. Поверхность теплообмена (по среднему диаметру труб) равна 915 м². Он предназначен для нагрева деаэрированной питательной воды (56—63 т/ч) давлением 12,75 МПа от 375 до 556—573 К. Количество отводимой теплоты составляет $51,08 \times 10^6$ кВт/ч. Газ при этом охлаждается от 608 до 385 К.

Подогреватель питательной воды низкого давления представляет собой горизонтальный аппарат с U-образными трубками, внутренним диаметром 1200 мм, длиной 7780 мм. Поверхность теплообмена равна 600 м².

Аппарат воздушного охлаждения предназначен для охлаждения азотоводородной смеси от 331—333 до 316 К и конденсации водяных паров, образовавшихся в результате реакции метанирования.

Тип аппарата — АВЗ-МТ-1 зигзагообразный. Диаметр труб 25×

$\times 2$ мм. Длина труб в секции — 8000 мм. Общая поверхность теплообмена — 7050 м². Влагодотделитель, предназначенный для отделения сконденсировавшихся паров воды, имеет внутренний диаметр 2400 мм, высоту 10,0 м. Схема конденсационной колонны аммиака представлена на рис. VII.15.

Для сжатия азотоводородной смеси и циркуляции газа в системе синтеза применяется один центробежный компрессор с приводом от паровой турбины комбинированного типа с выдачей пара давлением 4 МПа и температурой 636—644 К.

Номинальная мощность турбины при частоте вращения $N = 11\,268$ об/мин и номинальных параметрах пара, подаваемого на турбину, $P_n = 9,9$ МПа и $T = 755$ К составляет 32000 кВт.

При давлении всаса $P_{вс} = 2,45$ МПа производительность компрессора составляет 186 000 м³/ч. Он обеспечивает также необходимую циркуляцию в системе отделения синтеза.

Колонна синтеза аммиака выполнена с обжатой горловиной и имеет полочную насадку. Внутренний диаметр колонны составляет 2400 мм, объем катализатора — 43 м³. Для охлаждения корпуса колонны газ пропускается по кольцевой щели между корпусом и насадкой. Расчетная температура корпуса 520 К. Насадка колонны состоит из катализаторной коробки и предварительного теплообменника. В катализаторной коробке размещены четыре полки с катализатором. На каждую полку для поддержания необходимого температурного режима предусмотрена подача газа по байпасу с температурой 440—470 К. Съем аммиака с 1 м³ катализатора составляет 33 т/сут.

Для пуска агрегата синтеза аммиака, а также при кратковременных нарушениях автотермичности процесса предусмотрена подача горячего газа, нагретого в огневом подогревателе, на первую полку.

В верхней части колонны на горловине расположен предварительный теплообменник, предназначенный для рекуперации теплоты конвертированного и нагревания неконвертированного газа до начала реакции.

Теплообменник кожухотрубного типа. Корпус теплообменника высокого давления имеет внутренний диаметр 1000 мм, высоту 7 м. Диаметр трубы равен $12 \times 1,5$ мм, количество труб — 1920 шт. Поверхность теплообменника — 450 м².

Пусковой подогреватель с огневым подогревом служит для нагревания азотоводородной смеси в период пуска и восстановления катализатора в колонне синтеза, а также нагревания газа при нарушениях автотермического режима в колонне синтеза.

Азотоводородная смесь нагревается за счет теплоты, выделяемой при сгорании природного газа в горелках.

Пусковой подогреватель представляет собой вертикальный аппарат, состоящий из корпуса низкого давления и змеевиков высокого давления.

Внутренний диаметр аппарата равен 3530 мм, диаметр труб змеевика — 102×16 мм. Поверхность теплообмена змеевиков — 134 м², материал — нержавеющая сталь. Аппарат футерован огнеупорным материалом.

Подогреватель воды предназначен для подогрева питательной воды от 375 до 550—560 К за счет теплоты реакции синтеза аммиака. Конвертированный газ охлаждается в нем от 590—610 до 470—490 К.

Подогреватель воды представляет собой аппарат вертикального типа с внутренним диаметром корпуса 1600 мм, где расположены 1722 трубки диаметром $22 \times 3,5$ мм. Поверхность теплообмена составляет 925 м². Охлаждаемый газ проходит по трубкам сверху вниз, нагреваемая вода — по межтрубному пространству противотоком газу.

Выносной теплообменник предназначен для предварительного нагревания газа, поступающего в колонну синтеза аммиака, и представляет собой аппарат вертикального типа, состоящий из корпуса высокого давления и насадки. Внутренний диаметр корпуса равен 1600 мм, высота — 17 820 мм.

Насадка представляет собой теплообменник кожухотрубного типа из 7112 трубок диаметром $12 \times 1,5$ мм. Поверхность теплообмена — 3200 м².

Блок аппаратов воздушного охлаждения предназначен для охлаждения азотоводородной смеси, выходящей из выносного теплообменника, и конденсации аммиака. Блок состоит из шести аппаратов воздушного охлаждения, каждый из которых разделен на три секции.

Воздух нагнетается двумя осевыми вентиляторами, установленными под каждым аппаратом. Газовая смесь охлаждается от 338—348 до 313 К. Тип аппарата — горизонтальный. Диаметр труб равен $25 \times 4,5$ мм, длина — 8000 мм, диаметр ребер — 49 мм. Общая поверхность теплообмена по оребренным трубкам составляет $2550 \times 6 = 15\,300$ м². Давление питательной воды равно 0,7 МПа, температура — до 323 К.

Сепаратор жидкого аммиака предназначен для сепарации аммиака, сконденсировавшегося в блоке аппаратов воздушного охлаждения. Аппарат установлен на всасе циркуляционного колеса, размещенного на одном валу с компрессором азотоводородной смеси.

Сепаратор является аппаратом горизонтального типа, имеющим большую поверхность сепарации. Окончательная очистка от капель жидкого аммиака осуществляется в сепарирующих пакетах из металлических сеток.

Внутренний диаметр сепаратора равен 2400 мм, длина корпуса — 7995 мм. В сепарационную часть аппарата по трубе диаметром 480×12 мм, имеющей отверстия, подается газ.

Циркуляционное колесо предназначено для циркуляции газовой смеси в агрегате синтеза и расположено в последнем корпусе компрессора азотоводородной смеси. По характеристике циркуляционного колеса азотоводородного компрессора фирмы «ТЕК» давление всаса составляет 28,925 МПа, давление нагнетания — 31,88 МПа; температура всаса — 313 К.

Количество газа на 1 т аммиака на всасе равно 2888,3 м³, или 1114,7 кг. Для обеспечения производительности колонны 1420 т/сут количество циркуляционного газа может составлять 770 000—820 000 м³/ч при перепаде давления 2,45—1,96 МПа.

Конденсационная колонна предназначена для рекуперации холода, приносимого циркуляционным газом из аммиачного испарителя, и

Таблица 47. Сравнительная характеристика испарителей жидкого аммиака

Показатель	Единица измерения	АМ-70	АМ-76
Внутренний диаметр	мм	2200	3200
Общая длина	мм	12 150	13 814
Поверхность теплообмена	м ²	520	990
Диаметр трубок	мм	22×3,5	22×3,5
Число трубок	шт.	526	990
Масса аппарата	т	68,65×2 = 137,3	123,5

сепарации аммиака, сконденсировавшегося в аппаратах вторичной конденсации.

Конденсационная колонна состоит из корпуса высокого давления и насадки. Насадка состоит из теплообменника, расположенного в верхней части, и сепаратора, состоящего из корзины с полуфарфоровыми кольцами Рашига и свободного сепарационного объема. Внутренний диаметр колонны равен 2000 мм, высота корпуса — 16,55 м. Общая высота аппарата составляет 19,95 м. Теплообменник — кожухотрубный, из труб диаметром 14×2 мм, поверхность 2120 м².

В сепарационную часть конденсационной колонны в слой жидкого аммиака подводится свежий газ для удаления следов СО₂ и влаги. Высота среднего уровня жидкости в этой части равна 2600 мм.

Испаритель жидкого аммиака предназначен для охлаждения циркуляционного газа и конденсации аммиака. В агрегатах производства аммиака мощностью 1360 т/сут (АМ-70) установлено два горизонтальных испарителя с U-образными трубками. В агрегате АМ—76 производство аммиака обеспечивается холодом только из абсорбционной водоаммиачной холодильной станции. Применение одного источника холода дает возможность объединить два испарителя в один, что, в свою очередь, упрощает обслуживание, уменьшает массу аппарата, длину трубопроводов и т. д. (табл. 47).

Газовая смесь поступает в трубное пространство с температурой 293—298 К и охлаждается до 270—280 К. Испаритель представляет собой аппарат горизонтального типа с U-образными трубками. Внутри аппарата расположено сепарирующее устройство в виде сетчатых элементов.

Испаритель обеспечивает тепловую нагрузку, равную 47,72 МДж.

Для защиты метанатора в агрегате АМ-76 в случае проскока оксидов углерода выше допустимого газ перед метанатором автоматически сбрасывается на факел по импульсу, возникающему при повышении температуры.

Для стабилизации процесса метанирования температуру газа перед метанатором автоматически поддерживают постоянной при помощи байпаса газа теплообменника, подогревающего газ перед метанатором.

Во избежание повышения температуры газа, выходящего из колонны синтеза, свыше 625 К предусмотрено автоматическое ее регулирование при помощи байпаса газа, поступающего в колонну помимо выносного теплообменника.

Таблица 48. Сравнительная характеристика агрегатов синтеза аммиака АМ-76 и фирмы «Кемико»

Показатель	Единица измерения	Агрегат АМ-76	Агрегат фирмы «Кемико»
Производительность агрегата	т/сут	1420	1360
Давление на нагнетании центробежного колеса	МПа	32,0	33,578
Количество циркуляционного газа (перед колонной)	нм³/ч	770 000	66 3000
Объем катализатора в колонне синтеза	м³	43	45,4
Объемная скорость	ч ⁻¹	17 900	14 600
Внутренний диаметр корпуса колонны	мм	2400	2490
Высота корпуса колонны (без внутреннего теплообменника)	м	22,15	17
Температура газа на выходе из колонны синтеза	К	606	753—769
Содержание аммиака на входе	% (об.)	3,8	2,9
на выходе		15,4	16
Содержание инертных примесей (СН ₄ + Ar) перед колонной синтеза	% (об.)	14,5	14,25
Съем NH ₃ с 1 м³ катализатора в сутки	т/м³·сут	33	30
Тип колонны синтеза	—	Полочная (4 полки) с обжатой горловиной; малый теплообменник размещен над катализаторной коробкой; выносной большой теплообменник	Полочная (3 полки) с обжатой горловиной; два выносных теплообменника

Сравнительная характеристика систем синтеза аммиака АМ-76 и фирмы «Кемико» приведена в табл. 48. Как следует из таблицы, агрегат отечественного производства имеет более высокие показатели, чем агрегат передовой иностранной фирмы.

С. П. Челобова, Т. А. Аксельрод и В. И. Гаганова проанализировали показатели установок синтеза аммиака разной производительности под давлением 29,5 и 49 МПа. На рис. VII.16 приведены схемы этих установок.

Для агрегата синтеза, работающего на газе без инертных примесей, циркуляция газа осуществляется с помощью инжектора. В агрегате, работающем на газе с инертными примесями, циркуляция производится при помощи центробежного циркуляционного компрессора.

При 49 МПа, как и при 29,5 МПа, свежий газ после промывки его жидким азотом вводится в цикл перед колонной синтеза; газовую смесь, содержащую инертные примеси и влагу, вводят в цикл перед сепаратором, чтобы газ промывался конденсирующимся аммиаком.

Как видно из рис. VII.16, повышение давления процесса от 31,9 до 49 МПа дает возможность упростить схему агрегата, поскольку отпа-

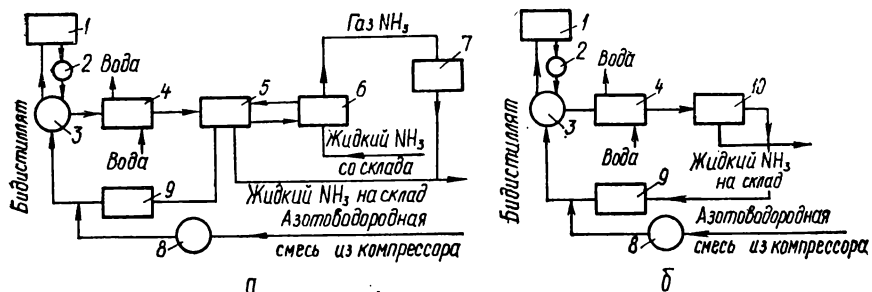


Рис. VII.16. Схема циклов синтеза аммиака (а — под давлением 29,5 МПа; б — 49 МПа):

1 — котел-утилизатор; 2 — насос; 3 — колонна синтеза; 4 — водяной конденсатор; 5 — конденсационная колонна; 6 — испаритель; 7 — аммиачно-холодильная установка; 8 — фильтр; 9 — циркуляционный компрессор; 10 — сепаратор.

дает необходимость в двухступенчатой конденсации аммиака; благодаря этому из состава агрегата исключается теплообменник конденсационной колонны, аммиачный испаритель и аммиачно-холодильная установка (для конденсации газообразного аммиака), соответственно уменьшается длина коммуникаций, количество арматуры, контрольно-измерительных приборов и т. д.

Удельный расход электроэнергии (на 1 т NH_3) в системах синтеза аммиака на сжатие и циркуляцию газа и на сжижение газообразного аммиака при 31,9 МПа составляет 1926 МДж при работе на газе без инертных примесей и 2380 МДж — на газе, содержащем инертные примеси.

При давлении 49 МПа для работы на газе без инертных примесей удельный расход энергии уменьшается на 150 МДж благодаря тому, что исключается расход энергии на сжижение газообразного аммиака, а для циркуляции газа в системе синтеза могут быть применены инжекторы.

Габариты аппаратов с системах синтеза аммиака, работающих на азотоводородной смеси без инертных примесей, приведены в табл. 49.

В системах среднего давления (29,5 МПа) для сжижения аммиака потребляется холод в количестве 12 540 и 18 800 кДж/ч соответственно возрастанию производительности системы от 200 до 300 тыс. т/год NH_3 .

Для систем, работающих на азотоводородной смеси, содержащей инертные примеси, при такой же производительности, как у агрегатов, приведенных в табл. 49, требуется увеличение диаметра колонны на 17—20 %, поверхности водяных конденсаторов — на 47—50 %, поверхности испарителей — на 42 %. Потребность в холоде для сжижения газообразного аммиака возрастает при этом на 47 %.

Удельные металлозложения для агрегатов, работающих на газе без инертных примесей, приведены в табл. 50.

Слеует отметить, что металлозложения для систем, работающих на азотоводородной смеси с инертными примесями, возрастают на 32 % при 29,5 МПа и на 24 % при 49 МПа по сравнению с системами, работающими на газе без инертных примесей.

Таблица 49. Характеристика аппаратов в системах синтеза аммиака

Аппараты и их параметры	Производительность агрегатов, тыс. т/год			
	200		300	
	при 29,5 МПа	при 49 МПа	при 29,5 МПа	при 49 МПа
Диаметр колонны синтеза, м	1,6	1,4	2,0	1,6
Поверхность теплообмена водяного конденсатора, м ²	630	800	990	1200
Конденсационная колонна				
диаметр, м	1,3	—	1,6	—
высота, м	9	—	9	—
Сепаратор				
диаметр, м	—	1,3	—	1,6
высота, м	—	6	—	6
Поверхность теплообмена в испарителе, м ²	320	—	480	—

Таблица 50. Удельные металловложения в агрегаты синтеза аммиака, работающие на газе без инертных примесей, кг на 1 т/год NH₃

Отделения	Производительность агрегата, тыс. т/год			
	200		300	
	при 32 МПа	при 49 МПа	при 32 МПа	при 49 МПа
Компрессии газов	2,1	2,3	1,83	1,95
Синтеза аммиака	3,65	2,53	3,74	2,43
Аммиачно-холодильная установка	0,5	—	0,41	—
Всего	6,25	4,83	5,98	4,38

По отделениям компрессии и синтеза аммиака удельные металловложения в целом снижаются на 22—27 % при переходе с давления 32 МПа на давление 49 МПа.

На рис. VII.17 приведена характеристика промышленного процесса синтеза аммиака (по данным К. А. Ванчини) в зависимости от применяемого давления.

Колонны синтеза аммиака являются наиболее сложным оборудованием аммиачных систем. Конструкция колонны и материалы, из которых она изготовлена, должны обладать высокой прочностью, обеспечивать длительную безопасную работу при высоких давлениях и температурах и предотвращать обезуглероживающее действие водорода на стальной корпус. Важным требованием к конструкции колонны является ее высокая производительность, в связи с чем в колонну стремятся загрузить максимальное количество катализатора.

В современных установках синтеза аммиака большой производительности диаметр колонн составляет 1,65—2,40 м. Увеличение диаметра колонны при высоких давлениях связано с утолщением стенок

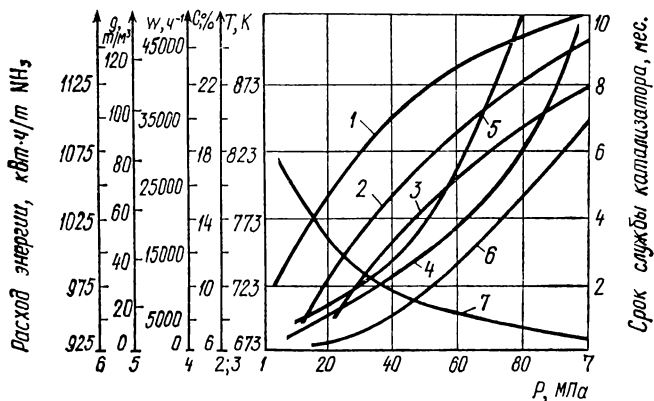


Рис. VII.17. Характеристика промышленного процесса синтеза аммиака:

1 — средняя температура контактирования, К; 2 — концентрация аммиака в газе, % (об.); 3 — концентрация инертных примесей в газе, % (об.); 4 — объемная скорость, ч^{-1} ; 5 — удельная производительность катализатора, т/м^3 ; 6 — расход энергии, кВт · ч/т NH_3 ; 7 — средний срок службы катализатора, мес.

ее корпуса, поэтому целесообразнее конструировать более высокие колонны.

Для обеспечения оптимального температурного режима зоны катализа в верхней части колонны размещают прямоточные или двойные противоточные теплообменные трубки, пространство между которыми заполнено катализатором. Путем отвода реакционной теплоты через стенки трубок в катализаторной коробке поддерживают оптимальный температурный режим. Среднюю и нижнюю части колонны оборудуют полками, на которых находится катализатор.

Таблица 51. Техничко-экономические показатели установок синтеза аммиака различной мощности

Статья расходов на 1 т	Агрегат производи- тельностью 600 т/сут			Агрегат производи- тельностью 1360 т/сут		
	Коли- чество	Цена, руб.	Сум- ма, руб.	Коли- чество	Цена, руб.	Сумма, руб.
Природный газ, тыс. м^3	1,067	28,00	29,88	1,257	28,00	35,2
Катализатор	—	—	3,16	—	—	2,48
Электроэнергия, тыс. кВт·ч	0,812	15,56	12,63	0,077	15,56	1,2
Пар, т	—	—	—	0,67	6,9	4,62
Вода артезианская, м^3	—	—	—	2,0	0,13	0,026
Вода обессоленная, м^3	3,0	0,24	0,70	4,99	0,28	1,40
Вода обратная, м^3	462	5,76	2,61	—	—	—
Итого	—	—	48,98	—	—	44,92
Содержание и эксплуатация химического оборудования, амортизация зданий, сооружений, цеховые и общезаводские расходы	—	—	28,02	—	—	30,08
Общезаводская себестоимость	—	—	78	—	—	75

В настоящее время применяют в основном колонны с полочной насадкой, которые имеют более простую конструкцию.

В современных колоннах толстостенные элементы (корпус и крышки), работающие под высоким давлением, не подвергаются действию высокой температуры благодаря тому, что поток поступающего холодного газа направляется вдоль внутренних стенок колонны (холодный байпас).

Примерные технико-экономические показатели установок синтеза аммиака различной мощности приведены в табл. 51. Как видно из приведенных данных, крупнотоннажные установки дают возможность получать относительно дешевую продукцию, при этом резко снижаются удельный объем аппаратуры, капитальные затраты и площадь застройки.

7. КОМПРЕССОРЫ ДЛЯ СЖАТИЯ ГАЗОВ

Азотные заводы оборудованы мощными компрессорами высокого давления.

При конверсионном методе получения азотоводородной смеси газ по выходе из цеха конверсии поступает в отделение компрессии. В первых трех ступенях компрессора поршневого типа газ сжимается до давления 1,6—2,7 МПа, затем направляется на очистку от оксида углерода (IV).

В результате очистки от CO_2 объем газа уменьшается примерно на 28 %. Очищенный газ поступает далее в IV и V ступени компрессора, сжимается здесь до давления 11,76—12,75 МПа и направляется на очистку от оксида углерода (II). Затем газ возвращается в компрессор и сжимается в VI ступени до давления 32 МПа.

Для сжатия конвертированного газа применяются горизонтальные двухрядные поршневые компрессоры типа 1Г-226/320 производительностью 16 000 м³/ч.

Для сжатия азотоводородной смеси до 29,5—32 МПа предназначены горизонтальные шестирядные компрессоры 6М40-320/320 оппозитного типа (со встречным движением поршней). Производительность таких компрессоров достигает 19 000 м³/ч. Компрессор снабжен устройством, позволяющим автоматически регулировать его производительность в пределах от 100 до 70 %.

Азотоводородная смесь, получаемая криогенным методом из коксового газа, на выходе из криогенного блока находится под давлением 0,9 МПа. Для сжатия газа до 32 МПа применяются двухрядные четырехступенчатые компрессоры поршневого типа 3Г-83-10/320 производительностью 16 000 м³/ч.

Циркуляция азотоводородной смеси в системе и сжатие ее от 27,458 до 31,88 МПа осуществляется при помощи горизонтальных поршневых компрессоров типа 5Г-6-285/320 (производительностью 360 м³/ч).

В последние годы для дожатия циркулирующей азотоводородной смеси стали применять центробежные циркуляционные компрессоры типа ЦКО-7. В корпусе высокого давления вместе с компрессором смонтирован электродвигатель. Компрессор представляет собой секционную 14-ступенчатую машину (рис. VII.18).

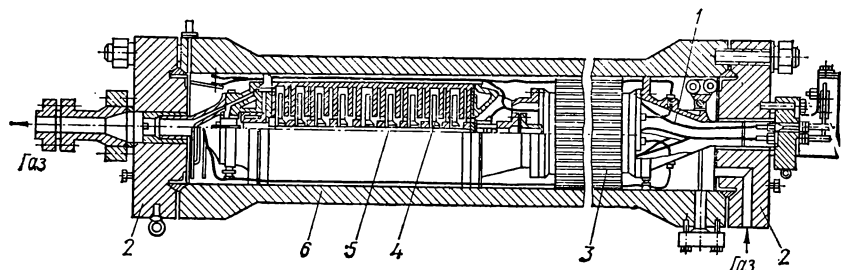


Рис. VII.18. Циркуляционный центробежный компрессор (ЦЦК):

1 — электропровода; 2 — крышки; 3 — электродвигатель; 4 — рабочее колесо; 5 — вал компрессора; 6 — корпус высокого давления.

Производительность компрессора — $450 \text{ м}^3/\text{ч}$ при давлении нагнетания 32 МПа, потребляемая мощность 5100 кВт, частота вращения вала 2970 об/мин.

При давлении 44,2—49,0 МПа и использовании чистой азотоводородной смеси (после промывки жидким азотом) достигается высокая степень превращения H_2 и N_2 в аммиак, благодаря чему появляется возможность осуществлять циркуляцию газа в системе с помощью инжектора. В этом случае давление снижается на 5,8—7,8 МПа по сравнению с давлением газа после дожимающего (циркуляционного) компрессора, но зато из схемы агрегата исключается циркуляционный компрессор. Для работы на газе, содержащем инертные примеси, применение инжектора менее целесообразно, так как при двойном падении давления (вследствие накопления в цикле инертных газов и за счет инъекции) значительно уменьшится степень превращения азотоводородной смеси в аммиак.

Для начального сжатия, главным образом конвертированного газа, начинают применять турбокомпрессоры большой производительности ($54\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$) при конечном давлении 3 МПа. После турбокомпрессора газ сжимается до конечного давления 32 МПа в газовом компрессоре высокого давления.

8. ВЫДЕЛЕНИЕ АММИАКА ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Полученный аммиак выделяют из азотоводородной смеси путем ее охлаждения. При этом часть аммиака переходит в жидкое состояние и выводится из системы, оставшийся газ циркуляционными компрессорами или турбокомпрессорами возвращается в цикл и присоединяется к свежему газу.

Чем ниже температура конденсации аммиака, тем меньше газообразного аммиака остается в азотоводородной смеси и тем большее количество NH_3 конденсируется. Количество аммиака, остающегося в азотоводородной смеси, приближенно определяется давлением его насыщенных паров p_{NH_3} , значения которого при различных температурах приведены ниже:

$T, \text{ К}$	313	303	293	283	273	263	253
$p_{\text{NH}_3}, \text{ МПа}$	1,554	1,166	0,857	0,615	0,424	0,291	0,19

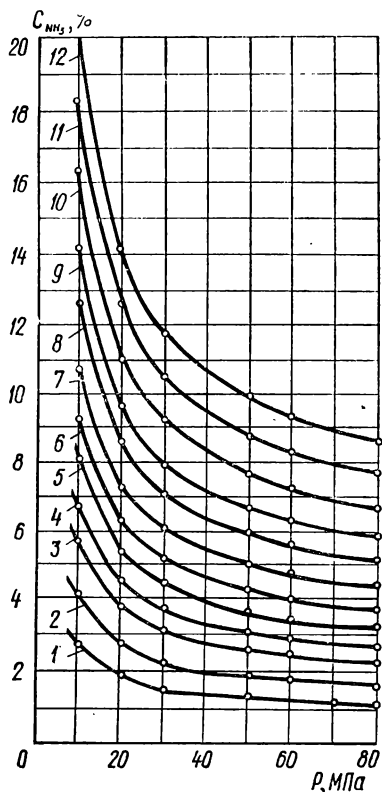


Рис. VII.19. Зависимость концентрации аммиака в азотоводородной смеси (при насыщении) от давления и температуры, К:

1 — 253; 2 — 263; 3 — 273; 4 — 278;
5 — 283; 6 — 288; 7 — 293; 8 — 298;
9 — 303; 10 — 308; 11 — 313; 12 — 318.

затора при давлении 29,5 МПа увеличивается в 1,57 раза, а при давлении 49 МПа — в 1,24 раза.

Данные о производительности катализатора в зависимости от температуры конденсации и содержания инертных примесей в газе приведены в табл. 52.

В табл. 53 сопоставлены показатели систем синтеза аммиака при давлениях 32 и 49 МПа и оптимальных параметрах процесса. Сравнение проведено для систем, работающих на газе, не содержащем инертных примесей (после промывки жидким азотом) и содержащем до 1 % инертных примесей (после медно-аммиачной очистки).

Из данных таблицы следует, что при 49 МПа и 10%-м содержании инертных примесей в циркуляционном газе производительность катализатора в 1,85 раза выше, чем при 32 МПа и таком же содержании инертных примесей; расход азотоводородной смеси на 1 т NH_3 при этом сокращается на 100 м³.

Для конденсации газообразного аммиака газовую смесь охлаждают сначала водой, затем испаряющимся аммиаком.

А. Т. Ларсон и С. А. Блэк экспериментально установили, что в газовой смеси остается значительно больше аммиака, чем следует по расчету, исходя из парциального давления его насыщенных паров. Это объясняется тем, что при высоких давлениях в охлажденной газовой смеси может находиться значительное количество жидкого аммиака в виде мельчайших капелек тумана. Содержание аммиака в газовой смеси (в процентах NH_3) после его конденсации можно определить по формуле Ларсона и Блэка:

$$\lg [\% \text{NH}_3] = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T}, \quad (20)$$

где P — общее давление в системе, МПа; T — температура газовой смеси на выходе из аппарата, К.

Данные по содержанию аммиака в азотоводородной смеси в зависимости от температуры и давления приведены на рис. VII.19.

По расчетам С. П. Челобовой, Т. А. Аксельрод, В. И. Гагановой, при снижении температуры конденсации аммиака из газа, не содержащего инертных примесей, от 308 до 263 К производительность катали-

Таблица 52. Зависимость производительности 1 м³ катализатора G от температуры конденсации и содержания примесей

Температура конденсации, К	P = 29,5 МПа				P = 49 МПа			
	A ₃	A ₁	A ₂	G, т NH ₃ /сут	A ₃	A ₁	A ₂	G, т NH ₃ /сут
Газ, не содержащий инертных примесей (CH ₄ и Ar)								
308	9,2	7,5	18	49,2	7,65	5,3	24,0	138
293	6,0	4,6	18	62,6	5,05	3,3	24,3	155
283	4,5	3,35	18	68,5	3,75	2,4	24,3	162
273	3,2	2,3	18,1	73,7	2,65	1,6	24,35	167,5
263	2,25	1,6	18,1	77,0	1,90	1,15	24,35	171
Газ, содержащий 0,54 % CH ₄ + 0,42 % Ar								
308	9,2	9,2	15,1	28,3	7,65	7,65	20,9	100
293	6,0	6,0	15,1	43,7	5,05	5,05	20,9	120
283	4,5	4,5	15,15	51,2	3,75	3,75	20,9	130
273	3,2	3,2	15,15	57,5	2,65	2,65	21,0	139
263	2,25	2,25	15,2	62,2	1,90	1,90	21,0	145

Обозначения: A₁ — содержание NH₃ на входе в колонну синтеза, % (об.); A₂ — содержание NH₃ на выходе из колонны синтеза, % (об.); A₃ — содержание NH₃ в газе при температуре конденсации, % (об.).

Таблица 53. Показатели систем синтеза аммиака, работающих под давлениями 32 и 49 МПа

Показатель	Рабочее давление в агрегате, МПа			
	32		49	
	Газ без инертных примесей	Газ с инертными примесями	Газ без инертных примесей	Газ с инертными примесями
Содержание инертных примесей, % (об.) в свежем газе	—	1,0	—	1,0
в циркуляционном газе	—	10	—	10
Расход свежего газа на 1 т NH ₃ , м ³	2700	2850	2720	2750
Объемная скорость, ч ⁻¹	30 000	25 000	40 000	50 000
Температура конденсации NH ₃ , К	268	268	308	308
Производительность, т NH ₃ /м ³ катализатора	55	43	90	80
Съем пара, т/т NH ₃	0,3	0,7	0,8	0,75
Выход жидкого NH ₃ , % продукционного NH ₃	60	40	100	100

При давлении 29 МПа и ниже газ надо дополнительно охлаждать в аммиачных холодильниках от 273 до 263 К. В этих холодильниках используется часть производимого на установке жидкого аммиака, который после испарения направляется в виде газа в перерабатывающие цеха.

Количество жидкого аммиака (в пересчете на кубические метры газа), конденсирующегося в холодильниках-конденсаторах, рассчиты-

Таблица 54. Зависимость производительности 1 м³ катализатора G от содержания аммиака в циркуляционном газе при 29,5 МПа

Температура, К	Содержание NH ₃ в газе до колонны, % (об.)	G, т NH ₃ /ч, при объемной скорости газа, ч ⁻¹		
		15 000	30 000	45 000
750	0	2,00	3,64	5,23
	3	1,67	2,83	4,00
	5	1,51	2,63	3,40
	7	1,36	2,29	2,91
770	0	1,98	2,63	5,10
	3	1,56	2,84	4,00
	5	1,52	2,58	3,43
	7	1,32	2,24	2,74

вают по формуле

$$V_{\text{NH}_3} = V_1 \frac{(A_1 - A_4) \cdot 100}{A_1 (100 - A_4)}, \quad (21)$$

где V_1 — общее количество аммиака в газе, м³; A_1 — содержание аммиака в газе на входе, %; A_4 — содержание аммиака в газе на выходе, %.

В. Д. Лившиц исследовала влияние начального содержания аммиака в циркуляционной газовой смеси на производительность катализатора при давлении 29,5 МПа (табл. 54). Из этой таблицы видно, как влияет на процесс синтеза аммиака неполнота его выделения в холодильниках.

Хранилища аммиака выполняются в виде горизонтальных или вертикальных цилиндрических резервуаров объемом от 10 до 55 м³ с выпуклыми днищами. В такие хранилища можно заливать от 6 до 30 т жидкого аммиака под максимальным рабочим давлением 15,7 МПа, что соответствует давлению насыщенных паров NH₃ при 313 К.

Жидкий аммиак под давлением транспортируют в стальных толсто-стенных цистернах диаметром 2,2—2,4 м и длиной до 10 м. Цистерну заполняют на 75 % ее вместимости (18—20 т жидкого аммиака).

Жидкий аммиак, охлажденный до 243 К, можно перевозить в цистернах с толщиной стенок 10 мм. Такие цистерны снабжены пробковой или магниальной теплоизоляцией толщиной 20 см [коэффициент теплопередачи $K = 0,466 \text{ кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$]. Обычно в таких цистернах поддерживается давление 0,19 МПа.

Резервуары и цистерны для хранения жидкого аммиака снабжены манометрами, предохранительными клапанами и другой арматурой.

9. АВТОМАТИЗАЦИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА АММИАКА

Эффективность процесса синтеза аммиака определяется прежде всего активностью катализатора и температурным режимом в катализаторной зоне колонны синтеза. Факторами, влияющими на процесс

в этой зоне, являются давление, состав циркуляционного газа и объемные скорости. Если режимы производства исходного газа, его очистки и компримирования поддерживаются оптимальными при помощи автоматических регуляторов, то давление и состав свежей азотоводородной смеси практически постоянны. Следовательно, на температурный режим в катализаторной зоне колонн синтеза будут оказывать влияние в основном объемные скорости и состав циркуляционного газа, в частности остаточное содержание в нем аммиака.

Для колонны с полочной насадкой осуществляют регулировку температуры по полкам колонны, где находится катализатор, за счет дозирования основного газа в колонне и более холодного байпасного, вводимого на данную тарелку.

В колонне с теплообменными трубками в катализаторной зоне температурный режим в ней регулируется по наиболее высокой температуре (температуре «горячей точки») путем изменения количества циркуляционного газа, подаваемого по холодному байпасу, т. е. помимо теплообменника. Регулирование температуры осуществляется с центрального пульта управления. Для измерения температуры по зонам катализаторной коробки в верхней крышке колонны синтеза установлены две трехзонные термопары. Заданное содержание остаточного аммиака в циркуляционном газе перед колонной синтеза обеспечивается путем автоматического регулирования уровня жидкого аммиака в испарителе с коррекцией показаний по температуре выходящего из него циркуляционного газа.

Выдача жидкого аммиака также регулируется автоматически, при помощи регулятора уровня жидкости в конденсационной колонне. В сборнике, куда поступает жидкий аммиак из конденсационных колонн (и сепараторов), поддерживается постоянное давление путем отвода выделяющихся из жидкого аммиака растворенных в нем газов (танковые газы). Кроме того, измеряется количество жидкого аммиака, поступающего на склад.

В цехе синтеза аммиака устанавливаются автоматические газоанализаторы для исследования выходящего из цеха газообразного аммиака на содержание в нем водорода (шкала прибора в пределах 0—1 % H_2); для анализа свежего и циркуляционного газов на входе в колонну синтеза аммиака на содержание водорода (шкала прибора в пределах 50—80 % H_2); для анализа циркуляционного газа на содержание аммиака (шкала прибора в пределах 0—25 % NH_3); для определения содержания влаги в азотоводородной смеси, выходящей из холодильников (точка росы 303—333 K).

На установках синтеза аммиака предусмотрены системы сигнализации: об аварийных отклонениях основных параметров технологического процесса; об остановке центробежного циркуляционного компрессора (ЦЦК); о трех положениях уровня жидкого аммиака в конденсационной колонне (и сепараторе) и двух положениях уровня жидкого аммиака в сборнике; о «максимуме» перепада давления на ЦЦК; о появлении водорода в газообразном аммиаке и о повышении давления в сборнике жидкого аммиака.

Установки оснащены контрольно-измерительными приборами, показания которых характеризуют работу аппаратуры и основные пара-

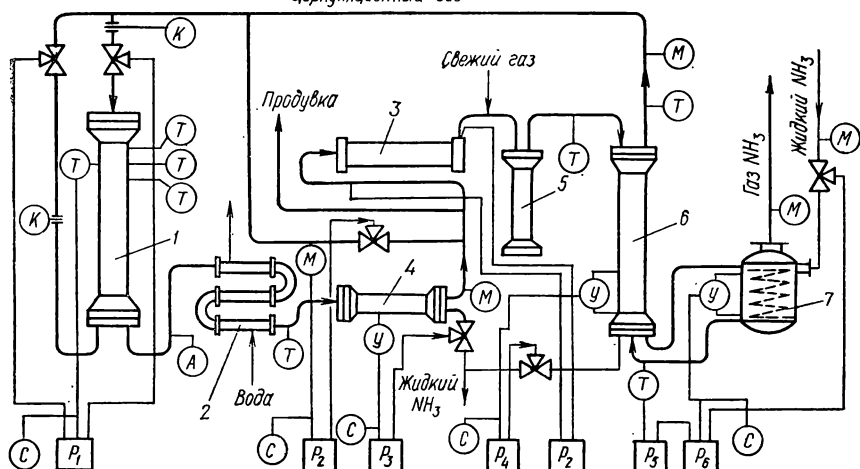


Рис. VII.20. Принципиальная схема автоматического регулирования параметров процесса синтеза аммиака:

1 — колонна синтеза; 2 — водяной холодильник; 3 — циркуляционный компрессор; 4 — сепаратор; 5 — фильтр-маслоотделитель; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель. Регуляторы: P_1 — температуры процесса синтеза; P_2 — перепада давления во всасывающем и нагнетательном патрубках циркуляционного компрессора; P_3 — уровня жидкого аммиака в сепараторе; P_4 — уровня жидкого аммиака в конденсационной колонне; P_5 — температуры конденсации; P_6 — уровня жидкого аммиака в испарителе; K — количества газа. T — термометры; M — манометры; $У$ — указатели уровня; A — места отбора проб газа на анализ; C — сигнализаторы.

метры технологического процесса. К таким приборам относятся, например, измерители температуры в зоне катализа, температуры циркуляционного газа после теплообменников, перепада давления в циркуляционном центробежном компрессоре и др.

Во избежание прорыва газа из конденсационной колонны при перебросе жидкого NH_3 в ЦЦК и переполнения сборников жидкого аммиака предусмотрены следующие системы автоматической блокировки: автоматическая остановка ЦЦК при максимальном уровне жидкого аммиака в конденсационной колонне; автоматическое закрытие вентиля на линии выдачи жидкого аммиака при минимальном его уровне в конденсационной колонне и открытие вентиля при максимальном уровне жидкого аммиака; автоматическое открытие клапана-отсекателя на линии жидкого аммиака, поступающего в аварийное хранилище при повышении уровня в сборнике жидкого аммиака.

Кроме того, со щита в центральном пункте управления предусматривается дистанционное управление запорными вентилями на линии слива жидкого аммиака из конденсационной колонны, а также дистанционное управление клапаном-отсекателем на линии выдачи жидкого аммиака в аварийное хранилище на складе.

На рис. VII.20 приведена применяемая в производстве аммиака схема автоматической стабилизации процесса.

В настоящее время эксплуатируется ряд установок для получения аммиачной воды из аммиака.

Колонна для получения аммиачной воды (рис. VII.21) производительностью 15 т/ч имеет диаметр 1,8 м и высоту 8,5 м; она снабжена десятью колпачковыми тарелками и работает под давлением 0,13 МПа. В верхней части колонны на тарелках расположены змеевики с поверхностью теплообмена 57 м^2 для отвода теплоты растворения NH_3 в воде.

Нижняя часть колонны представляет собой трубчатый теплообменник (поверхность теплообмена 550 м^2), охлаждаемый водой; он также предназначен для отвода теплоты растворения аммиака. По трубкам теплообменника движется охлаждающая вода, в межтрубном пространстве циркулирует аммиачная вода, через которую барботирует, растворяясь в ней, газообразный аммиак. Выходящая из колонны аммиачная вода имеет температуру не выше 308 К.

Остатки непоглощенного аммиака поступают в верхнюю часть колонны и проходят здесь колпачковые тарелки, на которых абсорбируются химически очищенной водой. Линейная скорость газа составляет 0,86 м/с. Аммиачная вода первого сорта, выходящая из колонны, должна содержать не менее 25 % NH_3 , второго сорта — не менее 20 % NH_3 .

Из колонны аммиачная вода поступает в хранилище вместимостью 10 000 м^3 , откуда центробежным насосом

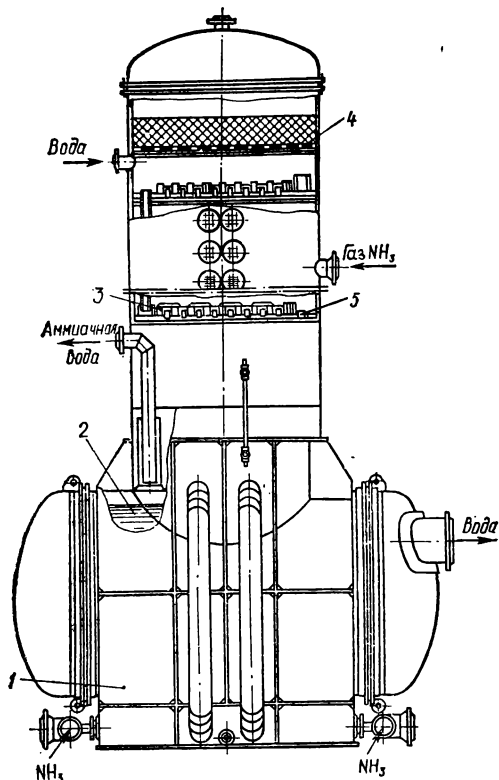


Рис. VII.21. Колонна для получения аммиачной воды:

1 — куб; 2 — теплообменник куба; 3 — колпачковая тарелка; 4 — ситчатая тарелка; 5 — переливной стакан.

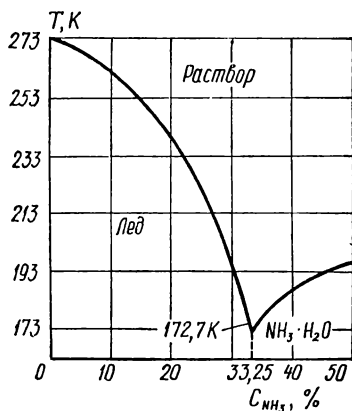


Рис. VII.22. Диаграмма состояния системы аммиак — вода.

подается на наполнение железнодорожных и автомобильных цистерн.

На рис. VII.22 изображена диаграмма состояния системы аммиак — вода. Приведенные на диаграмме данные о температуре замерзания водных растворов аммиака необходимо учитывать при определении условий хранения и перевозки аммиачной воды, особенно в зимнее время.

11. ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АММИАКА

В зависимости от применения жидкий синтетический аммиак выпускают двух марок: А — для промышленности; Б — для переработки на удобрения (табл. 55).

Аммиак — взрывоопасный, ядовитый газ с острым запахом. Порог восприятия запаха — 37 мг/м^3 . Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственных помещений — 20 мг/м^3 . Нижний предел взрываемости аммиака с воздухом — 15, верхний — 28 % (об.).

При концентрации свыше предельно допустимой аммиак вызывает острое раздражение и ожоги слизистых оболочек, удушье, а попадание аммиака на кожу — сильные ожоги.

При работе с аммиаком необходимо соблюдать меры предосторожности, использовать индивидуальные средства защиты: фильтрующий промышленный противогаз марок К, КД и М, резиновые сапоги и перчатки.

Транспортируют аммиак в цистернах или стальных баллонах.

Цена 1 т жидкого синтетического аммиака: марки А высшего сорта 104 руб., I сорта — 98 руб.; марки Б — 97 руб.

Аммиак водный технический выпускают двух марок: А — для промышленности и розничной торговли; Б — для сельского хозяйства (табл. 56).

Для получения водного технического аммиака марки А применяют паровой конденсат или химически очищенную воду.

Водный аммиак не горюч и не взрывоопасен. Однако при дегазации пары аммиака способны создать в помещении взрывоопасные концентрации.

Таблица 55. Техническая характеристика безводного аммиака

Показатель	Аммиак		
	марки А		марки Б
	Высший сорт	I сорт	
Внешний вид	Бесцветная подвижная жидкость		
Содержание аммиака, %, не менее	99,96	99,9	99,6
влаги, %, не более	0,04	0,1	0,4
масла, мг/л, не более	2	8	8
железа, мг/л, не более	1	2	2

Таблица 56. Характеристика водного технического аммиака

Показатель	Аммиак		
	марки А		марки Б
	Высший сорт	I сорт	
Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость	Прозрачная жидкость, допускается незначительная опалесценция	Прозрачная жидкость, допускается желтоватый оттенок
Массовая доля аммиака, %, не менее	25	25	25
нелетучего остатка, г/л, не более	0,07	0,2	Не нормируется
оксида углерода (IV), г/л, не более	Не нормируется	Не нормируется	8
меди, г/л, не более	То же	То же	0,01

Водный аммиак для промышленности транспортируют в железнодорожных цистернах, аммиаковозах, толстостенных сварных стальных бочках для химических продуктов вместимостью до 250 л или стеклянных бутылках вместимостью 20 л.

Водный аммиак для сельского хозяйства транспортируют в железнодорожных цистернах с нижним сливом и аммиаковозах.

Водный аммиак для розничной торговли расфасовывают в стеклянные бутылки и флаконы, а также во флаконы из полимерных материалов вместимостью 0,25 и 0,5 л. Масса нетто — 225 и 450 г, гарантийный срок хранения — 3 мес. со дня изготовления.

Гарантийный срок хранения водного технического аммиака для розничной торговли — 6 мес. со дня изготовления.

Цена 1 т водного технического аммиака марки А высшего сорта — 28 руб., I сорта — 27 руб. 50 коп.; марки Б — 27 руб. 50 коп.

Глава VIII. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА

1. СВОЙСТВА МЕТАНОЛА И СПОСОБЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

В СССР синтетический метанол впервые начали производить в 1934 г. на Новомосковском химическом комбинате.

Стремительный рост производства метанола обусловлен растущим его применением. Метанол является сырьем для производства формальдегида, диметилтерефталата, метилметакрилата, синтетического изопренового каучука. Он используется в производстве фотопленки, аминов, поливинилхлоридных, карбамидных и ионообменных смол, красителей и полупродуктов, а также как растворитель. Ведутся разработки по использованию метанола в качестве моторного топлива и в топливных элементах.

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH представляет собой бесцветную легкоподвижную, легколетучую горючую жидкость со спиртовым запахом. Это сильный яд кумулятивного действия.

Физические свойства метанола при нормальных условиях:

Плотность, кг/м ³	810	Теплота сгорания, кДж/моль	
Вязкость, Па·с	8,17	жидкого	727,07
Температура кипения, К	337,7 ± 0,5	газообразного	742,77
Пределы взрываемости паров с воздухом, % (об.)		Теплота парообразования, кДж/моль	
нижний	6,0	при 273 К	38,48
верхний	34,8	при 298 К	37,43
Температура, К		при 337,7 К	35,25
вспышки	281,0	Теплота испарения, кДж/кг	1101,13
самовоспламенения	737,0		

Мольная теплоемкость метанола в газообразном состоянии в интервале 273—1473 К может быть вычислена по уравнению

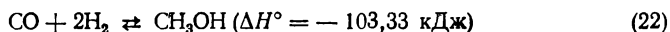
$$C_p^0 = 5,9814 + 12,0199 \cdot 10^{-3}T + 14,1229 \cdot 10^{-6}T^2 + 10,8068 \cdot 10^{-9}T^3.$$

Мольную теплоемкость жидкого метанола в интервале 273—323 К определяют по уравнению

$$C_p^0 = 18,224 + 0,003763T.$$

2. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Метанол синтезируют из оксида углерода (II) и водорода на катализаторе при повышенных температурах и давлениях по реакции



совместно с реакцией



Равновесие реакции (22), необходимое для расчета оптимального выхода продукта, являлось предметом многочисленных исследований, результаты которых обобщены А. В. Фростом, В. М. Чередниченко и Д. Б. Казарновской.

Константа равновесия реакции определяется уравнением

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2},$$

где $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$, p_{CO} и p_{H_2} — парциальные давления компонентов реакции в равновесной смеси.

Содержание метанола в равновесной газовой смеси вычисляют по уравнению

$$K_p = \frac{(1+a)^3 x}{a^2 P^2 (1-x-i)^3}, \quad (24)$$

где a — отношение содержания H_2 к содержанию CO ($c_{\text{H}_2} : c_{\text{CO}}$); P — общее давление газовой смеси, МПа; x — содержание метанола в смеси, мольные доли; i — содержание инертных газов в смеси, мольные доли.

Из уравнения (24) видно, что с повышением содержания инертных газов содержание метанола уменьшается. Наибольшее содержание метанола наблюдается при стехиометрическом соотношении $a = 2$. Об

Таблица 57. Зависимость константы равновесия реакции синтеза метанола от давления и температуры

Давление, МПа	$K_p \cdot 10^2$ при 473 К	$K_p \cdot 10^4$ при 573 К	$K_p \cdot 10^5$ при 673 К
10,0	4,21	3,58	1,38
20,0	6,53	4,97	1,73
30,0	10,80	7,15	2,08
40,0	14,67	9,60	2,69
50,0	19,60	11,98	3,21
60,0	24,35	14,65	3,78
70,0	29,8	17,54	4,29
80,0	36,85	19,35	4,83
90,0	—	22,00	5,45
100,0	—	24,60	6,05

этом свидетельствуют данные по содержанию метанола (в объемных процентах) в равновесной смеси при 25 МПа и 673 К:

$$a = \text{H}_2 : \text{CO} \quad i = 0 \quad i = 0,1 \quad i = 0,2 \quad i = 0,3$$

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

Необходимые для расчетов значения константы равновесия K_p , определенные экспериментально, недостаточно надежны. Это объясняется тем, что при давлениях, близких к атмосферному, концентрация метанола в равновесной смеси очень мала. Она становится ощутимой при относительно высоких давлениях, однако в этих условиях в заметной степени протекают побочные реакции, усложняющие процесс синтеза метанола. Поэтому значение константы равновесия K_p определяют расчетным путем.

Наиболее теоретически обоснованным является уравнение, предложенное М. И. Темкиным и В. М. Чердниченко для идеальных газов:

$$\lg K_D = \lg \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{3971}{T} - 7,492 \lg T + 0,177 \cdot 10^{-2} T - 0,311 \cdot 10^{-7} T^2 + 9,218.$$

Поскольку при повышенных давлениях и температурах поведение реальных газов сильно отличается от идеальных (ошибка в расчетах достигает десятков процентов), константу равновесия реакции образования метанола при этих условиях обычно рассчитывают через коэффициенты летучести.

Данные о влиянии давления (от 10 до 100 МПа) и температуры (от 373 до 1173 К) на константу равновесия приведены в таблицах 57, 58, 59, из которых следует, что с повышением давления увеличивается равновесный выход метанола; с повышением температуры, а также с увеличением избытка водорода против стехиометрического выход метанола уменьшается.

При повышенных температурах наибольшее влияние на содержание метанола оказывает давление порядка 30 МПа. Влияние температуры более сильно сказывается при 5—10 МПа.

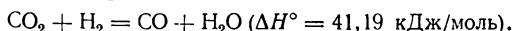
Таблица 58. Зависимость равновесной концентрации метанола от давления и температуры при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 4$

Давление, МПа	Содержание CH_3OH в парах, % (об.)					
	при 513 К	при 553 К	при 573 К	при 613 К	при 653 К	при 673 К
5	26,0	13,9	8,7	2,9	0,9	0,6
10	31,7	25,7	20,4	9,9	3,9	2,4
15	32,8	30,1	27,0	17,3	8,5	5,6
20	33,1	31,8	30,1	23,0	13,3	4,4
30	33,3	32,8	32,1	28,6	21,4	17,0

Таблица 59. Зависимость равновесной концентрации метанола от давления и соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ (при 623 К)

Давление, МПа	Содержание CH_3OH , % (мас.), при мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{CO}$	
	4 : 1	2 : 1
5	2,2	2,3
7	4,1	5,1
10	6,7	8,4
15	12,2	15,9
20	17,4	23,4
30	24,2	37,8
40	27,8	51,4

В промышленных условиях синтез метанола осуществляется в присутствии инертных для данного процесса газов (аргона, азота, метана) и оксида углерода (IV). Инертные газы снижают эффективное давление процесса, но не оказывают влияния на равновесие реакции. Оксид углерода (IV) взаимодействует с реагентами реакции — наряду с синтезом метанола идет процесс восстановления CO_2 :



В условиях синтеза метанола эта реакция протекает практически до состояния равновесия.

С увеличением содержания CO_2 в газе при одновременном понижении концентрации инертных газов равновесная концентрация метанола в газе повышается. Степень превращения CO и CO_2 в метанол падает. При повышении давления выход метанола увеличивается почти пропорционально давлению. При 5 МПа температура особенно ощутимо влияет на равновесную концентрацию метанола. При увеличении температуры от 453 до 573 К равновесная концентрация метанола снижается более чем в семь раз.

На основании термодинамических исследований влияния различных факторов на равновесие реакции образования метанола на разных катализаторах можно сделать вывод, что для процесса синтеза на цинк-

хромовом катализаторе оптимальными являются температура 633—653 К и давление свыше 20 МПа. На низкотемпературных катализаторах, работающих в интервале температур 493—553 К, возможна работа при давлениях ниже 10 МПа и чем ниже температура, тем ниже можно поддерживать давление в процессе.

Без катализатора метанол практически не образуется.

3. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Синтез метанола из оксида углерода (II) и водорода сопровождается образованием целого ряда различных продуктов — метанола, изобутилового спирта, бензила, парафина, олеина и др. в зависимости от применяемого катализатора.

Промышленные катализаторы работают при высоких температурах. Выход метанола повышается с повышением давления, однако при этом растет и выход побочных продуктов. Поэтому катализаторы синтеза метанола должны обладать высокой селективностью, а кроме того, устойчивостью против старения и большой механической прочностью.

Наибольшее распространение получили цинк-хромовые катализаторы. Все чаще используются тройные низкотемпературные катализаторы с добавкой оксидов меди.

В настоящее время в СССР наибольшее промышленное применение в процессах при повышенных давлениях получили цинк-хромовые катализаторы состава (1—3,3%) $ZnO \cdot ZnCr_2O_4$. Их получают двумя способами, включающими две стадии: приготовление оксидной формы катализатора и восстановления его до активного состояния.

По «сухому» способу измельченные компоненты — оксид цинка и хромовый ангидрид — тщательно смешивают на бегунах с увлажнением чистой водой и после добавления графита прессуют в таблетки размером 5×5 или 9×9 мм. Недостаток способа — неравномерное распределение компонентов по объему таблетки.

По «мокрому» способу к суспензии оксида цинка добавляют раствор хромового ангидрида и тщательно перемешивают. Затем отделяют воду, пасту высушивают, смешивают с графитом и формуют таблетки. Этот катализатор более однороден, более порист, обладает высокой химической прочностью, активность его на 10—15 % выше активности катализатора, приготовленного «сухим» способом.

Невосстановленный катализатор должен содержать не менее $(55,0 \pm 1,5) \%$ ZnO , $(34,0 \pm 1,0) \%$ CrO_3 , не более 1,3 % графита, не более 2,0 % гигроскопической влаги, остальное — кристаллизационная вода.

Восстанавливают катализатор в колоннах синтеза циркуляционным газом при 10—15 МПа и 463—483 К или вне колонн — водородом, азот-водородной смесью или циркуляционным газом при атмосферном давлении. Оптимальные условия приготовления катализатора — вне колонн.

Наибольшее признание получил способ внеколонного восстановления катализатора парами метанола. Если в колоннах восстановление продолжается 6—8 сут, то вне колонн — всего 6—12 ч.

Восстановленный катализатор обычно соответствует формуле $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ и содержит 53 % ZnO , 44—46 % ZnCr_2O_4 и 0,9 % графита.

Некоторые исследователи считают, что в процессе восстановления цинк-хромового катализатора образуется цинк-хромовая шпинель $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а при восстановлении трехкомпонентных катализаторов — хромомедная и цинк-медная шпинель. Применяемые катализаторы характеризуются малым сроком службы (до 6 мес.), высокой чувствительностью к ядам и невозможностью регенерации.

При разработке катализаторов синтеза метанола были исследованы сочетания самых различных веществ. Помимо цинк-хромовых, высокую активность и селективность показали катализаторы, содержащие оксиды меди. Они активны при температурах 493—553 К, что дает возможность применять их при пониженных давлениях.

Низкотемпературные катализаторы появились в 20-х годах нашего столетия. В Советском Союзе их впервые исследовали украинские химики под руководством академика В. А. Плотнокова. Они предложили тройной катализатор состава: 71 % CuO , 25,8 % ZnO и 3,2 % Cr_2O_3 .

Однако низкотемпературные катализаторы не обладали высокой селективностью и были очень чувствительны к соединениям серы.

Затем были опробованы цинк-медь-алюминиевые катализаторы в разных соотношениях, например хорошо себя зарекомендовал катализатор состава 53 % CuO , 27 % ZnO и 5,5 % Al_2O_3 . Он обладает высокой мелкозернистостью и длительным сроком службы — до двух лет, особенно при повышенном содержании CO_2 в газе [до 12 % (об.)].

Для производства метанола при 4—6 МПа в СССР применяют катализатор СНМ-1, содержащий в свежем виде 52—54 % CuO , 26—28 % ZnO и 5—6 % Al_2O_3 , с удельной поверхностью 80—90 м²/г, пористостью 50 %. Готовят его совместным соосаждением компонентов из растворов нитратов.

Низкотемпературные катализаторы восстанавливаются сложнее, чем высокотемпературные. Процесс осуществляется в узком интервале температур (от 383 до 423 К) с выделением большого количества теплоты, при обязательном наличии слабого окислителя, например CO_2 . Скорость восстановления очень велика и регулируется графиком подъема температур.

Наиболее вредной примесью в газе для синтеза метанола является пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, который, разлагаясь на катализаторе, выделяет металлическое железо, что способствует образованию метана. Для очистки газа от пентакарбонила железа в системах синтеза метанола устанавливают угольные фильтры, а стальные стенки аппаратов футеруют медью, алюминием или серебром.

4. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

На основании исследований Г. Натта, В. М. Чередниченко, М. И. Темкина, Н. Учида, И. Огино, В. М. Померанцева и др. было предложено несколько различных вариантов механизма процесса и уравнений кинетики реакции синтеза метанола из водорода и оксида углерода (II).

В. М. Померанцев, исходя из предположения, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода на поверхности катализатора, предложил уравнение

$$W = k_1 p_{H_2} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CH_3OH}} \right)^{0,25} - k_2 \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}} \right)^{0,25}, \quad (25)$$

где W — скорость реакции, кмоль/м³ катализатора в час; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции; p — парциальные давления компонентов реакции, МПа.

Для прямой реакции, без учета скорости обратной, уравнение скорости будет иметь вид

$$W = k_1 P \left[\frac{b_0 - 2y}{1 - 2y} \left(\frac{c_0 - y}{y} \right)^{0,25} \right], \quad (26)$$

где b_0 и c_0 — начальные содержания в газе H_2 и CO , мольные доли; y — степень превращения CO в CH_3OH ; P — общее давление газа, МПа.

Значение k_1 зависит от температуры:

T, K	573	603	633	633	693
k_1	0,148	0,152	0,162	0,168	0,174

Значения W в зависимости от y при 20 МПа, 379 К и соотношении $H_2 : CO = 2$ приведены ниже:

y	0,02	0,03	0,05	0,10
W	62,145	54,50	46,55	32,20

Из приведенных данных следует, что с повышением температуры и уменьшением выхода метанола производительность катализатора увеличивается. Однако возможности изменения температуры и выхода продукта ограничены в связи с узкой оптимальной активностью и селективностью катализатора, а также необходимостью получения качественного метанола.

Результаты экспериментальных исследований влияния температуры, времени контактирования, концентраций H_2 и CO на скорость образования метанола, проведенных на цинк-медь-алюминиевом катализаторе, привели к кинетическому уравнению, подобному кинетическому уравнению для цинк-хромового катализатора:

$$W = K_p \left(\frac{p_{CO}^{0,5} p_{H_2}}{p_{CH_3OH}^{0,66}} - \frac{p_{CH_3OH}^{0,34}}{p_{CO}^{0,5} p_{H_2} k} \right), \quad (27)$$

где K_p — константа равновесия; k — константа скорости прямой реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлена уравнением

$$k = 7,734 \cdot 10^8 e^{-\frac{95045}{RT}}.$$

Энергия активации составляет 95045 Дж/моль.

При осуществлении процесса на низкотемпературном катализаторе реакция (23) очень близка к состоянию равновесия, поэтому исследо-

вание ее кинетики сильно затруднено. Скорость этого процесса можно определить по уравнению, предложенному Г. Г. Щибрей и др.:

$$W_2 = k_2 \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} - K_p^{-1} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{A p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}},$$

где K_p — константа равновесия реакции (23); k_2 — константа скорости реакции (23); A — экспериментальная константа, равная 0,75—0,8.

Кинетические уравнения (25) и (26) можно привести к виду, удобному для решения.

Время контакта газовой смеси с катализатором τ составляет:

$$\tau = \frac{V}{V_q} \cdot 3600,$$

где V — объем катализатора, м^3 ; V_q — объем газовой смеси, проходящей через слой катализатора за единицу времени при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{ч}$:

$$V_q = \frac{V_{\text{вх}} (1 + 2\gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}})}{1 + 2\gamma^{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

где $V_{\text{вх}}$ — количество газовой смеси на входе, $\text{м}^3/\text{ч}$; $\gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ и $\gamma^{\text{CH}_3\text{OH}}$ — концентрации метанола на входе и текущая, об. доли.

Скорость образования метанола равна

$$W_1 = \frac{dp_{\text{CH}_3\text{OH}}}{d\tau}.$$

Поскольку

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = p\gamma^{\text{CH}_3\text{OH}},$$

получим

$$W_1 = \frac{pd\gamma^{\text{CH}_3\text{OH}}}{3600d \frac{V}{V_{\text{вх}}} \left(\frac{1 + 2\gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + 2\gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)}.$$

Заменив в кинетических уравнениях (25) и (26) парциальные давления компонентов на их концентрации, получим уравнения для реакции (22)

$$-\frac{dy}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot 3600 [P^2 K_p \gamma^{\text{CO}} (\gamma^{\text{H}_2})^2 - \gamma^{\text{CH}_3\text{OH}}]}{K_{p1} P^2 16 (\gamma^{\text{CO}})^{0,5} \gamma^{\text{H}_2} (\gamma^{\text{CH}_3\text{OH}})^{0,66}}$$

и реакции (23):

$$-\frac{dz}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot 3600 (\gamma^{\text{CO}_2} \gamma^{\text{H}_2} - K_p^{-1} \gamma^{\text{CO}} \gamma^{\text{H}_2\text{O}})}{A \gamma^{\text{H}_2\text{O}} + \gamma^{\text{CO}_2}}.$$

Для решения системы двух последних кинетических уравнений примем, что начальная концентрация метанола в исходном газе $\gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,00001$. По этим уравнениям находим количество образовавшегося метанола — y моль и количество образовавшейся воды — z моль.

Производительность колонны по метанолу Π (в кубических метрах в час) определяют по уравнению

$$\Pi = \frac{V_{\text{вх}} (\gamma_{\text{вых}}^{\text{CH}_3\text{OH}} - \gamma_{\text{вх}}^{\text{CH}_3\text{OH}})}{1 + 2\gamma_{\text{вых}}^{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

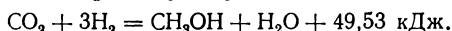
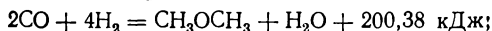
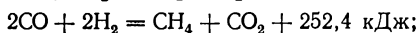
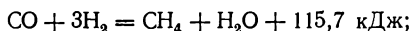
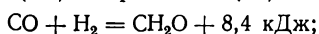
а производительность конденсатора по метанолу $\Pi_{\text{к}}$ — по уравнению

$$\Pi_{\text{к}} = \frac{V_{\text{вых}} (\gamma_{\text{вых}}^{\text{CH}_3\text{OH}} - \gamma_{\text{к}}^{\text{CH}_3\text{OH}}) + V_{\text{р}} \gamma_{\text{к}}^{\text{CH}_3\text{OH}}}{1 + \gamma_{\text{к}}^{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

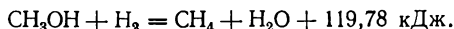
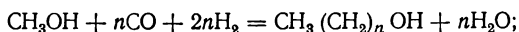
где $V_{\text{р}}$ — общее количество газов, растворившихся в метаноле, м³/ч.

Производительность реактора синтеза увеличивается с повышением скорости и уменьшается с повышением содержания инертных газов в смеси и соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$. При высокой производительности выравнивается и температурный режим.

Кроме основной реакции синтеза метанола (22) и реакции восстановления оксида углерода (IV) по реакции (23) имеют место и побочные:

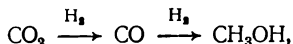


Образующийся метанол реагирует также с оксидом углерода (II) и водородом:

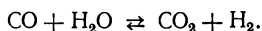


В результате побочных реакций конденсат, образующийся при охлаждении газа, обогащается водой и расходный коэффициент по водороду на единицу продукции увеличивается.

Ю. В. Каган, А. Я. Розовский и др. предположили, что синтез метанола из CO_2 и H_2O протекает через промежуточное образование оксида углерода (II):



поскольку, как было отмечено ранее, возможна реакция конверсии CO :



При тщательной очистке газа от CO_2 и H_2O синтез метанола не происходит, при исключении ее — снова возобновляется. Таким образом, синтез метанола протекает только через образование оксида углерода (IV) в качестве промежуточного продукта.

Фактическая степень превращения исходной газовой смеси (CO , CO_2 и H_2) в метанол за одно прохождение ее через катализатор значительно меньше теоретически вычисленной и составляет 2,5—4 % при давлении 30 МПа. Для повышения степени превращения реагентов газовую смесь после выделения метанола возвращают в контактный аппарат, т. е. процесс проводят по циркуляционной схеме.

Реакция синтеза метанола экзотермична, поэтому при понижении температуры выход продукта увеличивается. Однако до недавнего времени использовались цинк-хромовые катализаторы, имеющие оптимальную температуру 650—670 К, и только в последние годы получили распространение низкотемпературные цинк-медные катализаторы с добавкой хрома или алюминия.

Зависимость степени конверсии оксида углерода (II) в метанол и побочных продуктов от температуры представлена на рис. VIII.1.

В промышленности используются катализаторы в виде зерен размерами 9×9 и 5×5 мм. Исследования показали, что на катализаторе с зернами размером 9×9 мм во всем интервале температур процесс синтеза протекает в переходной области, с зернами размером 5×5 мм до 620 К — в кинетической.

Зависимость производительности катализатора от температуры и давления при объемной скорости газа 40000 ч^{-1} приведена на рис. VIII.2.

Под производительностью катализатора понимают количество метанола, получаемого с единицы объема катализатора в единицу времени.

Производительность катализатора в значительной степени определяется технологическими условиями процесса: температурой, давлением, объемной скоростью газа и его составом, методом восстановления катализатора. Схемы получения метанола различаются и условиями синтеза, и аппаратным оформлением.

Влияние давления на производительность катализатора довольно значительно, но все же менее выражено, чем влияние температуры. С увеличением объемной скорости поступающего газа содержание метанола в газе уменьшается. Однако за счет большего объема газа, проходящего за единицу времени через единицу объема катализатора, производительность его увеличивается (рис. VIII.3).

При увеличении соотношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ производительность катализатора снижается во всех случаях. Максимальная производительность наблюдается при соотношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 4$. При синтезе метанола на медьсодержащем катализаторе в газовой смеси должно быть 3—15 % CO_2 , который участвует в фазовых превращениях катализатора и длительное время сохраняет его активность. При работе на цинк-хромовом катализаторе наличие CO_2 не всегда желательно.

Количественный выход метанола с увеличением объемной скорости газа возрастает (табл. 60).

Производительность Π колонны синтеза метанола (в килограммах в час) определяют по формуле

$$\Pi = 1,43V\omega c_{\text{CH}_3\text{OH}},$$

где V — объем катализатора, м^3 ; ω — объемная скорость, ч^{-1} ; $c_{\text{CH}_3\text{OH}}$ — содержание метанола в газе, доли единицы.

В промышленных условиях в начале работы системы объемная скорость в колонне составляет $40\text{—}45 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$, к концу работы ее снижают до $15\text{—}20 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ в связи со снижением активности катализатора.

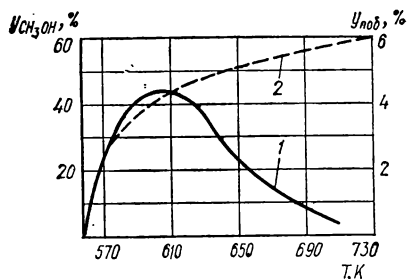


Рис. VIII.1. Зависимость степени конверсии СО в метанол (1) и побочные продукты (2) от температуры при 20 МПа.

Рис. VIII.2. Зависимость производительности катализатора g от температуры и давления, МПа: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 25; 4 — 30; 5 — 35.

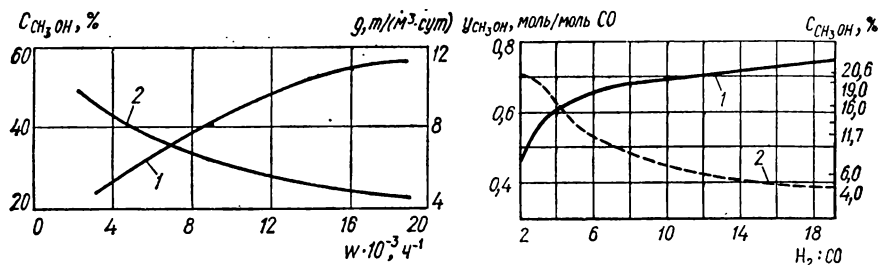
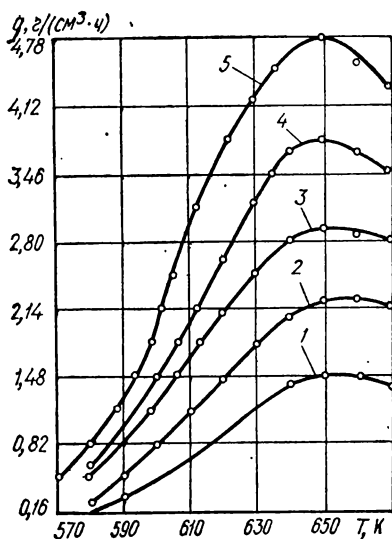
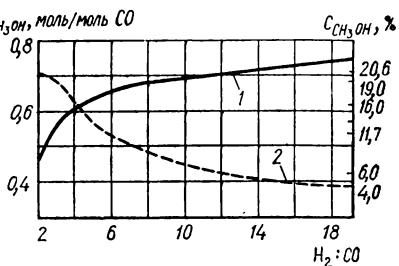


Рис. VIII.3. Зависимость производительности катализатора СНМ-1 (1) и содержания метанола в газе на выходе из колонны синтеза (2) от объемной скорости газа при $C_{CO_2} = C_{CO} = 8 \%$ и $C_{H_2} = 20 \%$.

Рис. VIII.4. Зависимость степени конверсии СО в метанол (1) и содержания CH_3OH в газе (2) от мольного соотношения $H_2 : CO$.



Работа при повышенных объемных скоростях связана с увеличением расхода электроэнергии и быстрым износом оборудования. Степень протекания побочных реакций при этом уменьшается, что способствует получению более чистого продукта.

Большое значение для проведения процесса синтеза метанола имеет соотношение $H_2 : CO$ в газовой смеси, поступающей на синтез. При поддержании стехиометрического соотношения, равного двум, образуется загрязненный метанол. Повышение содержания H_2 уменьшает образование метана; чрезмерное снижение содержания CO приводит к значительному уменьшению выхода метанола (рис. VIII.4).

Понижением содержания CO до минимального значения ($H_2 : CO = 1,9$) невозможно полностью его перерабатывать (в газе остается 1,4 % CO), поэтому необходимо многократное пропускание газа через контактный аппарат.

Таблица 60. Зависимость выхода метанола на 1 м³ катализатора от объемной скорости газа

Объемная скорость, ч ⁻¹	Время контактирования, с	Выход метанола, л/м³·ч
2400	150	170
6000	60	310
9000	30	327
18 000	20	375
24 000	15	515
36 000	10	750

Зависимость производительности 1 м³ колонны синтеза метанола от содержания СО в газе при 30 МПа и 620 К приведена ниже:

Содержание СО в смеси, %	30	26	22	18	14	12	8	4
Производительность колонны, т/(м³ · ч)	1,12	1,3	1,45	1,65	1,65	1,4	1,3	1,2

В промышленных условиях в циркуляционной смеси рекомендуется поддерживать соотношение $H_2 : CO = 4$ и выше.

Медьсодержащие низкотемпературные катализаторы значительно отличаются от цинк-хромовых по составу и методам приготовления.

Максимальная активность катализатора при содержании в газе 5,5—6,5 % (об.) CO_2 и соотношении $H_2 : CO = 4,6$ наблюдается при 530—535 К. При уменьшении времени контакта и соотношения $H_2 : CO$ максимальная температура повышается на 10—20 К. Выше максимальной температуры производительность катализатора резко уменьшается в результате повышения скорости обратной реакции.

При повышении давления и постоянных прочих параметрах производительность катализатора СНМ-1 увеличивается пропорционально давлению вплоть до 10 МПа.

По истечении срока эксплуатации производительность этого катализатора снижается особенно в первые 90—120 сут. В течение года она достигает 60—65 % первоначальной.

Активность катализатора стабилизируется при строгом соблюдении технологического режима работы.

6. КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНОЛА

Конденсация метанола из газовой смеси после его синтеза производится значительно легче, чем конденсация аммиака. При температурах 290—300 К давление паров метанола над жидкостью очень мало (табл. 61), поэтому для конденсации CH_3OH достаточно охлаждения газа оборотной водой с температурой 315 К, а при давлении 5—10 МПа — водой, охлажденной до 290—295 К. Степень конденсации составляет 95—98 %.

Количество сконденсировавшегося метанола (в кубических метрах) рассчитывают по формуле

$$V = V_1 \frac{(K_1 - K_4) \cdot 100}{K_1 (100 - K_4)},$$

Таблица 61. Давление насыщенных паров метанола при различных температурах и содержании CH_3OH в охлажденном газе (общее давление 25 МПа)

Температура, К	Содержание CH_3OH , % (об.)	Давление, МПа
263	0,007	0,018
273	0,014	0,035
283	0,026	0,067
293	0,047	0,12
303	0,079	0,2
313	0,128	0,32
323	0,201	0,51

где V_1 — количество CH_3OH в циркуляционном газе, м^3 ; K_1 — содержание CH_3OH на входе в холодильник, %; K_4 — содержание CH_3OH на выходе из холодильника, %.

При охлаждении газа, выходящего из колонны синтеза, выделяется конденсат — метанол-сырец, который обладает специфическим запахом, обусловленным содержанием в нем до 2 % органических примесей. Примерный состав метанола-сырца, %:

Метанол	92—93	Высшие спирты	0,4—1,0
Вода	3,7—5,5	Пентакарбонил железа	0,07—0,015
Диметилловый эфир	1,0—1,4		

Плотность метанола-сырца равна 0,805—0,808 кг/л.

Вместе с конденсатом выводится и часть растворенных в сырце CO , H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 и $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (до 40—60 м^3 газов в 1 м^3 жидкого метанола).

Растворимость газов в жидком метаноле при 30 МПа приведена на рис. VIII.5, при 0,1 МПа — в табл. 62.

Растворимость компонентов газовой смеси в метаноле при T_k , приведенную к 0,1 МПа (N_i , $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{CH}_3\text{OH}$), можно аппроксимировать уравнениями:

$$V_{\text{H}_2} = (18,877307 + 0,007799T_k) \cdot 10^{-5};$$

$$V_{\text{CH}_4} = (74,401127 - 0,025608T_k) \cdot 10^{-5};$$

$$V_{\text{CO}_2} = (512,3637 - 0,221706T_k) \cdot 10^{-5};$$

$$V_{\text{CO}} = (0,000112T_k - 0,069925T_k + 46,15) \cdot 10^{-5}.$$

Содержание отдельных компонентов газовой смеси, растворившихся в метаноле (V_p^i), равно:

$$V_p^i = V_i v_{\text{вых}}^i P_k P,$$

где V_i — содержание компонентов смеси на выходе из колонны синтеза, объемные доли; P_k — давление газа в холодильнике-конденсаторе, Па; P — производительность колонны по метанолу, $\text{м}^3/\text{ч}$.

Во время синтеза метанола циркуляционным способом в газе происходит накопление метана и азота. При этом снижается парциальное давление CO , CO_2 , H_2 в газовой смеси, что приводит к уменьшению эф-

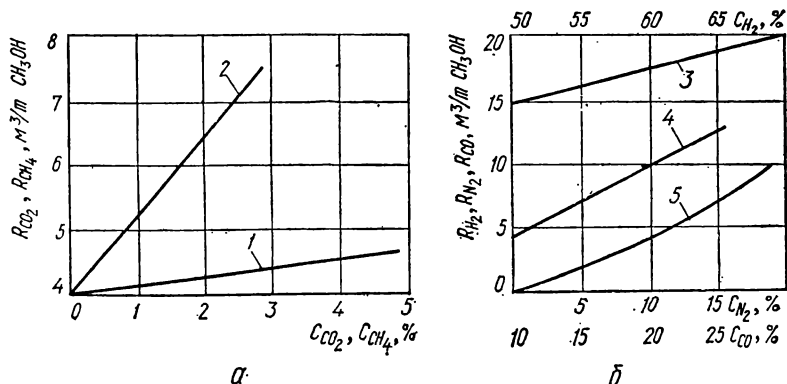


Рис. VIII.5. Растворимость газов в жидком метаноле при 30 МПа и 298 К:

а — метана (1) и оксида углерода (IV) (2); б — водорода (3), оксида углерода (II) (4) и азота (5).

Таблица 62. Приведенная растворимость газов в метаноле (при 0,1 МПа)

Газы	Растворимость, см³/моль		
	при 285,5 К	при 303 К	при 323 К
H ₂	0,14	0,16	0,17
CO	0,25	0,26	0,18
CO ₂	3,20	3,10	2,36
CH ₄	0,50	0,42	0,40
N ₂	0,25	0,25	0,28
O ₂	0,54	0,60	0,80
Олефины	2,70	2,19	5,50
Ацетилен	10,0	6,82	6,30

фективного давления процесса и к понижению скорости реакции синтеза метанола. Во избежание этого часть газа необходимо периодически удалять из цикла.

7. СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

В настоящее время для синтеза метанола из CO, CO₂ и H₂ разработаны низкотемпературные медьсодержащие катализаторы, позволяющие проводить процесс синтеза при давлении 4—15 МПа и температуре 480—790 К. До этого синтез осуществляли под давлением 25—40 МПа при температуре 570—670 К. При пониженных температурах в метаноле-сырце снижается содержание различных примесей от 3—6 до 0,2—0,8 %, что упрощает последующую его очистку.

В современных схемах для сжатия исходного и циркуляционного газов разработаны турбокомпрессоры; для конденсации метанола применяются холодильники с воздушным охлаждением; конверсия углеводородных газов осуществляется без кислорода при повышенных

давлениях, что позволяет их компримировать один раз. Все это дало возможность снизить себестоимость метанола, повысить производительность труда, уменьшить количество примесей в метаноле-сырце, упростить аппаратное оформление процесса. Зависимость капиталовложений от применяемого давления в процессе синтеза на установке производительностью 800 т/сут CH_3OH приведена на рис. VIII.6.

Минимум капиталовложений приходится на процесс синтеза при давлении 10—12 МПа. При отклонении давления от этого значения в ту или другую сторону капиталовложения возрастают.

Цехи производства метанола состоят из трех отделений: конверсии природного газа для получения синтез-газа; синтеза метанола; ректификации метанола-сырца.

Из цеха получения синтез-газа конвертированный газ с давлением 6—11 МПа поступает в отделение синтеза метанола (рис. VIII.7). Свежий газ проходит сепаратор-влагоотделитель 3 и вместе с циркуляционным газом, подаваемым циркуляционным центробежным компрессором 2, поступает в теплообменник 4, где подогревается теплотой газа, выходящего из колонны синтеза 6. Подогретые газы проходят затем фильтр 5 очистки от пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Фильтр заполнен гравием и активированным углем. Очищенный и подогретый газ направляется в колонну синтеза 6. В колонне из смеси H_2 , CO , CO_2 на медьсодержащем катализаторе при температуре 400—550 К и давлении 10 МПа образуется метанол. Из колонны горячий непрореагировавший газ с парами метанола проходит теплообменник 4, а затем охлаждается в воздушном холодильнике 7 и, если нужно, в водяном холодильнике-конденсаторе. Сконденсировавшийся метанол отделяется в сепараторе

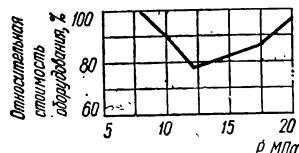


Рис. VIII.6. Зависимость капиталовложений от давления процесса синтеза для установки синтеза метанола производительностью 800 т/сут.

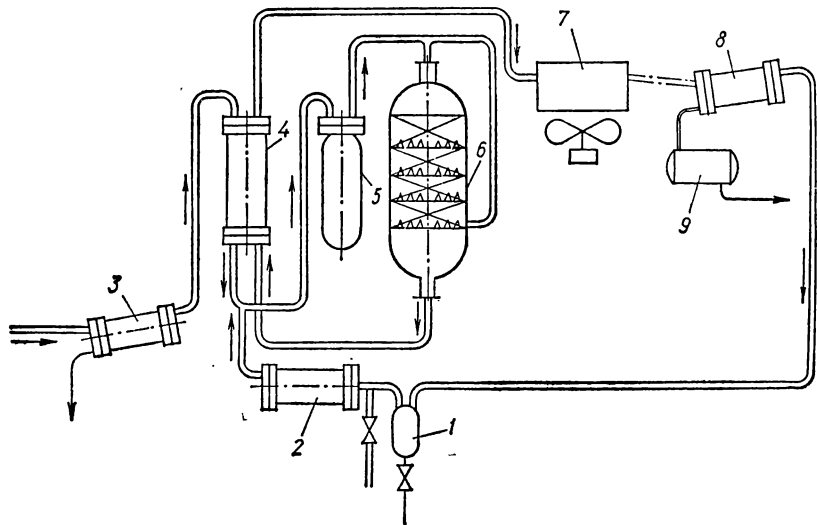


Рис. VIII.7. Схема синтеза метанола.

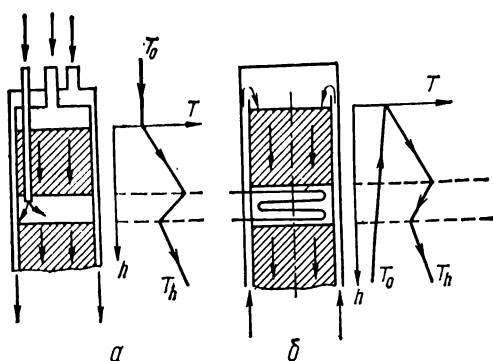
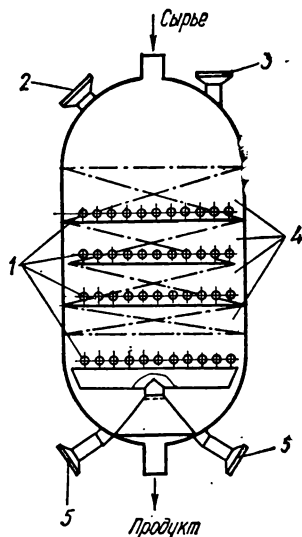


Рис. VIII.8. Схемы движения газа в колоннах синтеза и графики распределения температур по высоте катализаторной коробки.

Рис. VIII.9. Колонна синтеза метанола:

1 — распределители холодного газа; 2 — смотровое окно; 3 — штуцер для загрузки катализатора; 4 — слой катализатора; 5 — люк для выгрузки катализатора.



8 и собирается в сборнике 9, откуда направляется на ректификацию. Непрореагировавший газ циркуляционным компрессором 2 направляется в цикл. При накоплении в цикле более 4—6 % инертных примесей (CH_4 , Ar, N_2) часть циркуляционного газа отводится после сепаратора 1 в коллектор природного газа отделения конверсии.

Теоретический расход газов на 1 т метанола составляет 700 м^3 ($\text{CO} + \text{CO}_2$) и $1400 \text{ м}^3 \text{ H}_2$. Практически же суммарно расходуется $2450\text{—}2500 \text{ м}^3$ газов. Степень конверсии газа в метанол составляет 86—88 % теоретически рассчитанной.

Производство метанола очень сходно с производством синтетического аммиака, что повлияло на сходство конструкции и аппаратного оформления технологических схем.

В процессе синтеза метанола выделяется большое количество реакционной теплоты — $103,33 \text{ кДж/моль}$ (в синтезе аммиака — $44,50 \text{ кДж/моль}$), поэтому следует уделять внимание отводу и утилизации теплоты реакции. В катализаторной коробке необходимо поддерживать оптимальный температурный режим с тем, чтобы ограничить протекание побочных реакций и предотвратить дезактивацию катализатора.

В промышленности используют конструкции колонн следующих типов:

1. Аксиального (осевого) с несколькими слоями катализатора и промежуточным вводом холодного циркуляционного газа.
2. Аксиального с трубами охлаждения в слое катализатора.
3. Радиального, который является вариантом первого типа, но отличается меньшими по высоте слоями катализатора.

Наиболее оптимальными являются колонны полочного типа с холодными байпасами, через которые передается теплота в котел-утилизатор. Схема движения газа в колонне синтеза метанола с полочной

насадкой изображена на рис. VIII.8, а. Основное количество газа поступает по центральной трубе и последовательно проходит через все полки с катализатором. Для снижения его температуры под каждую полку по байпасу подается порция свежего или циркуляционного холодного газа, количеством которого регулируется температура основного газа.

На рис. VIII.8, б показана схема движения газа в колонне с охлаждающими змеевиками, размещенными между слоями катализатора для отвода теплоты реакции. Из графиков, расположенных рядом со схемами, видно распределение температур по высоте катализаторной коробки. Оно примерно одинаково в колоннах обоих типов.

Выбор типа колонны синтеза метанола зависит от многих факторов, в основном от производительности агрегата. При большой производительности выгодно применять несомкнутые колонны, поскольку сомкнутые имеют очень большие размеры и нетранспортабельны.

Производительность применяемых в настоящее время колонн синтеза составляет 300 т/сут, высота их — 16—20 м, внутренний диаметр — до 1,5 м, съем метанола-сырца с 1 м³ катализатора достигает 30 т/сут. Разрабатываются агрегаты производительностью 300 тыс. т в год, работающие под давлением 5 МПа, и агрегаты на 750 тыс. т в год, работающие под давлением 10 МПа (рис. VIII.9).

В современных установках процессы проводят при среднем и низком давлениях, которые требуют меньших энергетических затрат, чем процессы, проводимые при высоком давлении.

Установлено, что капитальные вложения снижаются обратно пропорционально увеличению мощности единичного агрегата при одновременном снижении себестоимости продукта. В агрегатах большой мощности, благодаря лучшему использованию теплоты реакции, резко снижается расход электроэнергии, что приводит к сокращению капиталовложений в смежные отрасли промышленности, особенно в энергетику.

При большой производительности единичного агрегата требуется исключительно четкая работа всех систем автоматизации и управления процессом, так как неплановая остановка агрегата очень сильно сказывается на производительности завода или комбината.

Современные мощные агрегаты должны работать непрерывно, совершая только плановые остановки. Особая роль в них отводится надежной высокоэффективной работе катализаторов и систем автоматической регулировки процесса.

Схема автоматизации процесса синтеза метанола подобна схеме автоматизации процесса синтеза аммиака, поэтому описание ее здесь не приводится.

В результате синтеза метанола образуется метанол-сырец с примесями воды, диметилового эфира и др., образующими азеотропные смеси, для разделения которых требуется многократная ректификация в сочетании с экстракцией.

Метанол-сырец содержит также органические примеси. Их количество сравнительно невелико — от 0,4 до 6,0 % в пересчете на органическую часть, однако отделение их от метанола — задача не из легких. Температуры кипения всех органических примесей составляют

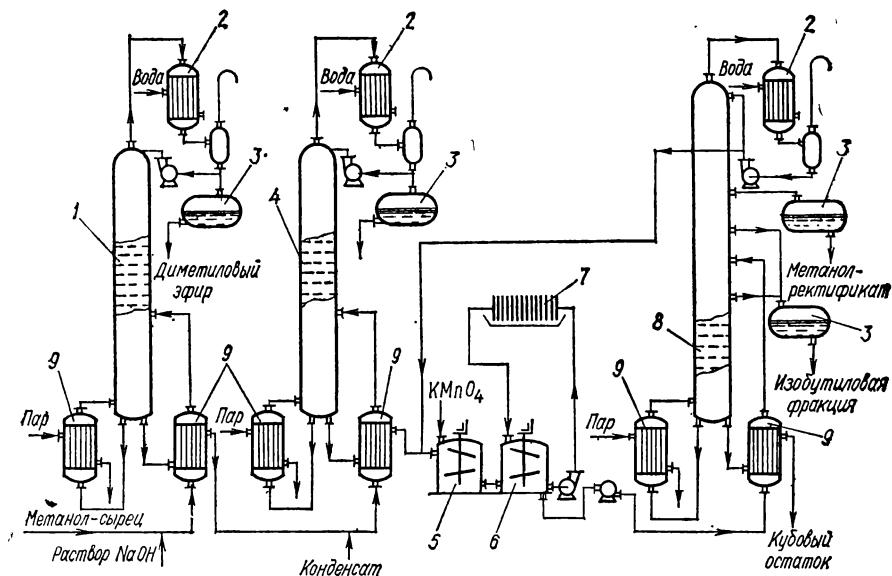


Рис. VIII.10. Схема ректификации метанола-сырца.

свыше 370 К. Некоторые примеси могут образовывать с метанолом азеотропные смеси.

Процесс очистки метанола-сырца многостадийный и включает в себя ректификацию, адсорбцию и химическую очистку.

Состав микропримесей, входящих в метанол-сырец, расшифрован сравнительно недавно, да и то не полностью. В практике разделения смесей близкикопьящих веществ применяют экстрактивную и азеотропную перегонки. При экстрактивной перегонке в смесь вводят компонент, обладающий значительно меньшей относительной летучестью, чем компоненты исходной смеси. Затем он отводится из колонны с кубовым остатком. При азеотропной перегонке вводимый компонент образует легкокипящие азеотропные смеси с одним из компонентов разделяемой смеси. Этим компонентом обычно является вода, содержание которой составляет от 6 до 20 %. Оптимальное содержание воды — 12—15 %. Установка состоит из двух или трех колонн. Отбираемые фракции перерабатываются на отдельных колоннах с выделением метанола и высших спиртов.

Ректификация метанола-сырца, полученного при 30 МПа, осуществляется по следующим стадиям: 1) выделение диметилового эфира (обезэфирирование); 2) выделение низкокипящих примесей — предварительная ректификация; 3) химическая очистка; 4) выделение высококипящих примесей — основная ректификация.

Примерная схема очистки метанола-сырца приведена на рис. VIII.10.

Метанол-сырец со склада направляется в колонну 1 для отделения диметилового эфира. Перед обезэфирированием подогретый метанол обрабатывают 7 %-м раствором NaOH для нейтрализации кислотности. Диметиловый эфир проходит холодильник 2 и отбирается из верхней

части колонны 1, поступает в сборник 3. Кубовый остаток из колонны 1 после охлаждения в теплообменнике 9 направляется на 40-ю тарелку колонны предварительной дистилляции 4. Перед подачей в колонну в метанол вводят паровой конденсат для разрушения азеотропных смесей с целью лучшего отделения примесей от спирта.

Из колонны 4 сверху отбирают фракцию, являющуюся отходом производства. Метанол из куба этой колонны охлаждается в теплообменнике 9 и поступает на перманганатную очистку, которая производится в реакторе 5, снабженном мешалкой. Здесь метанол обрабатывается 0,5—0,7 %-м раствором KMnO_4 в количестве 30 л на 1 м³ метанола. В результате такой обработки находящиеся в метаноле-сырце альдегиды, вторичные спирты, ненасыщенные углеводороды и другие органические примеси окисляются, образуя кислоты, которые связываются в калийные соли и затем отводятся с марганцевым шламом. Из реактора 5 раствор перетекает в отстойник 6 с мешалкой. Шлам отделяется на фильтр-прессе 7, а осветленный подогретый метанол поступает на 20-ю тарелку колонны основной ректификации 8. Из колонны сверху отбирается фракция, часть которой после конденсации метанола направляется на орошение колонны, остальная часть передается на перманганатную очистку. С 7-й и 27-й тарелок колонны отводятся фракции изобутилового масла. Метанол-ректификат отбирается с 68-й тарелки. Кубовый остаток, пройдя теплообменник, разбавляется водой и сбрасывается в канализацию.

Качество метанола-ректификата должно соответствовать ГОСТу: высший сорт (содержание CH_3OH не менее 99,95 %) и первый сорт (содержание CH_3OH не менее 99,9 %). Кроме того, выпускается реактивный метанол трех сортов: «х. ч.», «ч. д. а.», «ч.».

Себестоимость метанола определяется в основном видом используемого сырья. Самый дешевый метанол (45—50 руб./т) получают из природного газа, вдвое дороже — из коксового.

Количество продуктов, сырьем для получения которых служит метанол, непрерывно растет. Возрастает спрос на него также со стороны потребителей. Ведутся разработки по применению метанола в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Намечается несколько направлений в совершенствовании производства метанола. Это, прежде всего, увеличение мощностей. Ведутся исследования по повышению мощности агрегатов до 1500, 2000 т/сут и выше. Наиболее резкое снижение себестоимости метанола характерно для агрегатов производительностью 900—1000 т/сут.

Перспективно дальнейшее совершенствование катализаторов, надежность работы которых должна значительно возрасти для крупных агрегатов. Это приведет и к повышению степени превращения CO и CO_2 за один цикл в колонне. Повышение селективности катализатора дает возможность сократить расходы сырья и затраты на циркуляцию газа. Для крупных агрегатов необходимо разработать способы получения более дешевого технологического газа и утилизации теплоты. Предлагается, например, проводить конверсию при давлениях синтеза, использовать для реакции только водяной пар.

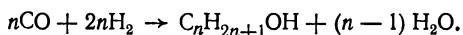
Крупные агрегаты производства метанола при низком давлении (например, мощностью 300 т/сут с давлением 5 МПа) очень громоздки.

При повышении производительности габариты установок еще увеличиваются. Отсюда можно сделать вывод, что для каждой мощности агрегата наиболее целесообразно и определенное давление. Поэтому необходимы катализаторы, способные работать в различных диапазонах давлений.

Большое значение в производстве метанола имеет сырье, поскольку на его долю приходится около 70 % всех расходов. Перспективным направлением является комбинирование синтеза метанола с производством других продуктов связанного азота (например, с синтезом аммиака) и др. Разрабатывается способ получения метанола путем неполного окисления метана.

8. СИНТЕЗ ВЫСШИХ СПИРТОВ

Процесс синтеза спиртов из оксида углерода (II) и водорода можно изобразить общей схемой



По этой схеме можно получить и изобутиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, широко применяемый в химической промышленности. Производство изобутилового спирта сходно с производством метанола по используемому сырью и аппаратурному оформлению агрегатов, однако осуществляется на катализаторе, в состав которого помимо цинка и хрома входит еще оксид калия.

Примерный состав катализатора для синтеза изобутилового спирта: 62 % ZnO , 36 % Cr_2O_3 , 1 % K_2O и 1 % графита.

Синтез изобутилового спирта осуществляется под давлением 30—32,5 МПа и при температуре 673—723 К. Повышение температуры в данном интервале способствует увеличению выхода высших спиртов, однако при этом образуются олефины, альдегиды и другие побочные продукты, которые при разгонке их смесей трудно отделяются.

С увеличением объемной скорости производительность катализатора возрастает, но при этом уменьшается содержание спиртов в конденсате. Обычно в начале работы на свежем катализаторе поддерживается объемная скорость порядка 15 000—16 000 ч⁻¹, в конце работы, вследствие снижения активности катализатора, объемная скорость уменьшается до 6000—8000 ч⁻¹.

Оптимальное соотношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в исходном газе равно 2, с уменьшением его выход изобутилового спирта снижается.

В конденсате, образующемся в процессе производства изобутилового спирта, содержится до 50 % метанола и других примесей. После отделения метанол возвращают в цикл, впрыскивая его в колонны синтеза, что повышает выход изобутанола на 2—3 %, снижает температуру контактирования и улучшает технологический режим.

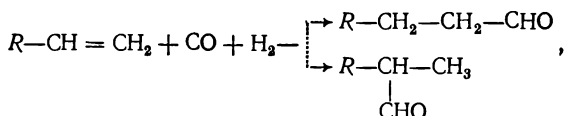
В результате процесса синтеза получают сырое изобутиловое масло, имеющее состав, %:

Метанол CH_3OH	50,8
Пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1,6
Изобутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	11,4
Пентанол $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	1,2

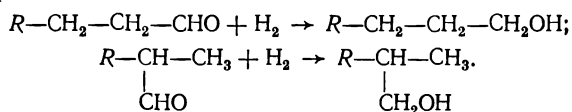
Гексанол $C_6H_{13}OH$	1,8
Диметиловый эфир $(CH_3)_2O$	3,0
Вода H_2O	Остальное

Полученный конденсат разделяют методом ректификации и дистилляции.

Метод оксосинтеза изобутилового и других спиртов заключается в присоединении CO и H_2 к олефинам при 373—393 К и 10—25 МПа в присутствии катализаторов. В первой стадии процесса образуются альдегиды:



которые во второй стадии синтеза восстанавливаются водородом в одноатомные спирты:



9. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СПИРТОВ

Производство метилового и высших спиртов основано на использовании вредных, огне- и взрывоопасных газов. Продукты производства также огне- и взрывоопасны. Поэтому соблюдению правил и норм техники безопасности следует уделять особое внимание. Аппаратура и коммуникации должны быть надежно герметизированы во избежание просачивания из них газов и паров в воздух рабочих помещений.

В производстве спиртов участвует оксид углерода (II), оказывающий отравляющее действие на организм вследствие образования при его вдыхании соединений с гемоглобином крови. Предельно допустимая концентрация его в воздухе составляет 20 мг/м³. Пределы взрываемости смесей оксида углерода (II) с воздухом 12,5—74 % CO , температура воспламенения CO равна 883 К.

Водород не токсичен, однако с воздухом образует взрывчатые смеси. Пределы взрываемости его с воздухом 4,1—74,2 %. Это физиологически инертный газ, но при больших концентрациях вызывает удушье.

Продукт производства метанол — горючая жидкость, пределы взрываемости смеси ее паров с воздухом 5,5—36,5 %, температура самовоспламенения метанола 673 К. М е т а н о л — с и л ь н ы й я д, при попадании в организм вызывает слепоту и смерть (смертельная доза — 30 мл). Предельно допустимая концентрация паров метанола в воздухе рабочих помещений — 50 мг/м³.

10. ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

Важнейшим экономическим показателем производства любого продукта является его себестоимость. В ней отражается достигнутый уровень техники, организации производства, производительности труда.

Себестоимость метанола и многих других продуктов с увеличением мощности единичных агрегатов значительно снизилась. Так, при увеличении мощности агрегата от 300 до 900 т/сут себестоимость продукции снизилась на 40 % (удельные капитальные вложения — на 30 %). При дальнейшем увеличении мощности снижение затрат уменьшается мало. Наиболее эффективной мощностью производства метанола в настоящее время является мощность агрегата, равная 300 тыс. т/год (900 т/сут).

Снижению затрат способствует также понижение давления процесса синтеза метанола, однако для этого требуется катализатор, обладающий повышенной активностью.

Основные расходные коэффициенты на 1 т метанола-ректификата при мощности агрегата 300 тыс. т/год и давлении 10 МПа:

Сырье и материалы	Расход
Природный газ, м ³ . . .	1200
Вода, м ³	425
Электроэнергия, кВт · ч . . .	6,0
Катализаторы, кг	0,6
Различные реагенты, кг . . .	1,33

Себестоимость метанола-ректификата при мощности агрегата 300 тыс. т/год и давлении 10 МПа составляет 200—230 руб./т и состоит из следующих статей, %:

Сырье и материалы	68,0
Расходуемая энергия	5,3
Зарплата с начислениями	0,8
Амортизация	11,5
Цеховые расходы	9,1
Общезаводские расходы	2,6
Внепроизводственные расходы	2,7
Итого	100,0

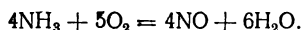
Глава IX. ПРОИЗВОДСТВО РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ АММИАКА

Безводная азотная кислота кипит под атмосферным давлением при температуре 356,4 К. Концентрированная азотная кислота малоустойчива; она разлагается на оксиды азота, которые, растворяясь в кислоте, придают ей желтоватую окраску. В твердом состоянии (в виде белоснежных кристаллов) азотная кислота существует только при 230 К. Азотная кислота образует с водой гидраты, имеющие температуру кристаллизации 235 К (77,8 %-й раствор HNO_3) и 255 К (53,8 %-й раствор HNO_3). Водные растворы азотной кислоты образуют три эвтектические смеси: при 206,7 К (89,95 % HNO_3), при 231 К (70,5 % HNO_3) и при 230 К (32,7 % HNO_3). Температура кипения водных растворов азотной кислоты повышается с увеличением содержания HNO_3 в растворе и достигает максимума при 394 К (азеотропная смесь, содержащая 68,4 % HNO_3), затем снова понижается. Азотная кислота обладает сильными окислительными свойствами. С ароматическими соединениями она образует нитросоединения, со спиртами — эфиры.

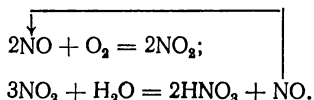
Азотная кислота применяется для производства нитратов и удобрений, для получения взрывчатых веществ, красителей и др.

Процесс производства азотной кислоты средней концентрации контактным окислением аммиака состоит из двух основных стадий: получения оксида азота (II) и переработки его в азотную кислоту. На этой последней стадии происходит окисление NO до высших оксидов азота с последующим поглощением их водой.

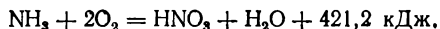
Первая стадия — окисление аммиака в оксид азота (II) — в общем виде описывается реакцией



Вторая стадия — окисление оксида азота (II) в высшие оксиды и переработка их в азотную кислоту — может быть представлена в виде уравнений:



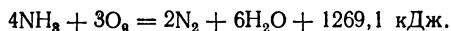
Суммарная реакция, без учета побочных реакций, протекающих с образованием элементарного азота, может быть представлена уравнением



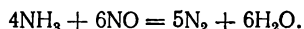
1. КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

При окислении аммиака в зависимости от катализатора и условий ведения процесса можно получить оксид азота (II), элементарный азот, а иногда и оксид азота (I).

При контактном окислении аммиака возможны следующие реакции:



В. С. Яковлев установил, что по мере образования оксида азота (II) из аммиака он способен окислять аммиак по реакции



Согласно термодинамическим расчетам изменения свободной энергии, все реакции могут идти практически до конца. Таким образом, при окислении аммиака, как в процессе, который может протекать в нескольких направлениях, состав конечных продуктов будет определяться прежде всего избирательной способностью катализатора.

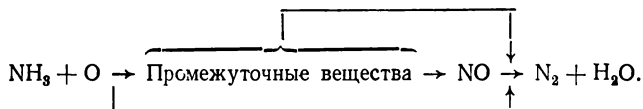
Из ряда потенциальных термодинамически возможных реакций в первую очередь протекает та, для которой требуется наименьшая энергия активации. Окисление аммиака воздухом без катализатора приводит к образованию только элементарного азота; с участием катализатора можно получить кроме азота оксид азота (II) или (I) или же оба оксида. Так, при окислении аммиака на марганцевом катализаторе при температурах до 523 К образуются только элементарный азот и оксид азота (I). При 523 К до 70 % окисляемого аммиака превращается

в N_2O , а 30 % — в элементарный азот. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию NO и уменьшению количества N_2O и элементарного азота.

Выход оксида азота (II) при контактном окислении аммиака на платине в области температур 1070—1120 К может достигать 97—98 % при атмосферном давлении и 96—97 % при ведении процесса в пределах 1150—1200 К под давлением 0,8 МПа. Катализатор из платинового сплава в настоящее время является наилучшим для избирательного окисления аммиака в оксид азота (II).

Следует отметить, что приведенные выше реакции окисления аммиака являются суммарными и не отражают происходящих при этом элементарных каталитических процессов.

При окислении аммиака на платине образуются промежуточные вещества:



По данным различных исследователей, такими промежуточными соединениями могут быть: имидогруппа NH , диимид N_2H_2 , атомарный азот N , амидогруппа NH_2 , нитроксил HNO , гидроксилламин NH_2OH .

Для исследования промежуточных продуктов Я. М. Фогель с сотрудниками применили метод вторичной ионно-ионной эмиссии. С помощью масс-спектрометра они изучали вторичные ионы, выбитые ионной пушкой с поверхности платиновой пластинки, и ионы, образующиеся при ионизации аммиачно-кислородной смеси, окружающей катализатор. По масс-спектрам установлено наличие следующих ионов: H^+ , H_2^+ , N^+ , O^+ , O_2^+ , O_2^- , O^- , H_2O^+ , NO^+ , N_2^+ , NH^+ .

Исходя из приведенных данных, можно судить о составе промежуточных веществ, но поскольку последовательность их образования не изучена, о механизме окисления аммиака пока можно дать только общее представление.

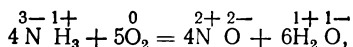
В соответствии с адсорбционно-химической теорией катализа механизм каталитического окисления аммиака можно представить следующим образом. Кислород и аммиак диффундируют из газовой смеси к поверхности катализатора. Как показано Л. Андрусовым, Г. К. Боресковым, Д. А. Эпштейном и авторами учебника, при стехиометрическом соотношении $O_2 : NH_3 = 5 : 4$ скорость процесса контролируется диффузией кислорода к поверхности катализатора, в данном случае платины. Вследствие недостатка кислорода окисление аммиака на открытой поверхности платины происходит без образования кислородных соединений азота до элементарного азота. При избытке кислорода в газе (сверх стехиометрического количества) контролирующей стадией процесса является скорость переноса аммиака к поверхности платины, покрытой кислородом. При 393—573 К кислород прочно связывается с поверхностью платины, образуя несколько молекулярных слоев (по Рейшауэру до пяти).

Ввиду наличия на поверхности платины атомов со свободными валентностями, в первую очередь происходит активированная адсорбция

кислорода, определяемая электронной связью. Вследствие химического взаимодействия кислорода с поверхностью платины ослабляется связь между атомами O_2 и образуется переходный комплекс адсорбции (катализатор — кислород). В последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый комплекс (катализатор — кислород — аммиак).

Гетерогенно-каталитическое окисление аммиака кислородом — типичная окислительно-восстановительная реакция. В процессе образования активированных комплексов лимитирующих стадий обычно развивается или возникает связь катализатора с кислородом, вследствие чего каталитическая активность веществ существенно зависит от прочности этой связи.

На различных катализаторах молекулы кислорода и аммиака могут образовывать различные типы связей с поверхностью и, в зависимости от условий, давать разные промежуточные продукты реакции, в том числе перечисленные выше. Далее происходит перераспределение электронных связей, в результате чего атомы азота и водорода, соединяясь с кислородом, образуют воду и оксид азота (II). Как следует из реакции



ион азота отдает пять электронов и приобретает положительный заряд, кислород присоединяет два электрона. Отщепление кислородом атома водорода от молекулы NH_3 может происходить последовательно, обратнo тому, как идет процесс синтеза аммиака, т. е. с образованием радикалов NH_2 и $\dot{N}H$.

Вновь образовавшиеся устойчивые химические соединения (NO и H_2O) обладают меньшей адсорбционной способностью по отношению к платине, чем кислород и аммиак, в связи с чем их молекулы десорбируются с поверхности катализатора. В результате большого химического сродства водорода к кислороду молекула аммиака распределяется атомами водорода на поверхности катализатора с последующим образованием молекулы воды. Освободившиеся связи распределяются между ближайшими новыми молекулами кислорода.

Как правило, при избытке кислорода на поверхности катализатора происходит образование молекул NO , при недостатке кислорода образуются молекулы азота.

Все этапы превращения аммиака в оксид азота (II), в том числе и промежуточные стадии, протекают на поверхности катализатора. Следовательно, по данным авторов учебника и других исследователей, оксид азота (II) может образоваться только на поверхности катализатора, и в этом состоит его существенное значение для окисления аммиака, тогда как азот образуется и в объеме, вне поверхности катализатора.

Платина — дорогой катализатор, однако она в течение длительного времени сохраняет высокую активность, достаточно устойчива, обладает механической прочностью, легко регенерируется, быстро накапливается, расход ее на единицу продукции незначителен.

На современных заводах платину для катализаторов применяют в виде сеток. Такая форма платинового катализатора дает возможность использовать наиболее простой тип контактных аппаратов. Обычно

применяют сетки, диаметр проволоки которых равен 0,045—0,075—0,09 мм. При таком малом диаметре нитей контактных сеток и относительно небольшой их общей массе создается большая поверхность катализатора. Площадь сетки, не занятая проволокой, составляет примерно 50—60 % ее общей площади. При диаметре нитей 0,09 мм число отверстий на 1 см² составляет 1024. Сетки с более редким плетением не применяются.

В контактных аппаратах, работающих под давлением 0,45 МПа, устанавливают 6 сеток, под давлением 0,8 МПа — 14—16 сеток. В оптимальных условиях степень контактирования на одной сетке может достигать 86—90 %, на двух сетках — 95—97 %, на трех сетках — 97—98 %.

В процессе эксплуатации платиновые сетки сильно разрыхляются, их гладкие и блестящие нити становятся губчатыми и матовыми, эластичные сетки делаются хрупкими. С образованием губчатой разрыхленной поверхности платины толщина нитей увеличивается, благодаря чему поверхность сеток становится сильно развитой и каталитическая активность платины повышается. С течением времени разрыхление поверхности платиновых сеток приводит к их сильному разрушению и большим потерям платины.

При использовании катализаторных сеток из сплава платины с родием (до 10 % Rh) выход оксида азота (II) увеличивается на 2,5—3 % по сравнению с выходом NO на чистой платине, кроме того, уменьшаются потери катализатора. В нашей стране применяется катализатор ГИАП-1, состоящий из 93 % Pt, 3 % Rh и 4 % Pd.

Разработанный ГИАП комбинированный двухступенчатый катализатор, применяемый на отечественных заводах, работающих под атмосферным давлением, состоит из сетки тройного сплава (первая ступень) и слоя неплатинового катализатора толщиной 50—65 мм (вторая ступень). Применяя железохромовый катализатор во второй ступени окисления аммиака, можно достигнуть 96 %-го превращения NH₃ в оксид азота (II) при нагрузке катализатора 550 кг/сут аммиака на 1 м² активной поверхности, пересчитанной на поверхность трех платиновых сеток.

При применении комбинированного двухступенчатого катализатора, работающего под давлением, количество платиновых сеток составляет 1/3 их обычного количества, а слой неплатинового катализатора рассчитывают исходя из того, что одну платиновую сетку заменяет слой толщиной 20—25 см.

На современных заводах сетки в контактных аппаратах располагают горизонтально. Диаметр сеток в контактных аппаратах, работающих под атмосферным давлением, составляет 2; 2,8; 3 и 3,5 м; в аппаратах, работающих под повышенным давлением, — 0,5; 1; 1,6 и 2 м. Для уменьшения вибрации и расслоения контактных сеток газовый поток в контактных аппаратах направляют сверху вниз. Слой неплатинового катализатора размещают под платиновыми сетками.

Реакция окисления аммиака на платине начинается при 420 К; при дальнейшем повышении температуры увеличивается выход NO и одновременно ускоряется реакция. В интервале температур 1150—1200 К выход NO достигает уже 96—98 %. С переходом на режим по-

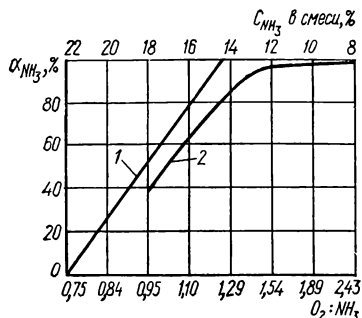


Рис. IX.1. Зависимость степени окисления аммиака α_{NH_3} в оксид азота (II) от соотношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$ в аммиачно-воздушной смеси:

1 — теоретическая; 2 — практическая.

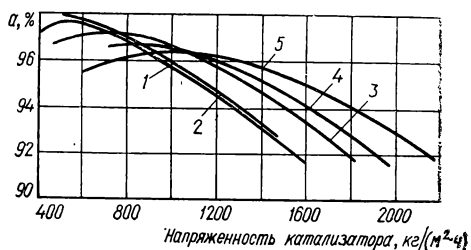


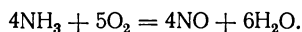
Рис. IX.2. Зависимость степени контактирования α от напряженности катализатора и концентрации аммиака в газовой смеси при 1170 К. Значения C_{NH_3} , %:

1 — 11,6; 2 — 12,4; 3 — 13,5; 4 — 15,0 %; 5 — 17,2.

вышенных температур схема производства азотной кислоты усложняется, но при этом увеличивается скорость окисления аммиака. Так, время контактирования, соответствующее высокому выходу оксида азота (II) при 1200 К, составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ с.

Необходимый температурный режим может быть обеспечен за счет теплоты реакции окисления аммиака. Теоретическое повышение температуры газа на 1 % окисленного аммиака в смеси составляет около 70 К. Применяя аммиачно-воздушную смесь, содержащую 10 % аммиака, можно вести процесс при 980 К за счет выделения теплоты реакции. Для достижения более высокой температуры следует предварительно подогревать воздух или аммиачно-воздушную смесь, либо увеличивать содержание аммиака в газовой смеси.

Содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси ограничивается концентрацией кислорода в воздухе. Расход кислорода на проведение собственно окисления аммиака в оксид азота (II) определяется реакцией



По этой реакции на 1 моль аммиака требуется 1,25 моль кислорода, а максимальное содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси составляет:

$$\frac{21}{1,25} : \left(100 + \frac{21}{1,25} \right) \cdot 100 = 14,4 \text{ \% (об.)}.$$

Однако при мольном соотношении $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,25$ степень превращения аммиака в оксид азота (II) незначительна. Для увеличения выхода NO требуется определенный избыток кислорода, что, естественно, вызывает необходимость уменьшения содержания NH_3 в аммиачно-воздушной смеси (ниже 14,4 %).

Как следует из рис. IX.1, резкое снижение степени контактирования происходит при соотношении $\text{O}_2:\text{NH}_3 < 1,7$, т. е. при содержании 11,5 % аммиака в аммиачно-воздушной смеси. При соотношении $\text{O}_2:\text{NH}_3 > 2$ степень контактирования NH_3 повышается незначи-

Таблица 63. Зависимость выхода NO при окислении аммиака на платинородиевом катализаторе от концентрации аммиака и температуры контактирования при 0,6 МПа

Концентрация NH_3 , % (об.)	$\text{O}_2 : \text{NH}_3$	Температура, К		Выход NO, %
		подогрева газа	контактирования	
9,53	1,98	383	1020	91,9
10,42	1,78	383	1060	93,1
11,40	1,67	383	1100	94,2
11,53	1,59	383	1110	95,3
11,0	1,68	420	1125	95,51
11,2	1,66	450	1140	96,9
11,3	1,65	473	1150	97,3

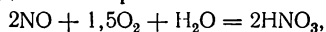
тельно. Избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим количеством должен составлять не менее 30 %.

Исходя из степени контактирования аммиака можно заключить, что при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 1,7$ (теоретически 1,25) скорость процесса окисления NH_3 лимитируется скоростью диффузии аммиака к поверхности катализатора. Скорость реакции при таком соотношении определяется уравнением

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = Kp_{\text{NH}_3}.$$

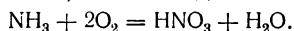
При соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 < 1,35$ лимитирующей стадией становится диффузия кислорода к поверхности катализатора.

Количество кислорода, необходимого во второй стадии получения азотной кислоты — окислении оксида азота (II) и поглощении оксидов азота водой, определяется реакцией



из которой следует, что мольное соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ на этой стадии должно составлять не менее 0,75. Поэтому в поглотительные колонны к нитрозным газам дополнительно добавляют воздух, чтобы для ускорения реакции поддерживать здесь определенный избыток кислорода (до 2,5—3 % O_2 в отходящих газах).

Суммарная реакция, определяющая потребность в кислороде для получения азотной кислоты, имеет вид



По этой реакции мольное соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 2$, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет

$$\frac{21}{2} : \left(100 + \frac{21}{2} \right) \cdot 100 = 9,5 \text{ \% (об.)}.$$

Отсюда следует, что если содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси превышает 9,5 %, необходимо вводить в поглотительные колонны добавочный воздух.

Данные о зависимости выхода оксида азота (II) от концентрации аммиака в газовой смеси и температуры контактирования приведены в табл. 63.

В пределах соотношения $O_2 : NH_3 = 2 - 1,7$, как следует из таблицы, режим повышенных температур окисления аммиака является благоприятным. Получение более концентрированных нитрозных газов возможно, если повышение концентрации NH_3 сопровождается добавлением кислорода к аммиачно-воздушной смеси.

Кроме активности катализатора, соотношения $O_2 : NH_3$ в смеси и температуры контактирования, степень превращения аммиака в оксид азота (II) зависит и от скорости газового потока или обратной ей величины — времени пребывания аммиачно-воздушной смеси в зоне катализатора (время контактирования).

Наиболее удобной единицей измерения скорости реакции является количество аммиака, окисляемого на единице поверхности сеток за единицу времени. Чаще всего исходят из количества аммиака (в килограммах), окисляемого на 1 м^2 геометрической поверхности сеток в сутки (напряженность катализатора). Иногда это количество относят к 1 г сеток.

Продолжительность соприкосновения газа с катализатором, или время контактирования, определяют по уравнению

$$\tau = \frac{V_{\text{св}}}{w},$$

где τ — время пребывания газа в зоне катализатора, с; $V_{\text{св}}$ — свободный объем катализатора, м^3 ; w — объемная скорость в условиях контактирования, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. IX.2, по данным авторов, представлена зависимость выхода NO (при окислении аммиака на трех платинородиевых сетках при 1170 К и постоянном соотношении $O_2 : NH_3 = 2$) от количества окисленного аммиака на единицу поверхности катализатора.

По данным авторов, скорость окисления аммиака на платинородиевом катализаторе при 1170 К может быть приближенно выражена (в пределах $98-90\%$ контактирования) уравнением

$$\lg \tau = -0,107a + 7,02 \cdot 10^{-6} a^3,$$

где τ — время контактирования, с; a — степень контактирования, %.

При температуре $1150-1170\text{ К}$ оптимальное время контактирования на таком катализаторе составляет $0,8 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-4}\text{ с}$.

Аммиачно-кислородные смеси способны взрываться. На рис. IX.3 приведены данные В. Баклея и Г. Хьюза об областях воспламенения аммиачно-воздушных смесей при 296 К и первоначальном давлении $1,03 \cdot 10^5\text{ Н/м}^2$, или $0,105\text{ МПа}$ (данные получены при исследовании смеси в горизонтальной трубке диаметром 38 мм).

Область воспламенения аммиачно-воздушных смесей на рисунке ограничена кривой, показывающей, что в указанных выше условиях воспламенение начинается при концентрации 16% (об.) аммиака. Штриховая линия отражает изменение содержания кислорода в аммиачно-воздушных смесях. С повышением содержания NH_3 в смеси увеличивается и концентрация кислорода. При концентрации аммиака 16% взрывобезопасные смеси должны содержать менее $13,5\%$ кислорода.

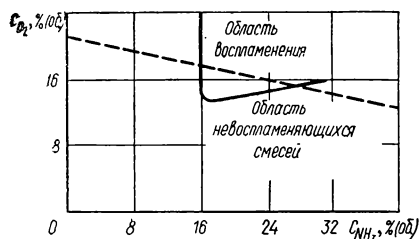


Рис. IX.3. Воспламеняемость аммиачно-воздушных смесей при атмосферном давлении и 296 К.

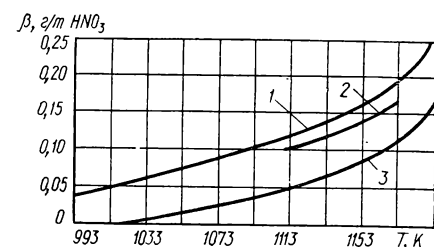


Рис. IX.4. Зависимость потерь платины β от температуры контактирования:
1 — платиновые сетки; 2 — платинородиевые сетки (2 % Rh); 3 — платинородиевые сетки (10 % Rh).

Применяемые на практике аммиачно-воздушные смеси, содержащие 10,5—12 % аммиака, взрывобезопасны. При дальнейшем повышении концентрации аммиака (сверх 12 %) следует учитывать пределы взрываемости газовых смесей, принимая во внимание температуру подогрева, содержание кислорода в газе, давление и т. д. Для обеспечения безопасных условий процесса контактирования необходимо предусмотреть все меры, предотвращающие воспламеняемость аммиачно-кислородных смесей до поступления их на катализатор.

Скорость распространения взрыва аммиачно-воздушной смеси составляет 0,3—0,5 м/с. При наличии большого количества паров воды в смеси границы ее воспламенения суживаются.

Повышение температуры, благоприятно сказывающееся на увеличении скорости окисления аммиака, вместе с тем приводит к росту потерь платины. При этом, если в области пониженных температур активность катализатора повышается по мере его разрушения, то при высоких температурах разрушение катализатора значительно опережает рост его активности.

На рис. IX. 4 приведена зависимость средних потерь платины контактных сеток (диаметр нитей 0,075 мм) от температуры контактирования. Особенно резко возрастают потери платины при температуре контактного процесса выше 1190 К. Потери платины во времени характеризуются аналогичными кривыми. К концу пробега катализатора потери сетки в 2—3 раза больше, чем в начальный период. Большие потери катализатора при окислении аммиака под повышенным давлением объясняются главным образом необходимостью вести при этом процесс при более высоких температурах, чем при атмосферном давлении.

Определения потерь платины, проведенные с комплектом из трех сеток, показывают, что они приблизительно соответствуют степени контактирования на каждой сетке. Отсюда можно сделать заключение, что и разрушение поверхности платинового катализатора пропорционально количеству аммиака, окисленного на каждой контактной сетке.

Удельный рост потерь платины с повышением температуры в интервале 1100—1370 К удовлетворительно описывается уравнением

$$\beta = -3,94 + 1,54 \cdot 10^{-12} T^4,$$

где β — потери платины, г/т HNO_3 ; T — температура, К.

Удельные потери без улавливания платиновой пыли в зависимости от давления можно определить по уравнению

$$\beta = ae^{0,21P},$$

где a при температуре 1200 К равно 0,054.

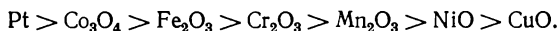
В современных системах получения азотной кислоты под давлением общие потери платиновых сеток составляют 0,2—0,3 г/т HNO_3 . При применении различных методов улавливания платины безвозвратные потери платиновых сеток в системе, работающей под давлением 0,73 МПа, можно довести до 0,16—0,10 г на 1 т продукции. В системах, работающих под атмосферным давлением, они могут быть доведены до 0,048 г. Размер теряемых частичек колеблется от 1 до 50 мкм.

Основные пути уменьшения потерь платинового катализатора: фильтрация конденсата азотной кислоты; понижение температуры окисления аммиака; устранение вибрации контактных сеток; направление газового потока в контактном аппарате сверху вниз; размещение сеток на колосниках; увеличение размеров контактных аппаратов; своевременная замена изношенных сеток и применение двухступенчатого катализатора.

Возможность уменьшения потерь платиновых сплавов заключается в улавливании частичек металла непосредственно в контактном аппарате, что исключает рассеивание платины по всей азотно-кислотной системе.

Лучшими для улавливания платиновой пыли являются массы, содержащие оксид кальция в смеси с Al_2O_3 , обладающие способностью улавливать около 50 % потерь. Массу для улавливания размещают непосредственно после платиновых сеток. Толщина слоя массы составляет 50—100 мм. Содержание платины в поглотительной массе можно довести до 2—2,5 %. Особенностью этих масс является способность улавливать частички платины размером 0,10—0,15 мкм. Около 30 % проскакиваемой платины улавливается при фильтрации конденсата, образующегося во время охлаждения нитрозных газов.

В настоящее время проводятся исследования по разработке неплатиновых катализаторов. Н. Ф. Клещевым, М. М. Караваевым и др. установлен ряд активности неплатиновых катализаторов:



Лучшими являются неплатиновые катализаторы, в состав которых входят Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . Это смешанные или нанесенные на Al_2O_3 оксиды переходных металлов. Недостатком таких катализаторов являются высокая температура зажигания (520—570 К) и быстрая потеря активности (через 2—3 мес.). Промышленное значение имеют двухслойные катализаторы, состоящие из платиноидных сеток и слоя неплатиновых катализаторов.

Двухступенчатый катализатор (слой платинового и слой неплатинового катализаторов) менее активен, чем платиновый, примерно на 0,5 %. В настоящее время эти катализаторы испытываются в промышленных условиях.

Считают, что максимальная длительность работы платиnorodневых сеток должна определяться количеством окисленного на них аммиака. Так, при 1100—1120 К срок службы трехслойной сетки соответствует 1600—1500 кг HNO_3 на 1 г сеток, а при 1170—1200 К срок работы многослойных сеток не превышает 1300—1400 кг HNO_3 на 1 г сеток.

Для сохранения высокой активности катализатора существенное значение имеет чистота применяемых аммиака и воздуха. Платиновый катализатор чрезвычайно чувствителен ко всем загрязнениям, обычно находящимся в воздухе и аммиаке. Синтетический аммиак может содержать различные примеси: железо (в виде катализаторной пыли, унесенной из колонн синтеза NH_3), масло и другие загрязнения, которые накапливаются в аммиаке при прохождении его через аппараты и трубопроводы на пути к контактному узлу. Воздух может содержать примеси, находящиеся в атмосфере вблизи азотно-кислотного завода, — пыль (оксидов железа, песка, фосфатов и др.), газы [ацетилен, хлор, оксид углерода (II), сероводород, оксид серы (IV), метан], выделяющиеся в соседних цехах, и др.

Для очистки воздуха от пыли и примесей применяют фильтрацию воздуха и аммиака через сукно, а в системах, работающих под давлением, — через асбестовое полотно или картон в сочетании с тканью. Для очистки газов применяются также керамические пористые трубки. Все коммуникации от начала системы до входа в контактный узел на заводах стремятся изготовлять из нержавеющей стали во избежание запыления газа оксидами железа.

Однако, несмотря на все принимаемые меры, катализатор с течением времени постепенно отравляется и выход оксида азота (II) снижается. Для удаления катализаторных ядов и загрязнений платиновые сетки периодически регенерируют 10—15%-м раствором соляной кислоты. Регенерацию продолжают 1—2 ч, затем сетки промывают дистиллированной водой, сушат и прокаливают в водородном пламени. После регенерации активность сеток повышается и почти достигает исходной величины.

Окисление аммиачно-воздушной смеси, содержащей более 9,5 % аммиака, не приводит к более высокой концентрации нитрозных газов в абсорбционном отделении азотно-кислотной системы, поскольку при абсорбции необходим ввод дополнительного воздуха для обеспечения кислородом реакции окисления оксида азота (II) и образования азотной кислоты. Независимо от содержания NH_3 в аммиачно-воздушной смеси концентрация оксидов азота в нитрозных газах при их поглощении водой будет такой же, как после окисления смеси, содержащей 9,5 % аммиака; это обусловлено концентрацией кислорода в воздухе. Получить нитрозные газы с концентрацией оксидов азота более 9,5 % можно только при добавлении в аммиачно-воздушную смесь эквивалентного количества кислорода.

Изыскания возможностей получения концентрированных оксидов азота связаны с разработкой способов окисления аммиака чистым кислородом при наличии большого количества паров воды, снижающих концентрацию NH_3 до 12—13 %; это позволяет вести процесс контактирования при обычных температурах (1150—1180 К).

Для окисления аммиака чистым кислородом авторами учебника совместно с М. А. Миниовичем разработана конструкция трубчатого контактного аппарата, из которого теплота отводится непосредственно в ходе реакции. Это дает возможность вести контактный процесс в оптимальном температурном режиме и получать концентрированные оксиды азота.

Объем исходной аммиачно-кислородной смеси на 1 т HNO_3 (моногидрата) составляет 1136 м³ вместо 4270 м³ при использовании аммиачно-воздушной смеси.

Замена воздуха кислородом в производстве азотной кислоты позволит упростить технологическую схему ее получения благодаря исключению из нее компрессоров, турбин, приводов, некоторых теплообменников и других аппаратов.

В настоящее время этот способ применяется для получения концентрированного оксида азота (II), используемого в производстве капролактама. Концентрация аммиака в газе составляет 12—13%, соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,35$, остальное — пары воды. После конденсации паров воды получают концентрированный оксид азота (II).

Применение повышенного давления в производстве азотной кислоты методом контактного окисления аммиака было вызвано главным образом необходимостью увеличения скорости окисления оксида азота (II) и образования азотной кислоты. Стремлением к увеличению производительности азотно-кислотных систем и повышению их компактности определилось и проведение всего процесса получения азотной кислоты, в том числе окисления аммиака под давлением. Как показывает практика, степень окисления аммиака под давлением до 0,4 МПа может быть такой же, как и под атмосферным давлением.

При дальнейшем повышении давления до 0,75 МПа и ведении процесса при одинаковой температуре степень окисления аммиака уменьшается примерно на 2 %. Следует отметить, что при окислении аммиака под давлением оптимальная температура контактирования повышается до 1150—1180 К. Вследствие необходимости вести процесс при высокой температуре окисление аммиака под давлением сопровождается большими потерями катализатора (платины), что является главным недостатком систем, работающих при повышенном давлении, несмотря на то, что производительность контактного аппарата повышается почти пропорционально увеличению давления газа. При проведении процесса окисления аммиака под давлением вместе с повышением температуры необходимо увеличивать количество платинородиевых сеток: до 5—6 при 0,4 МПа, до 12 — при 0,7 МПа, до 16 — при 0,8 МПа.

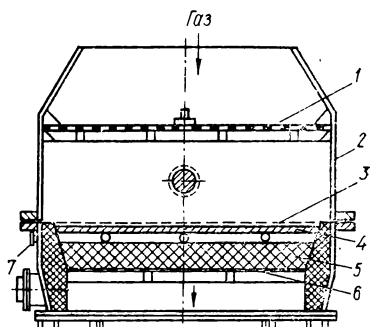


Рис. IX.5. Схема размещения катализатора в контактном аппарате: 1 — распределительная решетка; 2 — корпус аппарата; 3 — платиноидная сетка; 4 — слой неплатинового катализатора; 5 — насадка; 6 — опорная решетка; 7 — карман для терпары.

Одним из условий достижения высокой степени контактирования является полная однородность аммиачно-воздушной смеси, поступающей на катализаторные сетки. Тщательное смешение газов позволяет не только достигать высокой степени контактирования, но и предотвращает возможность взрыва. Конструкция и объем смесителя должны в полной мере обеспечивать хорошее перемешивание газов без проскока аммиака на катализатор отдельными струями.

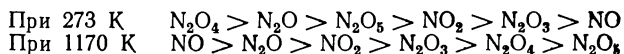
Схема размещения катализатора в контактном аппарате изображена на рис. IX.5. Диаметр контактного аппарата в системах, работающих под атмосферным давлением, составляет 3,2 м, в системах, работающих под давлением 0,73 МПа, — 2,2 м.

Теплота горячих нитрозных газов, покидающих контактный узел, обычно используется для получения пара в котлах или для подогрева отходящих нитрозных газов перед поступлением их в газовую турбину. При охлаждении газа в паровом котле от 1070 до 570 К на 1 т окисляемого аммиака можно получить 2,5—3 т пара. Далее нитрозные газы проходят холодильники, в которых при охлаждении происходит конденсация воды с образованием разбавленной азотной кислоты.

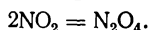
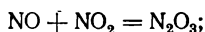
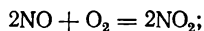
2. ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА (II)

Нитрозные газы, полученные путем контактного окисления аммиака, содержат в основном оксид азота (II), из которого при дальнейшем окислении образуются высшие оксиды азота.

По устойчивости в ряду термодинамической устойчивости оксиды азота располагаются в такой последовательности:

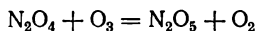


Последовательное образование высших оксидов азота из NO протекает по реакциям:



С понижением температуры равновесие этих реакций смещается вправо. При низких температурах и времени, достаточном для установления равновесия, а также избытке кислорода можно ожидать превращения всех оксидов азота в N_2O_4 . Об условиях превращений одних оксидов азота в другие и перехода их из газообразной фазы в жидкую и твердую можно судить по диаграмме состояния системы $\text{NO} - \text{NO}_2$ при атмосферном давлении (рис. IX.6). При недостатке кислорода или неустановившемся равновесии в нитрозных газах могут одновременно содержаться перечисленные выше оксиды азота, т. е. NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_4 .

Азотный ангидрид N_2O_5 не образуется при окислении N_2O_4 кислородом даже под повышенным давлением. Только при окислении газообразного N_2O_4 озоном



наряду с N_2O_5 образуется N_2O_6 — соединение пероксидного типа.

Низший оксид азота (I) N_2O кислородом воздуха далее не окисляется.

Зависимость константы равновесия реакции



от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} = -\frac{5729}{T} + 1,751 \lg T - 0,0005T + 2,839.$$

Для расчета степени окисления NO выразим парциальные давления газов, входящих в это уравнение, через общее давление в зависимости от начальной концентрации газа.

Введем обозначения: $2a$ — начальная концентрация NO, мольные доли; b — начальная концентрация O_2 , мольные доли; x — степень окисления NO, доли единицы; P — общее давление газа, МПа.

Общее исходное количество газа примем за единицу. Тогда парциальные давления компонентов газа в момент равновесия будут следующими:

$$p_{NO} = \frac{2a(1-x)}{1-ax} P; \quad p_{O_2} = \frac{b-ax}{1-ax} P;$$

$$p_{NO_2} = \frac{2ax}{1-ax} P$$

и уравнение константы равновесия будет иметь вид

$$K_p = \frac{(1-x)^2 (b-ax)}{x^2 (1-ax)} P.$$

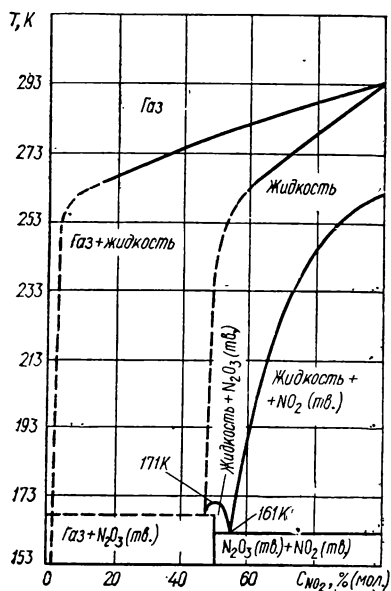


Рис. IX.6. Диаграмма состояния системы NO — NO_2 при атмосферном давлении.

Рис. IX.7. Зависимость равновесной степени окисления оксида азота (II) α_{NO} от температуры и давления при начальной концентрации 9,92 % NO и 5,68 % O_2 . Значения P , МПа:

1 — 0,1; 2 — 0,8.

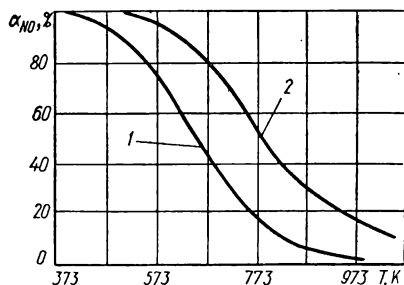


Таблица 64. Константы скорости окисления NO кислородом при различных температурах и 0,1 МПа

Температура, К	k_p	$k_{\%}$	Температура, К	k_p	$k_{\%}$
273	69,3	0,00693	473	9,71	0,000871
303	42,8	0,00428	513	6,83	0,000683
333	29,2	0,00292	573	5,13	0,000513
373	19,5	0,00195	613	4,34	0,000434
413	13,5	0,00135	663	3,66	0,000366

Примечание. Константы k_p соответствуют концентрациям, выраженным через парциальные давления в МПа, константы $k_{\%}$ — концентрациям в % (об.); время в секундах.

Подставляя это значение K_p в уравнение равновесия реакции, можно найти зависимость степени окисления NO от температуры. Эта зависимость представлена на рис. IX.7.

Из диаграммы следует, что при понижении температуры и повышении давления газа равновесие реакции смещается вправо. При температурах ниже 473 К и давлении 0,1 МПа реакция окисления NO может протекать почти на 100 %, так что в этих условиях ее можно рассматривать как необратимо протекающую в сторону образования NO₂. При температурах выше 970 К происходит почти полная диссоциация NO₂ на NO и кислород.

Особенностью реакции окисления NO является увеличение ее скорости с понижением температуры. Некоторые исследователи большую роль в реакции окисления NO отводят образованию промежуточных соединений NO₃ и NO₃ · NO.

Окисление оксида азота (II) протекает по уравнению реакции третьего порядка. Дифференциальное уравнение скорости окисления оксида азота (II) кислородом имеет вид

$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2},$$

где p_{NO_2} , p_{NO} , p_{O_2} — парциальные давления NO₂, NO, O₂ в данный момент; k_1 — константа скорости прямой реакции; τ — время окисления, с.

Значения констант скорости реакции, по данным М. Боденштейна, приведены в табл. 64.

Обозначим: $2a$ — начальная концентрация NO, доли единицы; b — начальная концентрация кислорода, доли единицы; P — общее давление, МПа; α — степень окисления NO в момент времени τ .

Подставив эти обозначения в выражения для парциальных давлений, получим

$$p_{\text{NO}} = 2a(1 - \alpha); \quad p_{\text{O}_2} = (b - \alpha)P; \quad p_{\text{NO}_2} = 2\alpha aP.$$

После подстановки этих выражений в уравнение скорости реакции (приняв значения $2k_1$ равными значениям k_p , приведенным в табл. 64) получим

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 2k_1 P^2 a^2 (1 - \alpha)^2 (b - \alpha) = k_p P^2 a^2 (1 - \alpha)^2 (b - \alpha).$$

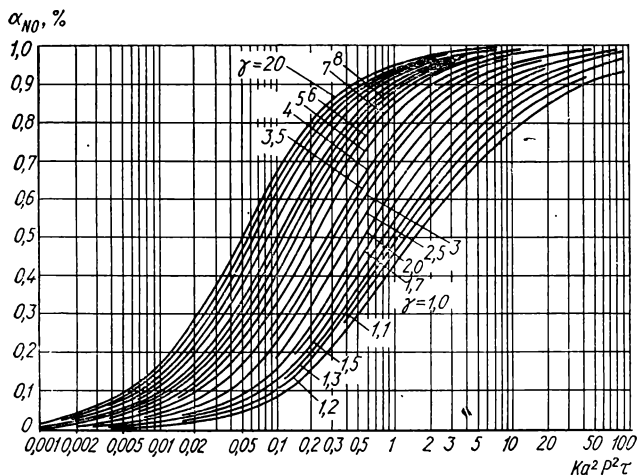


Рис. IX.8. Номограмма для определения скорости окисления оксида азота (II).

После интегрирования будем иметь

$$k_p \tau P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{b-a\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\alpha} \right].$$

Из уравнения следует, что скорость реакции пропорциональна значению давления в кубе (парциальному давлению NO в квадрате и парциальному давлению кислорода в первой степени) и что время, необходимое для окисления NO, обратно пропорционально квадрату давления.

Обозначив через γ отношение концентрации кислорода к половине концентрации NO — $\gamma = \frac{b}{a}$ и подставляя в последнее уравнение значение $b = a\gamma$, получим

$$ka^2\tau P^2 \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha}.$$

Исходя из этого уравнения, можно составить номограмму для определения скорости окисления NO (рис. IX.8). Нанесенные на оси абсцисс значения $ka^2\tau P^2$ зависят от отношения γ , следовательно, можно определить величину α в зависимости от значений $ka^2\tau P^2$.

Для ускорения этой медленно протекающей реакции необходимы пониженные температуры, высокие давления и возможно более высокие концентрации оксида азота (II) и кислорода в газе.

Как показали С. Н. Ганз, М. Е. Позин и др., кроме окисления оксида азота (II) в газовой фазе, возможно его окисление и в жидкой фазе, как, например, в процессе разложения азотистой кислоты, когда выделяющийся NO может окисляться растворенным в жидкости кислородом. Механизм окисления NO в жидкой фазе иной. По данным авторов и А. Н. Цейтлина, скорость окисления растворенного в воде

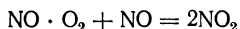
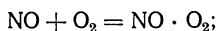
оксида азота (II) растворенным кислородом определяется уравнением второго порядка:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x).$$

Зависимость константы скорости этой реакции от температуры выражается уравнением:

$$\ln k = 16,72 - \frac{5610,7}{T}.$$

Контролирующей стадией скорости образования NO_2

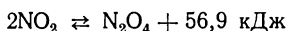


является первая.

При окислении оксида азота (II) нитрозный газ постепенно окрашивается в красно-бурый цвет, присущий оксиду азота (IV). По мере образования NO_2 эта окраска усиливается, а при последующем охлаждении газа ослабевает, что обусловлено полимеризацией NO_2 , происходящей при понижении температуры газа.

Охлажденный до 294,5 К при атмосферном давлении N_2O_4 конденсируется в жидкость красновато-бурого цвета; при 283 К эта жидкость приобретает желтый цвет, при 262,2 К — образуются бесцветные кристаллы.

В зависимости от концентрации NO_2 , давления и температуры газа соотношение концентраций NO_2 и N_2O_4 в газе изменяется. Определенные М. Боденштейном константы равновесия реакции



описываются уравнением

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \lg T + 0,00484T - 7,144 \cdot 10^{-6}T^2 - 3,062.$$

М. Ферхок и Ф. Даниэльс установили, что значения констант равновесия реакции зависят не только от температуры, но в значительной степени и от содержания NO_2 и N_2O_4 в газе:

$$K_p \approx 0,1426 - 0,7588c_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{при } 298 \text{ К});$$

$$K_p = 0,3183 - 1,591c_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{при } 308 \text{ К});$$

$$K_p = 0,6706 - 3,382c_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (\text{при } 318 \text{ К})$$

(здесь $c_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — содержание оксидов азота в газе в пересчете на N_2O_4 , моль/л).

Значения степени полимеризации x чистого оксида азота (IV) при атмосферном давлении приведены ниже:

Температура, К	253	263	273	283	303	343	373	423	563
x , %	92	91	89	87	77,84	38,01	12,52	1,35	0,04

Степень полимеризации NO_2 в 1 моль нитрозного газа малой концентрации можно определить следующим путем.

Введем обозначения: $2a$ — начальное количество NO_2 , моль; α — степень полимеризации, доли единицы; P — общее давление нитрозного газа, МПа.

Определим количества NO_2 и N_2O_4 в момент равновесия:

Количество NO_2		$2a(1 - \alpha)$;
Количество N_2O_4		$a\alpha$;
Общее количество газа		$1 - a\alpha$.

Парциальные давления NO_2 и N_2O_4 будут равны соответственно:

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2a(1 - \alpha)}{1 - a\alpha} P; \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a\alpha}{1 - a\alpha} P,$$

откуда

$$K_p = \frac{4a(1 - \alpha)^2}{1 - a\alpha} P.$$

В уравнении скорости реакции полимеризации NO_2 в N_2O_4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_4}}{d\tau} = kp_{\text{NO}_2}^2$$

константа скорости k имеет большие значения. Равновесие реакции наступает за доли секунды.

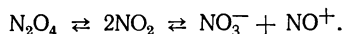
Давления насыщенных паров над твердым и жидким N_2O_4 приведены ниже:

Температура, К	221	235	242,8	252,2	256,1	259,1	261,8.
Давление N_2O_4 (тв.), мм рт. ст.	3	12,5	25,8	64	94,5	115	149
Температура, К	268	273	278,5	290	294,5	312	—
Давление N_2O_4 (ж.), мм рт. ст.	197,8	257,3	350,6	613,5	760	1672	—

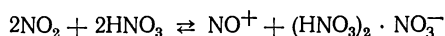
Ниже приведены физико-химические свойства оксида азота (II) N_2O_4 :

Мольный объем, л		22,37
Теплота образования из простых веществ		
N_2O_4 (г.), кДж/моль		11,1
N_2O_4 (ж.), кДж/моль		21,8
Теплота испарения, Дж/г		417
Теплота плавления, Дж/г		135
Плотность, кг/м ³		
N_2O_4 (ж.) при 263 К		1512,4
N_2O_4 (тв.) при 194 К		1896
Удельная теплоемкость N_2O_4 (ж.), кДж/(г · К)		2

Как установили С. Ингольд, С. Линн, Д. Мейсон и др., в растворе азотной кислоты N_2O_4 диссоциирует с образованием нитрат- и нитрозоний-ионов:



При пониженных температурах в растворе образуется довольно стойкое соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. Равновесие

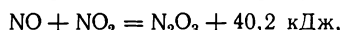


изменяется в зависимости от температуры.

Таблица 65. Зависимость содержания N_2O_3 , % (мас.), в эквимолекулярной смеси $NO + NO_2$ от давления газа и температуры

Давление, МПа	Температура, К			Давление, МПа	Температура, К		
	273	298	323		273	298	323
0,001	1,2	0,35	0,1	0,08	15,6	9,3	5,0
0,005	3,6	1,4	0,5	0,1	—	10,5	5,8
0,01	5,5	2,4	0,9	0,2	—	15,0	9,1
0,02	8,0	4,0	1,7	0,9	—	—	19,0
0,04	11,3	6,3	3,0	5,0	—	—	—

В смеси NO и NO_2 наряду с N_2O_4 образуется и N_2O_3 по реакции



равновесие которой смещается вправо с понижением температуры и повышением давления.

Оксид азота (III) N_2O_3 при 278,5 К конденсируется в жидкость голубого цвета, которая, однако, быстро разлагается. Устойчивое состояние оксида азота (III) наблюдается при 246 К в виде жидкости темно-синего цвета. Температура кристаллизации N_2O_3 равна 170 К. Давление насыщенных паров над жидким оксидом азота (III) в пределах температур от 273 до 300 К можно рассчитать по уравнению

$$\lg p_{N_2O_3} = 10,3 - \frac{2057,8}{T},$$

где $p_{N_2O_3}$ — парциальное давление N_2O_3 , мм рт. ст.

Данные по содержанию оксида азота (III) в эквимолекулярной смеси NO и NO_2 в зависимости от температуры газа и давления, по данным Е. Абеля и И. Пройзля, приведены в табл. 65.

Содержание оксида азота (III) в равновесном состоянии с оксидами азота (II) и (IV), как следует из табл. 65, очень мало.

Зависимость константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{NO} p_{NO_2}}{p_{N_2O_3}}$$

от концентрации оксидов азота, по данным Ф. Ферхока и Ф. Даниэльса, можно выразить следующими уравнениями:

$$K_p = 2,105 - 45,63c_{N_2O_3} \quad (\text{при } 298 \text{ К});$$

$$K_p = 3,673 - 78,11c_{N_2O_3} \quad (\text{при } 308 \text{ К});$$

$$K_p = 6,88 - 196,4c_{N_2O_3} \quad (\text{при } 318 \text{ К})$$

(здесь $c_{N_2O_3}$ — концентрации NO , NO_2 , N_2O_3 в пересчете на оксид азота (III), моль/л).

Исходя из парциального давления газов, значение $c_{N_2O_3}$ определяется по уравнению

$$c_{N_2O_3} = 0,5 (p_{NO} + p_{NO_2} + 2p_{N_2O_3}) \frac{1}{RT}.$$

Скорость реакции взаимодействия оксидов азота (II) и (IV) можно определить по уравнению

$$\frac{dp_{N_2O_3}}{d\tau} = k p_{NO} p_{NO_2}.$$

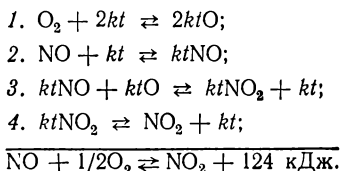
Равновесие этой реакции достигается за доли секунды.

По мере окисления NO наряду с образованием NO_2 и N_2O_4 в газе повышается содержание оксида азота (III). Максимальное количество его образуется при окислении 50 % NO. По мере дальнейшего его окисления содержание N_2O_3 уменьшается, приближаясь к нулю. При длительном окислении и низких температурах можно превратить все оксиды азота в N_2O_4 .

Из литературных данных и результатов исследований авторов известно, что ускорить реакцию окисления NO можно с помощью катализаторов. В. С. Журавской изучена активность ряда веществ, в том числе оксидов переходных металлов V—VIII групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, и установлено, что при низких температурах активны катализаторы адсорбционного типа — синтетический цеолит Н-эрионит, активированный уголь марки «СКТД», промотированный редкоземельными металлами — индием, галлием, церием в количестве 0,7—2 % (мас.). При содержании оксида азота (II) до 1,5 % и объемной скорости газового потока 15 000 ч⁻¹ в интервале температур 293—350 К такие катализаторы ускоряют реакцию в 35—65 раз по сравнению с гомогенным окислением.

В качестве высокотемпературных были предложены катализаторы на основе оксидов никеля и кобальта с добавками оксидов циркония, марганца, серебра. Эти катализаторы ускоряют реакцию окисления сухого оксида азота (II) в 250—300 раз. Значение энергии активации для гетерогенной реакции окисления оксида азота (II) — в пределах 2,3—3,4 кДж/моль — свидетельствует о положительном влиянии на скорость реакции повышения температуры до 630—640 К. К снижению скорости процесса приводит увеличение содержания NO, NO_2 и паров воды в исходной газовой смеси; повышение температуры способствует уменьшению тормозящего влияния NO_2 и паров H_2O .

Авторами данного учебника предложен детальный механизм реакции каталитического окисления оксида азота (II):



Наилучшим образом описывает экспериментальные данные кинетическое уравнение, выведенное для реакции, в которой лимитирующей является стадия 3, и позволяющее вычислить скорость гетерогенного окисления оксида азота w:

$$w = \frac{k_1 p_{NO} p_{O_2}^{0.5} [1 - \sqrt{\Phi/K_p}]}{[1 + k_2 p_{O_2}^{0.5} + k_3 p_{NO} + k_4 p_{NO_2}]^2},$$

Таблица 66. Активность высокотемпературных катализаторов

Катализатор	Температура, К	Скорость реакции, моль/м ² кат · с)		Ускорение $w_{\text{кат}}/w_{\text{гом}}$
		$w_{\text{кат}}$	$w_{\text{гом}}$	
На основе NiO	473	3,23	0,012	269
	523	3,287	0,008	410
	573	3,36	0,0076	525
	623	3,73	0,0064	583
	633	3,70	0,0062	596
На основе Co ₃ O ₄ с добав- кой ZrO ₂	473	3,567	0,0126	283
	523	3,578	0,009	397
	573	3,756	0,0084	447
	623	3,842	0,0072	506
	633	3,935	0,0068	578
На основе Co ₃ O ₄ с добав- кой MnO ₂	473	5,03	0,015	335
	523	5,11	0,0146	350
	573	5,16	0,0094	543
	623	5,32	0,0084	633
	633	5,40	0,0082	658

где k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости реакции по стадиям, их размерность приведена ниже:

$$\frac{k_1}{\frac{\text{моль}}{\text{м}^2_{\text{кат}} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1,5}} \quad \frac{k_2}{\frac{1}{\text{Па}^{0,5}}} \quad \frac{k_3}{\frac{1}{\text{Па}}} \quad \frac{k_4}{\frac{1}{\text{Па}}}}$$

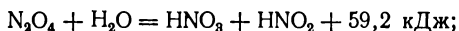
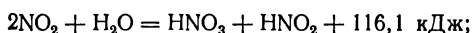
K_p — константа равновесия ($K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}$, где $p_{\text{NO}}, p_{\text{NO}_2}, p_{\text{O}_2}$ — равновесные парциальные давления компонентов; φ — величина, характеризующая степень приближения к равновесию ($\varphi = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}^{0,5}}$, где $p_{\text{NO}}, p_{\text{NO}_2}, p_{\text{O}_2}$ — текущие парциальные давления компонентов).

По приведенному уравнению рассчитана скорость реакции, протекающей на трех наиболее активных катализаторах, при объемной скорости газа 15 000 ч⁻¹ и содержании 0,8—0,9 % (об.) NO, 2,45—3,0 % (об.) O₂ и сопоставлена со скоростью гомогенного процесса (табл. 66).

3. ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДОВ АЗОТА В РАЗБАВЛЕННУЮ АЗОТНУЮ КИСЛОТУ

Переработку оксидов, полученных окислением NO, в разбавленную азотную кислоту в промышленности осуществляют путем абсорбции оксидов из газовой фазы водой или водным раствором азотной кислоты. Для этого нитрозные газы охлаждают и направляют в поглотительные

башни или абсорбционные колонны, где происходят окисление NO и поглощение образовавшихся оксидов азота. В зависимости от условий охлаждения и окисления в газовой фазе могут находиться оксиды азота различной степени окисления. Все они, за исключением оксида азота (II), реагируют с водой. При этом протекают следующие реакции:



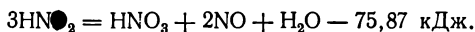
Из NO_2 и N_2O_4 образуются эквивалентные количества азотной и азотистой кислот. Практически безразлично, что реагирует с водой — NO_2 или N_2O_4 —, поскольку скорость их взаимного превращения очень велика, а количество образующихся из NO_2 и N_2O_4 азотистой и азотной кислот одинаково. Большинство исследователей, определяя те или иные параметры процесса окисления оксида азота (II), пересчитывают N_2O_4 в NO_2 . Такой условный пересчет практически вполне допустим, так как при заданной температуре соотношение количеств NO_2 и N_2O_4 вполне определено.

Процесс абсорбции оксидов азота водой связан с растворением в ней NO_2 , N_2O_4 и N_2O_3 и с образованием азотной и азотистой кислот. В газовой фазе в результате взаимодействия паров воды с оксидами азота образуются также незначительные количества азотной и азотистой кислот.

По данным М. Е. Позина, Б. А. Копылева, Л. Я. Терещенко и Г. В. Бельченко, скорость окисления NO, растворенного в жидкой фазе, при барботажном режиме увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты, нитрозности газа и с увеличением его линейной скорости. Расчеты показывают, что в колоннах ситчатого типа, работающих под давлением, доля гомогенного окисления вторичного оксида азота (II) в газовой фазе составляет 85—90 %, доля гетерогенного окисления NO в жидкой фазе равна 10—15 %.

Азотистая кислота, образующаяся при абсорбции оксидов азота водой, малоустойчива и разлагается. Она устойчива только в очень разбавленных растворах и при температурах ниже 273 К.

Суммарная реакция разложения азотистой кислоты связана с образованием оксида азота (II) и азотной кислоты:



Константы равновесия этой реакции, рассчитанные по уравнению

$$K_p = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-] f^2 p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3} = \frac{[\text{HNO}_3]^3 f^2 p_{\text{NO}}^2}{[\text{HNO}_2]^3}$$

(где f — коэффициент активности азотной кислоты; $[\text{HNO}_2]$, $[\text{HNO}_3]$ — концентрации кислот, моль/л; p_{NO} — парциальное давление NO, МПа), имеют следующие значения: 29,4 при 298 К; 51 при 310 К; 80 при 318 К.

При обычных условиях равновесное содержание азотистой кислоты в разбавленной азотной кислоте очень мало. Скорость реакции разло-

жения азотистой кислоты выражается уравнением

$$-\frac{d[\text{HNO}_2]}{d\tau} = k_1 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{p_{\text{NO}}^2}; \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1 \frac{(a-x)^4}{p_{\text{NO}}^2},$$

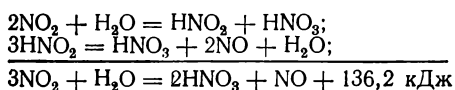
где p_{NO} — парциальное давление NO , МПа; τ — время, мин; a — начальная концентрация HNO_2 , моль/л; x — изменение концентрации HNO_2 , моль/л; k_1 — константа скорости реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением

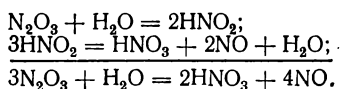
$$\lg k_1 = -\frac{6250}{T} + 22,65.$$

С повышением температуры скорость этой реакции резко увеличивается, однако и при обычной температуре скорость разложения азотистой кислоты довольно велика.

Суммарная реакция образования азотной кислоты описывается уравнениями:



и



По данным А. В. Баранова, Н. М. Жаворонкова и Ю. М. Мартынова, при степени окисления газа менее 50 % растворы азотной кислоты поглощают оксиды азота в виде $\text{NO} + \text{NO}_2$. При высокой степени окисления газа происходит поглощение оксидов азота в виде NO_2 . Учитывая малое количество оксида азота (III) в газе, обычно все расчеты проводят исходя из NO_2 .

При образовании азотной кислоты по этой реакции оксида азота (II) должно окисляться в 1,5 раза больше, чем его вводят в цикл:

$$1 + 1/3 + (1/3)^2 + (1/3)^4 \dots = 1,5 \text{ моль.}$$

Константы равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{NO}_2}^3 p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

целесообразно рассматривать как произведение двух частных констант — $K_p = K_1 K_2$, где

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3}; \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

При этом, если константа равновесия K_p зависит, как обычно, только от температуры, то частные константы K_1 и K_2 зависят и от содержания кислоты в растворе. Для практических целей расчет равновесия реакции удобнее проводить по частному уравнению $K_1 =$

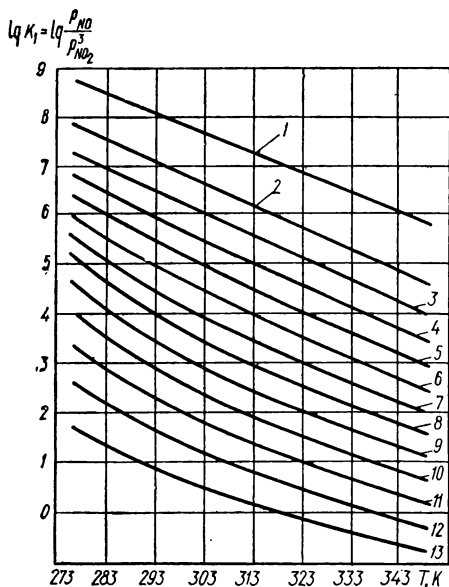


Рис. IX.9. Частные константы K_1 равновесия реакции поглощения NO_2 водными растворами азотной кислоты. Значения C_{HNO_3} , %:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; 6 — 30; 7 — 35; 8 — 40; 9 — 45; 10 — 50; 11 — 55; 12 — 60; 13 — 65.

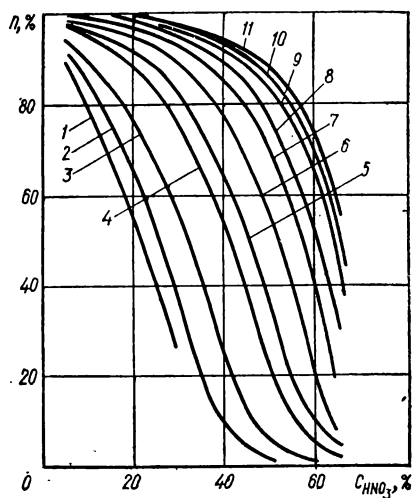


Рис. IX.10. Зависимость равновесной степени абсорбции оксида азота (IV) η различной концентрации от концентрации азотной кислоты при 308 К и общем атмосферном давлении. Значения C_{HNO_3} , %:

1 — 0,1; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 3; 5 — 5; 6 — 10; 7 — 20; 8 — 30; 9 — 40; 10 — 50; 11 — 60.

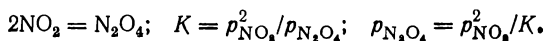
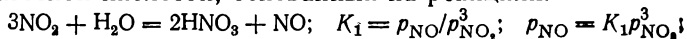
$= p_{\text{NO}}/p_{\text{NO}_2}^3$. Значения K_1 для различных концентраций азотной кислоты, по данным Г. Бердика и Е. Фрида, приведены на рис. IX.9.

Равновесная степень поглощения оксида азота (IV) растворами азотной кислоты при 308 К представлена на рис. IX.10. Из этой диаграммы следует, что при парциальном давлении оксида азота (IV) 0,01 МПа получение азотной кислоты, имеющей концентрацию более 60 % HNO_3 , практически затруднительно.

Л. Я. Терещенко, В. П. Панов и М. Е. Позин изучали равновесие реакции между оксидами азота и растворами азотной кислоты при следующих условиях: широком диапазоне изменений парциального давления оксидов азота — от 0,004 до 0,098 МПа; степени окисления оксидов азота от 6 до 95 %; концентрации HNO_3 от 5 до 80 % и температуре от 290 до 343 К. Найденная ими зависимость $\lg K_1$ от температуры и концентрации азотной кислоты в пределах от 0 до 62 % описывается уравнением

$$\lg K_1 = 2,188 \cdot 10^7 T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 T^{-1,424} C_{\text{HNO}_3}.$$

Ниже описан метод вычисления равновесного состава оксидов азота над азотной кислотой, основанный на реакциях:



Обозначив через a , b и c парциальные давления компонентов начального газа, найдем их парциальные давления в конечном газе:

До поглощения	После поглощения
NO a	$K_1 x^3$
NO ₂ b	x
N ₂ O ₄ c	x^2/K

Значение K определяется по уравнению

$$\lg K = \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251.$$

Согласно реакции, количество образующегося оксида азота (II) в три раза меньше количества поглощенного оксида азота (IV).

Рассматривая N₂O₄ как 2NO₂, получим

$$3(K_1 x^3 - a) = (b + 2c) - \left(x + \frac{2x^2}{K}\right),$$

или

$$3K_1 x^3 + \frac{2x^2}{K} + x = 3a + b + 2c.$$

Количество поглощенных нитрозных газов пропорционально уменьшению парциального давления оксидов азота. Вследствие превращения их в азотную кислоту это уменьшение можно определить по уравнению

$$R = C(p_n - p_k),$$

где

$$p_n = a + b + 2c; \quad p_k = K_1 x^3 + 2x^2/K + x.$$

При установившемся равновесии коэффициент $C = 1$. Если равновесие не достигается, величина C будет характеризовать степень достижения равновесия, а в случае поглощения нитрозных газов в абсорбционных колоннах тарельчатого типа — коэффициент полезного действия тарелок. Тогда количество оксидов азота, превращенных в азотную кислоту, составит

$$f = \frac{R}{p_n} Q,$$

где Q — общее количество оксидов азота, содержащихся в газе.

В соответствии с реакцией на образование азотной кислоты расходуется 1,5 f NO₂, 0,5 f воды, регенерируется 0,5 f оксида азота (II).

Коэффициент C , характеризующий степень достижения равновесия или к. п. д. ситчатых тарелок при поглощении оксидов азота в абсорбционных колоннах, зависит от ряда факторов. Выведенное авторами уравнение для расчета к. п. д. ситчатых тарелок абсорбционных колонн имеет вид

$$C = a + K c_{\text{HNO}_3} + 0,0041 p^{1,85} + 0,067h - 0,002t - 0,43\omega,$$

где a — постоянная (для тарелок с отверстиями диаметром 2 мм, шагом 8 мм при концентрации оксидов азота в исходном газе 8—9 %

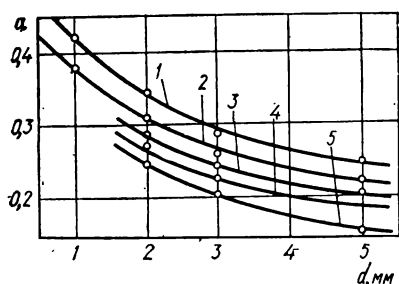


Рис. IX.11. Зависимость коэффициента a от диаметра отверстий ситчатых тарелок d и их свободного сечения S . Значения S , %: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 15.

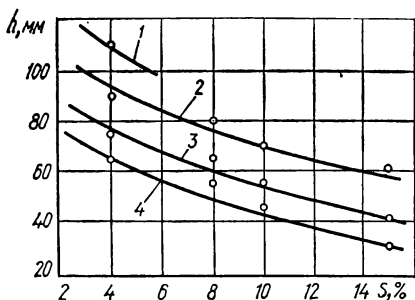


Рис. IX.12. Зависимость высоты пены на ситчатых тарелках h от диаметра отверстий d и величины их свободного сечения S . Значения d , мм: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 5.

$a = 0,3$); c_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты, % (мас.); P — давление газа, МПа; h — расстояние между тарелками, м; t — температура кислоты, °C; w — скорость газа, м/с; K — коэффициент, зависящий от давления и скорости газа ($K = 0,0071 + 2 \cdot 10^{-4} P - 0,015 w$).

Уравнение выведено на основе экспериментальных данных, полученных при следующих условиях:

Концентрация HNO_3 , %	0—55	Расстояние между тарелками, м	0,2—1,0
Давление, МПа	0,1—0,6	Диаметр отверстий на тарелках, мм	1—5
Температура, К	293—308	Свободное сечение тарелок, %	3—15
Скорость газа, м/с	0,2—0,6		

Уравнение можно использовать при значениях параметров и условиях процесса абсорбции в пределах приведенных значений.

Зависимость коэффициента a от диаметра отверстий на ситчатых тарелках и их свободного сечения показана на рис. IX.11.

В интервалах диаметра отверстий d от 1 до 5 мм коэффициент a может быть вычислен по уравнению

$$\lg a = -0,35 - 0,01S - 0,357 \lg d,$$

где S — свободное сечение тарелок, %.

Повышение скорости абсорбции оксидов азота на ситчатых тарелках с уменьшением их свободного сечения связано с увеличением высоты пены на тарелках (рис. IX.12).

С повышением скорости абсорбции оксидов азота при уменьшении размера отверстий и их свободного сечения одновременно увеличивается гидравлическое сопротивление тарелок (рис. IX.13).

Расчеты показывают, что наиболее эффективны ситчатые тарелки с диаметром отверстий 1—2 мм и свободным сечением в пределах 3—5 %.

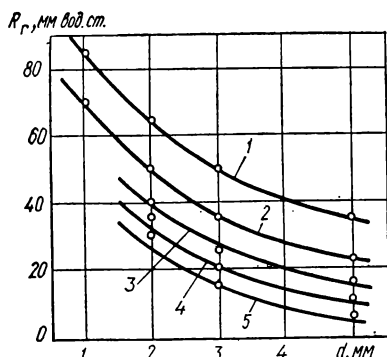


Рис. IX.13. Зависимость гидравлического сопротивления ситчатых тарелок R_r от диаметра отверстий d и величины их свободного сечения S . Значения $S, \%$:
1 — 3; 2 — 5; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 15.

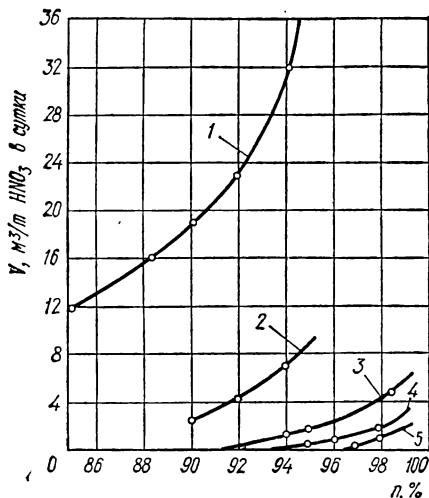


Рис. IX.14. Зависимость удельного абсорбционного объема V от степени абсорбции оксидов азота n азотной кислоты и давления. Значения P , МПа: 1 — 0,1; 2 — 0,17; 3 — 0,35; 4 — 0,5; 5 — 0,7 (продукция 48—50 %-й раствор HNO_3).

На основе экспериментальных исследований по абсорбции оксидов азота под давлением от 0,7 до 4 МПа выведено уравнение

$$C = \frac{A p^{0,15} c_{\text{NO} + \text{NO}_2}^{0,1} d^{0,4} H^{0,15} c_{\text{HNO}_3}^{0,1}}{\omega^{0,26} d^{0,15} S^{0,13} T^{0,87}},$$

где C — к. п. д. тарелки, доли единицы; P — давление газа, МПа; $c_{\text{NO} + \text{NO}_2}$ — окисленность нитрозного газа, доли единицы; H — высота перелива жидкости на тарелке, м; c_{HNO_3} — концентрация HNO_3 , %; ω — скорость газа в полном сечении колонны, м/с; d — диаметр отверстий в ситчатой тарелке, м; S — свободное сечение ситчатой тарелки, доли единицы; T — температура кислоты, К; A — коэффициент, учитывающий изменение концентрации газа. Для концентрации газа ($\text{NO} + \text{NO}_2$) от 9 до 0,06 % (об.)

$$A_1 = 15,4 - 18,8 c_{\text{NO} + \text{NO}_2},$$

а для концентрации газа менее 0,06 % (об.)

$$A_2 = \frac{1}{0,0201 + 0,814 c_{\text{NO} + \text{NO}_2}}.$$

Главными факторами, определяющими большую скорость образования азотной кислоты из оксида азота (II), являются проведение процесса абсорбции под давлением при пониженных температурах с применением богатых по содержанию оксидов азота нитрозных газов и создание условий для более полного соприкосновения газа с жидкостью.

В промышленности нашли применение установки для получения азотной кислоты, в которых абсорбция оксидов азота проводится при разных давлениях: 0,1; 0,12; 0,17; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,7; 0,9 МПа.

Зависимость абсорбционного объема от давления и степени использования оксидов азота показана на рис. IX.14. По Е. И. Перлову, обобщившему заводские данные, зависимость удельного абсорбционного объема V от давления P при 98 %-й степени абсорбции оксидов азота выражается уравнением

$$V = 26 P^{-1,8} \text{ (м}^3\text{/т HNO}_3 \text{ в сутки).}$$

Из анализа данного уравнения и кривых, приведенных на рис. IX.14, следует, что с повышением давления при поглощении оксидов азота удельные абсорбционные объемы сильно уменьшаются. Поскольку толщина стенок абсорбционной колонны увеличивается пропорционально давлению в первой степени, с повышением давления капитальные затраты на абсорбционную установку значительно снижаются.

Применение повышенного давления позволяет достичь высокой степени поглощения нитрозных газов и добиться санитарной нормы их содержания в выхлопном газе (0,005 %).

В перспективе предстоит переход на абсорбцию оксидов азота при повышенном давлении (порядка 1,1—2,5 МПа). Уменьшение размеров абсорбционных колонн позволяет также снизить удельные капитальные затраты и амортизационные отчисления. Поэтому повышение мощности агрегатов также приводит к снижению затрат на строительство азотно-кислотных систем.

В Советском Союзе в настоящее время действуют установки производства азотной кислоты мощностью 120 и 360 т HNO_3 в сутки.

Увеличение мощности установок азотной кислоты вызывает необходимость повышения давления на стадии абсорбции. Соотношение суточной мощности G и оптимального давления P (в мегапаскалях), по Е. И. Перлову, определяется уравнением

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{G_2}{G_1} \right)^{0,555}.$$

Создание мощных агрегатов в сочетании с применением более высокого давления при абсорбции оксидов азота дает возможность снизить себестоимость продукции. Однако в связи с тем что азотно-кислотные системы, работающие под давлением, потребляют большое количество энергии, возникает необходимость установки газовых турбин при турбокомпрессорах для сжатия газа. Путем использования теплоты реакции окисления аммиака можно обеспечить ведение процесса без энергетических затрат на сжатие воздуха или нитрозных газов. Подогрев отходящих нитрозных газов осуществляется за счет теплоты горячих газов, покидающих контактный агрегат, или теплоты, выделяющейся при восстановлении природным газом оксидов азота, находящихся в выхлопных газах системы.

Примерная схема турбокомпрессионного агрегата и теплообменников азотно-кислотной установки, работающей под давлением 0,8 МПа, приведена на рис. IX.15.

При увеличении степени поглощения оксидов азота снижается удельный расход аммиака, однако при этом увеличиваются амортизационные расходы. Для достижения возможно большей степени

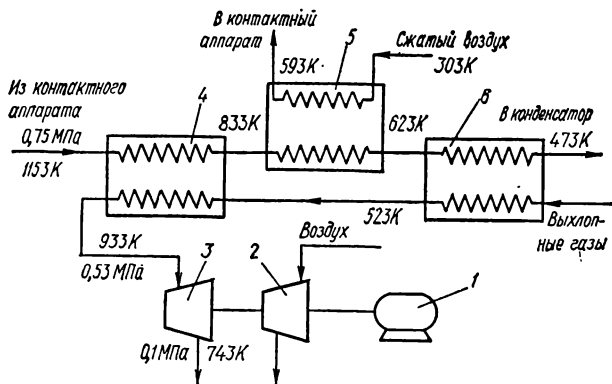


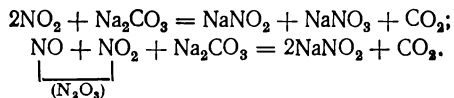
Рис. IX.15. Схема узла турбокомпрессионного агрегата и теплообменников системы, работающей под давлением 0,8 МПа:

1 — электродвигатель; 2 — турбокомпрессор; 3 — газовая турбина; 4, 5, 6 — теплообменники.

улавливания оксидов азота в системах, работающих в основном при атмосферном давлении, используют различные методы улавливания остатков оксидов из нитрозных газов, заменяя воду другими поглотителями. Практическое применение имеют только абсорбенты, обладающие способностью поглощать оксиды из менее окисленного газа, а именно, оксид азота (III) (для образования N_2O_3 требуется значительно меньше времени, чем для образования N_2O_4), а также абсорбенты, поглощающие оксиды азота с большей скоростью, чем водные растворы азотной кислоты. К таким поглотителям относятся водные растворы щелочей.

Поэтому почти на всех мощных установках для производства азотной кислоты, работающих под атмосферным давлением, оксиды азота, оставшиеся в нитрозных газах после абсорбции их азотной кислотой на 93—92 %, поглощаются щелочными растворами. Применение щелочной адсорбции оксидов азота дает возможность повысить общую степень использования оксидов азота до 98—99 % и улучшить условия труда на азотно-кислотных заводах.

Реакции, протекающие при поглощении оксидов азота растворами щелочей, соды (например, кальцинированной), можно описать следующими уравнениями:

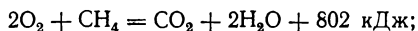


Способы уменьшения выбросов в атмосферу оксидов азота с отходящими нитрозными газами следует выбирать применительно к конкретным условиям работы завода. Возможны, например, следующие мероприятия: установка труб высотой более 150 м для удаления отходящих газов с разбавлением их воздухом при помощи эжектора; адсорбционная очистка нитрозных газов от оксидов азота на силикагеле; рассольное охлаждение адсорбционных колонн до 263 К; каталитическое разложение оксидов азота.

Решение проблемы ликвидации выброса вредных оксидов азота в атмосферу связано с большими трудностями. Так, чтобы снизить содержание оксидов азота в отходящих газах азотно-кислотных систем от 0,25 до 0,05 %, необходимо удвоить абсорбционный объем колонн.

На заводах фирмы «Кюльман» для уменьшения вредного влияния оксидов азота, отводимых в атмосферу с выхлопными нитрозными газами, их предварительно разбавляют десятикратным количеством воздуха.

С целью санитарной очистки отходящих нитрозных газов в последнее время все шире применяется каталитическое восстановление оксидов азота природным или другими горючими газами. При этом протекают реакции:



Метан вступает в реакцию в первую очередь с кислородом и только после полного связывания его с метаном происходит взаимодействие последнего с оксидами азота.

Отходящие газы, содержащие 2—4 % O_2 и остатки ($\text{NO} + \text{NO}_2$), предварительно подогревают горячими нитрозными газами до 670 К, затем смешивают с природным газом, чтобы обеспечить в ходе реакций температуру в пределах 973—1070 К. В качестве катализаторов применяют палладированный оксид алюминия, платину на носителе и хромоникелевый катализатор. Температура зажигания смеси (2,5—2,6 % O_2 и 1,6—1,7 % CH_4) на палладиевом катализаторе составляет 400 К. Этот способ находит применение в системах, работающих под давлением.

Расход метана на каталитическую очистку выхлопных газов азотно-кислотных заводов составляет 120—130 м³/т кислоты, потери палладия — 0,05 г/т HNO_3 .

Газы, имеющие после контактного реактора температуру 973 К, направляются для расширения в газовую турбину или в паровой котел для получения пара.

Недостатком этого метода очистки выхлопных газов от оксидов азота является появление в них оксида углерода (II), не менее вредного газа, чем оксиды азота. Требуется точная регулировка подачи метана в соответствии с количеством NO и NO_2 в выхлопном газе.

Более перспективным и надежным методом является метод каталитического восстановления оксидов азота в выхлопных газах с помощью аммиака. Несмотря на то что аммиак намного дороже метана, он расходуется только на восстановление оксидов азота и при пониженных температурах не взаимодействует с кислородом, поэтому расход аммиака во много раз меньше, чем метана. В этом состоит основное отличие метода очистки газа от оксидов азота с помощью аммиака от метода очистки газа с помощью природного газа.

При восстановлении оксида азота (II) аммиаком одновременно могут протекать реакции:

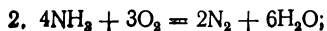
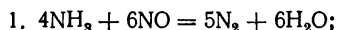
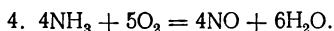
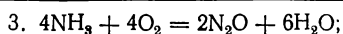


Таблица 67. Зависимость констант скорости реакций от температуры

Температура, К	$k_{\text{общ}}^{\text{ср}}, \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$	$k_3, \text{с}^{-1}$	$k_4, \text{с}^{-1}$
523	16,29	12,00	4,238	0,052	0
533	21,49	17,91	3,51	0,070	0
543	26,03	24,05	1,90	0,080	0
553	31,23	30,52	0,62	0,090	0
563	38,46	38,17	0,19	0,100	0
573	48,63	48,48	0,048	0,102	0



Скорость всех этих параллельно протекающих реакций описывается уравнением первого порядка по отношению к аммиаку:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = k_{\text{общ}} p_{\text{NH}_3}; \quad k_{\text{общ}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{\text{NH}_3}^0}{c_{\text{NH}_3}^k};$$

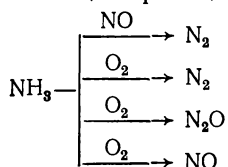
$$k_{\text{общ}} = k_1 + k_2 + k_3 + k_4,$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скорости указанных выше реакций.

Для окисления аммиака оксидами азота лучшим является железохромовый таблетированный катализатор. Избыток аммиака в оптимальных условиях составляет 30—40 % по отношению к оксидам азота.

А. В. Атрощенко были экспериментально определены константы скорости реакций k_1, k_2, k_3, k_4 в зависимости от температуры (табл. 67).

Общий механизм протекающих реакций представлен схемой



Оптимальная температура на железохромовом катализаторе составляет 573 К.

Такое сочетание процесса восстановления NO аммиаком в присутствии кислорода позволяет перевести оксид азота (II) и избыточный аммиак в элементарный азот.

4. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Методы производства разбавленной азотной кислоты можно разделить на три основные группы:

- 1) производство под атмосферным давлением;
- 2) производство под повышенным давлением;
- 3) комбинированные методы производства азотной кислоты (окисление аммиака осуществляют под атмосферным, переработку оксидов азота в кислоту — под повышенным давлением).

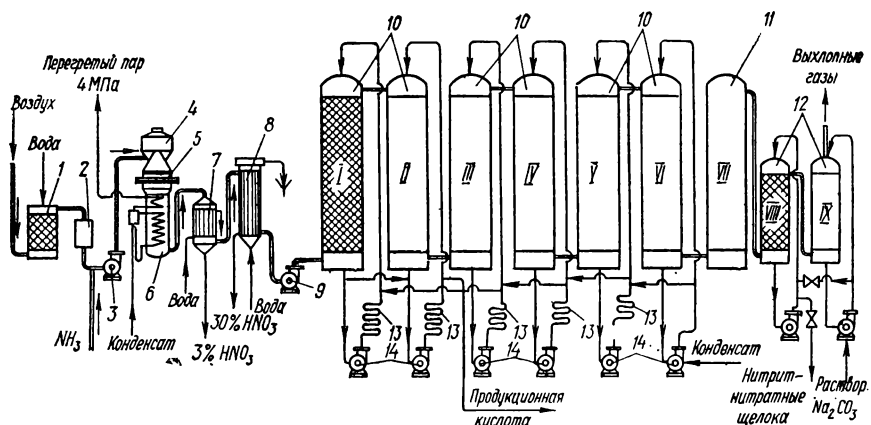


Рис. IX.16. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением.

В СССР в настоящее время 9 % азотной кислоты производится в системах, работающих под атмосферным давлением, 31 % — в комбинированных системах под давлением на стадии абсорбции 0,35 МПа, 54 % — под общим давлением 0,73 МПа, 6 % — в комбинированных системах под давлением на стадии абсорбции 1,1 МПа. В дальнейшем системы, работающие под давлением, и комбинированные системы получат более широкое распространение. В европейских странах широко применяются комбинированные системы. В США азотная кислота производится в основном под повышенным давлением.

Наиболее важные направления в усовершенствовании производства разбавленной азотной кислоты: укрупнение агрегатов, создание агрегатной системы, обеспечение нулевого баланса энергии в системах, ликвидация выбросов нитрозных газов в атмосферу, проведение абсорбции оксидов азота под повышенным давлением (1,1—2,5 МПа), снижение потерь платинового катализатора.

Схема получения разбавленной азотной кислоты под атмосферным давлением представлена на рис. IX.16.

Для очистки воздуха от посторонних газов его обычно промывают в скруббере 1 водой для удаления механических загрязнений, затем фильтруют через матерчатые фильтры 2. Подготовленный таким образом воздух, а также аммиак подаются в систему вентилятором 3, в улитке которого происходит смешение воздуха с аммиаком в нужном соотношении.

До поступления на катализатор газовую смесь еще раз фильтруют через поролитовый или картонный фильтр 4 (расположенный в верхней части контактного аппарата). Конвертер 5 монтируется непосредственно на котле-утилизаторе 6.

В котле прямоточного типа по змеевику проходит вода, которая при нагревании превращается в пароводяную эмульсию, разделяемую в сепараторе на пар и жидкость. Часть жидкости возвращается в котел, часть используется для продувки котла. Пар из сепаратора проходит змеевик-перегреватель в верхней части котла и поступает в заводскую

сеть. Температура пара составляет 723 К, давление 4 МПа. Для более полного использования теплоты отходящих нитрозных газов котел оборудуется экономайзерами.

При такой схеме охлаждения нитрозных газов температура их снижается от 1100 до 430 К. Дальнейшее охлаждение их осуществляется в двух последовательно включенных водяных холодильниках 7 и 8. В холодильнике 7 отделяется конденсат, содержащий 2—3 % HNO_3 , в холодильнике 8 — конденсат, содержащий уже 25—30 % HNO_3 . Второй газовый холодильник устанавливают вблизи вентилятора 9, подающего нитрозные газы в абсорбционную систему.

В холодильниках 7 и 8 частично улавливается аммиачная селитра, которая образуется в газах после конвертора при просоединении аммиака, возможном в период розжига контактного аппарата или при неправильном режиме его работы, или же при прорыве платиновых сеток.

Охлажденные нитрозные газы проходят абсорбционную систему, состоящую из 6—8 башен 10. В последнюю по ходу газа башню противотоком подается вода (конденсат). Каждая башня системы орошается кислотой соответствующей концентрации. Циркуляция орошающей кислоты осуществляется при помощи центробежных насосов 14, подающих ее в башни через водяные холодильники 13. Обычно кислота отводится из первой или второй по ходу газа башни. Нитрозный вентилятор 9 подсасывает в систему воздух в таком количестве, чтобы содержание кислорода в выхлопных газах поддерживалось в пределах 3,5—5 %.

Степень поглощения оксидов азота в башнях I—VI кислой абсорбции составляет 92—94 %. Остатки оксидов азота улавливаются далее в щелочных башнях 12 (VIII, IX). Для повышения степени окисленности NO до 50—60 % между системами кислотной и щелочной абсорбции устанавливают пустотелую окислительную башню 11 (VII).

Щелочные абсорберы также работают по принципу противотока: во вторую по ходу газов башню подается раствор соды (200—250 г/л) или известковое молоко (80—100 г/л). По выходе из этой башни щелочной раствор передается в первую по ходу газа башню, где окончательно перерабатывается в нитрит-нитратные щелока.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 , получаемой на установке, работающей при атмосферном давлении, приведены ниже:

Аммиак, т	0,289
Электрoэнергия, кВт · ч	120 (432 МДж)
Вода, м ³	
охлаждающая	150
очищенная	1,9
Платина, г	0,049

На описанной установке на 1 т азотной кислоты образуется 0,7 т пара.

Схема производства слабой (разбавленной) азотной кислоты комбинированным способом, по которому окисление аммиака осуществляют под давлением 0,1 МПа и абсорбцию под давлением 0,35 МПа, приведена на рис. IX.17.

Газообразный аммиак из газгольдера после предварительной очистки в матерчатом фильтре 1 поступает в аммиачно-воздушный вентилятор 6. Сюда же поступает воздух, предварительно очищенный в ап-

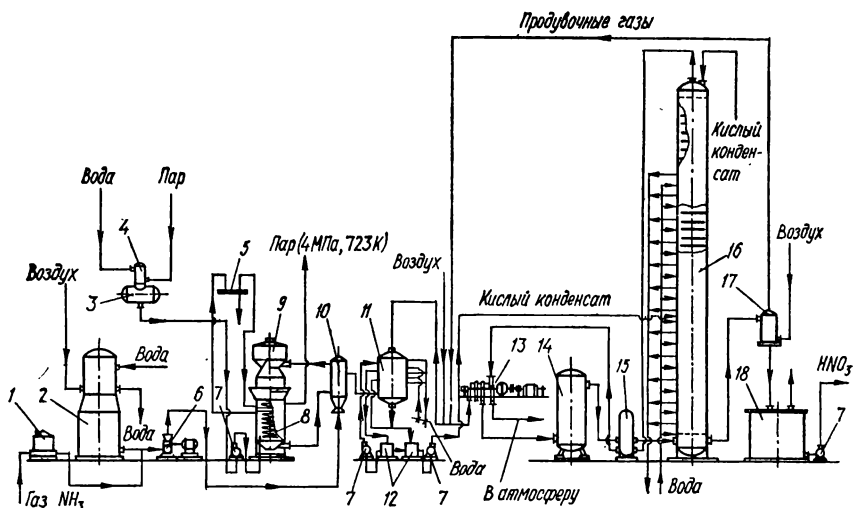


Рис. IX.17. Схема установки для производства разбавленной азотной кислоты комбинированным способом.

парате 2, скомбинированном из пенного промывателя и матерчатого фильтра. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет 11—11,5 % и регулируется автоматически.

Аммиачно-воздушная смесь подогревается до 373 К в аппарате 10 нитрозными газами и поступает в два параллельно работающих контактных аппарата 9 (на рисунке показан один). В верхней части контактного аппарата находится картонный фильтр для тонкой очистки газовой смеси, в средней части — собственно контактный аппарат. Здесь на катализаторе, состоящем из одной платиновой сетки и слоя неплатинового железохромового катализатора высотой 50 мм, происходит окисление аммиака. При 1200 К выход оксида азота (II) составляет 95—97 %.

В нижней части контактного агрегата расположен котел-утилизатор 8, в котором нитрозные газы охлаждаются до 440 К и образуется перегретый до 723 К пар (давление 4 МПа). В котел 8 подается смесь конденсата и химически очищенной воды, которая предварительно подогревается до 373 К и подвергается термической деаэрации в колонне 4. Далее питательная вода из деаэрационного бака 3 перекачивается центробежным насосом 7 в экономайзер и затем в котел, где содержание пара доводится до 85—90 %. Осушенный в сепараторе 5 пар проходит пароперегреватель и поступает в заводскую сеть.

Нитрозные газы далее охлаждаются до 383 К в аппарате 10 аммиачно-воздушной смесью, затем до 310 К — в холодильнике-промывателе 11. Образующийся на тарелках промывателя конденсат из баков 12 перекачивается в абсорбционную колонну 16. Охлажденные нитрозные газы поступают в общий агрегатный коллектор и оттуда в турбокомпрессор 13. Сжатые до 0,35—0,4 МПа газы при температуре 390 К направляются в окислитель 14, где за счет теплоты реакции окисления NO нагреваются до 490 К. Затем нитрозные газы охлажда-

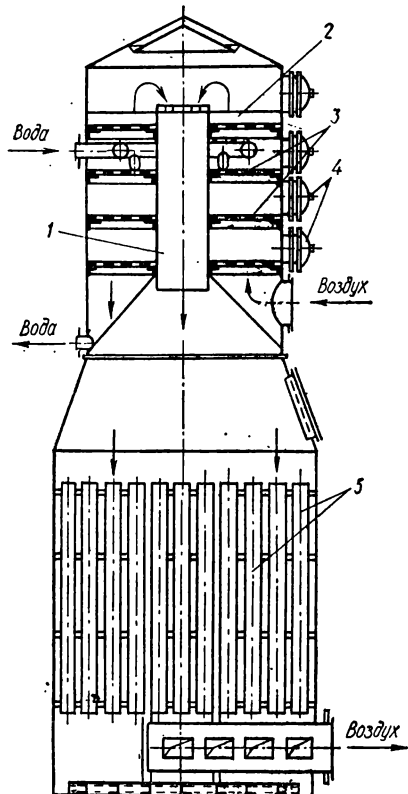


Рис. IX.18. Пенный аппарат для очистки воздуха:

1 — центральная труба; 2 — керамические кольца; 3 — ситчатые тарелки; 4 — лазы; 5 — матерчатый фильтр.

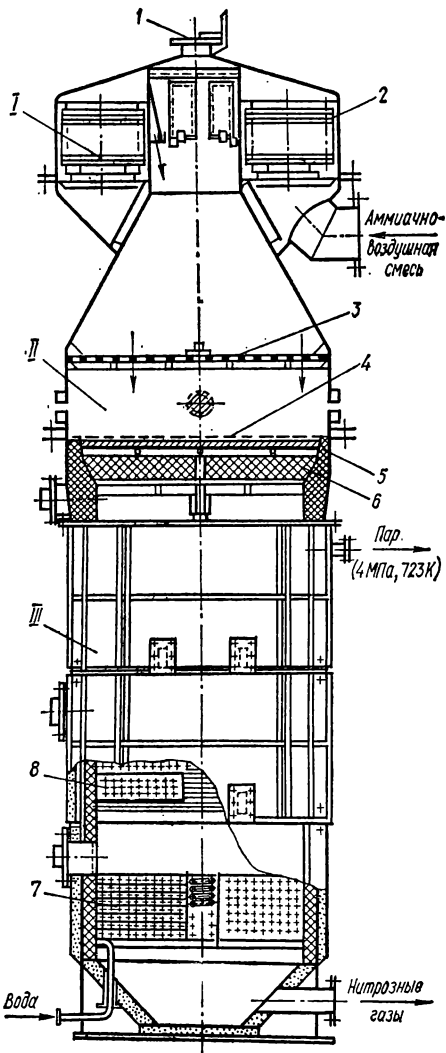


Рис. IX.19. Комбинированный аппарат для окисления аммиака под атмосферным давлением:

1 — картонный фильтр; II — контактный аппарат; III — прямоточный котел-утилизатор; 1 — предохранительный клапан; 2 — пакет картонного фильтра; 3 — распределительная решетка; 4 — платиновый катализатор; 5 — неплатиновый катализатор; 6 — кольца Рашига; 7 — экономайзер; 8 — котел.

ются до 373 K в аппарате 15 выхлопными газами и поступают в абсорбционную колонну 16, где проходят через 40 ситчатых тарелок.

На верхнюю тарелку абсорбционной колонны подается паровой конденсат. Вытекающий из нижней части колонны 47—49%-й раствор азотной кислоты после продувки в колонне 17 от растворенных оксидов поступает в хранилище 18 и далее к потребителям. Продувочные газы направляются в турбокомпрессор 13.

Выходящие из абсорбционной колонны газы проходят подогреватель 15 и затем расширяются в рекуперационной турбине, расположенной на одной оси с турбокомпрессором. Остаточные газы поступа-

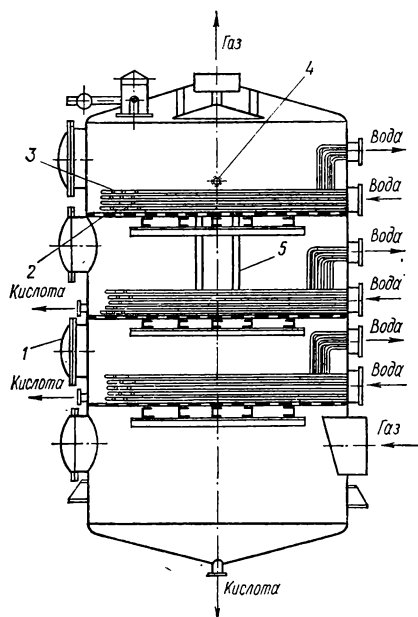


Рис. IX.20. Газовый холодильник-промыватель:

1 — лаз; 2 — ситчатая тарелка; 3 — охлаждающий змеевик; 4 — штуцер для ввода кислоты; 5 — переточный патрубок.

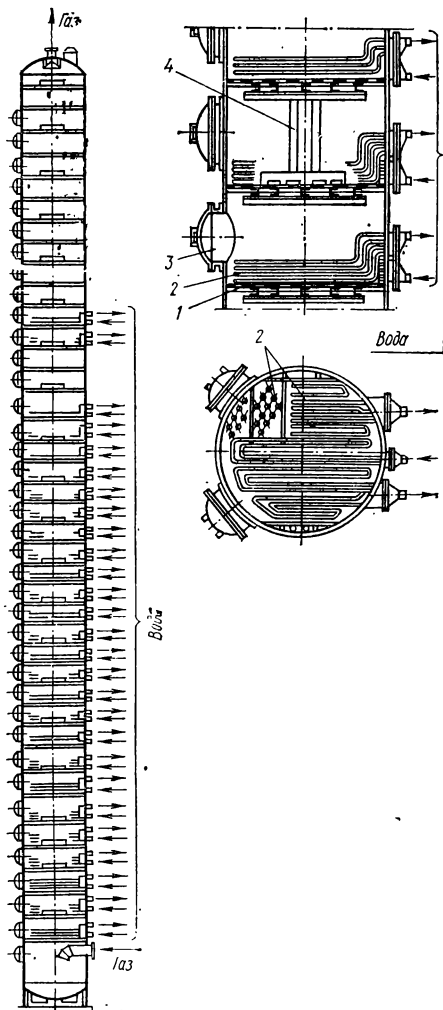


Рис. IX.21. Абсорбционная колонна с ситчатыми тарелками:

1 — ситчатые тарелки; 2 — охлаждающий змеевик; 3 — лаз; 4 — переливной патрубок.

ют в общий коллектор и выбрасываются через выпускную трубу в атмосферу.

Пенный аппарат для очистки воздуха изображен на рис. IX.18. В верхней части диаметром 3 м находятся три ситчатые тарелки провального типа. В нижней части расположен матерчатый фильтр с поверхностью фильтрации 220 м². Скорость воздуха в свободном сечении пенной (верхней) части аппарата составляет 0,6—1 м/с.

Конструкция контактного аппарата схематически показана на рис. IX.19. Производительность двух контактных аппаратов в одном агрегате составляет 125—135 т/сут азотной кислоты.

Подогреватель аммиачно-воздушной смеси диаметром 1,1 м имеет поверхность теплообмена 140 м².

Газовый холодильник-промыватель (рис. IX.20) диаметром 2,8 м и высотой 5,5 м устанавливается при каждом контактном аппарате.

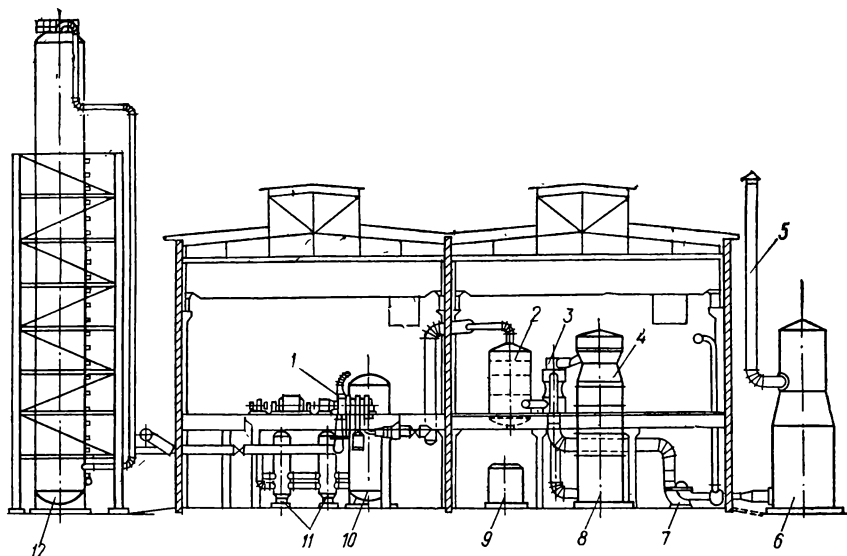


Рис. IX.22. Схема компоновки аппаратуры цеха производства разбавленной азотной кислоты по комбинированному способу под давлением 0,1/0,35 МПа:

1 — турбокомпрессор с рекуперационной турбиной; 2 — холодильник-промыватель; 3 — подогреватель аммиачно-воздушной смеси; 4 — контактный аппарат; 5 — воздухозаборная труба; 6 — аппарат для очистки воздуха; 7 — смешительный аммиачно-воздушный вентилятор; 8 — котел-утилизатор; 9 — бак для конденсата; 10 — окислитель; 11 — подогреватель выхлопных газов; 12 — абсорбционная колонна.

В холодильнике имеются три ситчатые тарелки (с отверстиями диаметром 2 мм), на которых расположены охлаждающие змеевики. На нижней тарелке образуется 4%-й, на верхней — 25 %-й растворы азотной кислоты.

Турбокомпрессор имеет производительность 28 тыс. м³/ч газа (в пересчете на кислоту 5,6 т/ч); давление нагнетания 0,35—0,4 МПа, частоту вращения вала 8100 об/мин; мощность 1540 кВт. Наличие рекуперационной турбины на одном валу с компрессором позволяет возвратить до 45 % энергии, израсходованной на сжатие нитрозных газов.

Объем окислителя составляет 48 м³. Использование в нем теплоты для подогревания выхлопных газов позволяет рекуперировать 35—40 кВт · ч электроэнергии на 1 т продукции.

Абсорбционная колонна (рис. IX. 21) имеет диаметр 3 м, высоту 46 м, массу 58 т. В колонне находится 40 тарелок с отверстиями диаметром 2 мм, свободным сечением 5,6 %.

Схема компоновки аппаратуры цеха получения азотной кислоты по комбинированному способу приведена на рис. IX. 22.

Отличительной особенностью отечественной системы, работающей под давлением 0,73 МПа, является каталитическое разложение оксидов азота в выхлопных газах и привод воздушно-аммиачного компрессора от газовой турбины, работающей на выхлопных газах, нагретых до 973 К путем сжигания природного газа.

Схема установки, работающей под общим давлением 0,73 МПа,

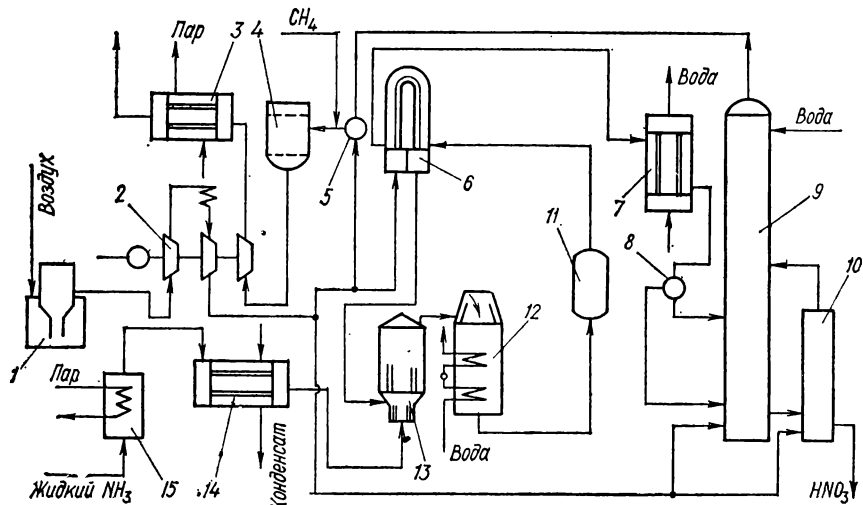


Рис. IX.23. Схема установки, работающей под общим давлением 0,73 МПа.

приведена на рис. IX.23. Воздух через фильтр 1 поступает в двухступенчатый турбокомпрессор 2 и затем сжатый до 0,73 МПа разделяется на три части. Основная часть воздуха (46 тыс. м³/ч) подогревается в теплообменнике 6 до температуры 470 К и поступает в смеситель 13.

Жидкий аммиак испаряется в испарителе 15, подогревается в паротеплообменнике 14 и поступает в смеситель 13. Полученная в смесителе 13 воздушно-аммиачная смесь, содержащая 11,5 % аммиака, поступает в контактный агрегат 12. В одной системе находится два контактных аппарата диаметром 2,2 м, диаметр контактной сетки — 1,6 м. Количество контактных сеток — 12, температура контактирования 1200 К, принятая степень контактирования — 96 %. Пар, получаемый в котле-утилизаторе, расположенном непосредственно в контактном агрегате, имеет давление 1,7 МПа и температуру 500 К. Полученный нитрозный газ проходит окислитель 11, затем подогреватель воздуха 6 и направляется в холодильник 7, в котором происходит охлаждение нитрозного газа до 320 К и конденсация паров воды. При этом получается 40%-й раствор азотной кислоты. В сепараторе 8 конденсат отделяется от нитрозного газа. Нитрозный газ поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны, а конденсат — на вышерасположенную тарелку, где образуется примерно 47 %-й раствор кислоты. Абсорбционная колонна — ситчатого типа с отверстиями диаметром 2 мм. Диаметр колонны составляет 3,2 м, высота — 44 м. Количество тарелок — 50. Вода поступает в верхнюю часть абсорбционной колонны. Степень абсорбции равна 99—99,5 %. Продукт — 56—60 %-й раствор азотной кислоты. Полученная кислота поступает в продувочную колонну 10. В продувочную колонну поступает 2,5 тыс. м³/ч воздуха с температурой около 400 К. В абсорбционную колонну 9 подается добавочный воздух в количестве 11 тыс. м³.

В смесителе 5 выхлопные газы смешиваются с третьей частью воздуха после компрессора, затем с природным газом и поступают в реактор 4. Здесь происходит полное взаимодействие кислорода с метаном

и последующее восстановление оксидов азота до азота. Катализатором служит палладий, нанесенный на Al_2O_3 . Температура катализа составляет 1000 К. Далее газ расширяется в газовой турбине и с температурой около 680 К поступает в паровой котел 3, затем выбрасывается в выхлопную трубу. Температура после газовой турбины равна 680 К. Содержание оксида азота (II) в выхлопных газах — 0,005 %.

Производительность установки составляет 360 т/сут в пересчете на моногидрат.

Удельные капитальные затраты на строительство системы, работающей под давлением 0,73 МПа, в 1,45 раза меньше капитальных затрат на комбинированную систему, работающую под давлением 0,1/0,35 МПа. Представляет интерес, в частности, система фирмы «Гранд-Паруас» мощностью 925 т/сут кислоты. В агрегат входят четыре контактных аппарата с котлами-утилизаторами, один совмещенный турбокомпрессор, состоящий из компрессора для сжатия воздуха до 0,4 МПа, компрессора для сжатия нитрозных газов от 0,4 до 1 МПа, паровой турбины и турбины для рекуперации энергии выхлопных газов. В составе агрегата имеется окислительная колонна диаметром 3,7 м и высотой 25 м, установленная перед турбиной нитрозных газов, и абсорбционная колонна диаметром 6 м и высотой 25 м. В этой системе расход энергии практически сведен до нуля, потери платины составляют лишь 0,085 г/т. При расходе 281 кг аммиака на 1 т продукции и концентрации продукционной кислоты 56 % HNO_3 содержание оксида азота (II) в выхлопных газах составляет 0,05 %.

В настоящее время в Советском Союзе вводится в строй комбинированная система АК-72. Отличительной особенностью ее являются окисление аммиака под давлением 0,45 МПа, абсорбция оксидов азота — 1,1 МПа. Мощность установки составляет 1100 т/сут. Концентрация получаемой кислоты достигает 65 %.

Важной проблемой развития производства азотной кислоты является повышение ее концентрации. При использовании 65—70%-го раствора азотной кислоты упрощаются методы получения аммиачной селитры и других азотных удобрений.

В СССР разработано несколько способов получения азотной кислоты повышенной концентрации.

При хорошем окислении нитрозного газа продукционная азотная кислота отбирается из нижней части абсорбционной колонны, при плохом — азотная кислота из нижней части колонны подается на 8—9-ю тарелки, продукционная кислота отбирается с 3—5-й тарелок. Средняя часть абсорбционной колонны в обоих случаях охлаждается холодным рассолом. Для абсорбции оксидов азота на 99,5 % требуется 50 тарелок. Затраты холода составляют 400 МДж на 1 т продукции.

Способ получения 68—80 %-го раствора азотной кислоты заключается в поглощении газообразных и жидких оксидов азота в абсорбционной колонне, работающей под давлением 0,4—0,9 МПа. Жидкие оксиды азота вводятся в абсорбционную колонну ниже зоны образования 50—63%-го раствора азотной кислоты. В жидком виде оксиды можно получить при охлаждении части обычного нитрозного газа, поступающего в колонну. Верхняя ее часть охлаждается рассолом до 270 К.

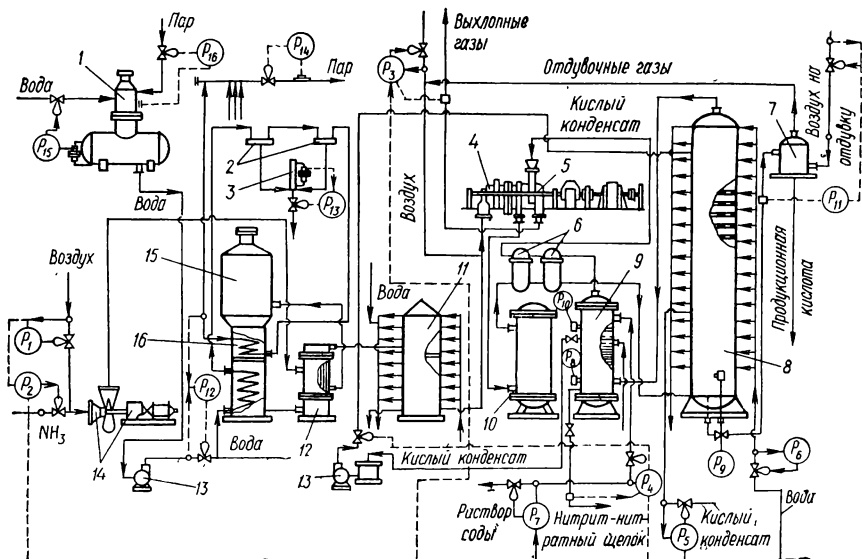


Рис. IX.24. Принципиальная схема автоматизации производства разбавленной кислоты под давлением 0,1/0,35 МПа:

1 — аэрационная установка; 2 — сепараторы; 3 — сборники; 4 — компрессор; 5 — турбодетандер; 6 — подогреватели хвостовых газов; 7 — отбелочная колонна; 8 — колонна кислотно-жидкостной абсорбции; 9 — колонна щелочной абсорбции; 10 — окислитель; 11 — промыватель-жидкостный; 12 — теплообменник; 13 — насосы; 14 — аммиачно-воздушный вентиль; 15 — контактный аппарат; 16 — котел-утилизатор. Регуляторы: P_1 — расхода воздуха; P_2 — расхода аммиака; P_3 — расхода вторичного воздуха; P_4 , P_6 — расхода кислого конденсата; P_5 — расхода охлаждающей воды в колонну; P_7 — расхода соды; P_8 — расхода воды в котел-утилизатор; P_{11} — расхода воздуха в отбелочную колонну; P_{12} — расхода воды в теплообменник; P_{13} — расхода воды в насосы; P_{14} — P_{16} — давления пара в паровом коллекторе и деаэрационной колонне.

Большие возможности для получения азотной кислоты повышенной концентрации появляются при использовании концентрированных оксидов азота, полученных по комбинированному способу производства серной и азотной кислот, предложенному авторами совместно с А. Н. Цейтлиным, А. Я. Крайней и О. М. Смирновой.

С понижением температуры растворимости кислорода в кислоте, насыщенной оксидом азота (II), увеличивается, вследствие этого скорость окисления NO также значительно повышается. На этой основе специалистами фирмы «Кюльман» была сконструирована абсорбционная колонна с тарелками сложной конструкции.

Схема автоматизации комбинированной системы производства азотной кислоты (по данным Г. К. Рубцовой) представлена на рис. IX.24. Регулирование процессов в отдельных аппаратах агрегата ведется по основным параметрам — расходу воздуха и аммиака.

В зависимости от нагрузки агрегата по воздуху автоматическое регулируется подача газообразного аммиака, добавочного воздуха и количество конденсата, подаваемого в абсорбционную колонну. В данной схеме применены блоки и вторичные приборы пневматической агрегатной унифицированной системы (АУС). Блоки (регулирования, соотношения, предварения, дистанционного управления и др.) унифицированы по конструкции и согласованы по входным и выходным параметрам.

Схема регулирования контактного процесса основана на стабилизации расхода воздуха и поддержании постоянного оптимального соотношения аммиака : воздух. При изменении нагрузки контактного отделения система взаимосвязанного регулирования обеспечивает поддержание оптимального режима абсорбционного узла. Корректирующая поправка на величину расхода вторичного воздуха вносится датчиком газоанализатора, определяющего содержание кислорода в выхлопных газах. Подача охлаждающей воды в абсорбционную колонну регулируется по температуре характерной точки колонны (на 4—6-й тарелках).

В схеме автоматизации предусмотрены защитные блокировки и аварийная сигнализация. Управление процессом производится из центрального пункта.

5. ЭКОНОМИКА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В настоящее время наименьшие капитальные затраты характерны для систем, работающих под давлением. При сведении затрат энергии до нуля себестоимость кислоты может быть наименьшей по сравнению с ее себестоимостью по другим способам получения азотной кислоты.

При получении азотной кислоты повышенной концентрации комбинированные системы, и в особенности новая комбинированная система АК-72, а также комбинированные системы с давлением при абсорбции 1,6—2 МПа, обладают целым рядом существенных достоинств, обусловленных указанными выше причинами.

Технико-экономические показатели различных методов производства азотной кислоты приведены в табл. 68. Из приведенных данных следует, что капитальные затраты на производство азотной кислоты уменьшаются с повышением давления в системе. С увеличением мощности агрегата удельные капиталовложения еще более снижаются при повышении давления. Оптимальное давление процесса окисления аммиака составляет примерно 0,4—0,8 МПа, давление абсорбции оксидов азота значительно выше (около 1,6—2 МПа).

Себестоимость азотной кислоты слабой концентрации составляет около 24 руб. на 1 т HNO_3 , получаемой в системах под давлением, и около 20 руб. — на 1 т кислоты, получаемой в системах, работающих по комбинированной схеме.

К обязательным условиям техники безопасности относится предотвращение проскока аммиака с нитрозными газами при разогреве контактного аппарата, прорыва катализаторных сеток и отравления катализатора. В нитроном газе при взаимодействии аммиака и оксидов азота могут образоваться аэрозоли нитритов и нитратов, осаждение которых на стенках компрессоров, газодувок и других аппаратов может привести к взрыву. Подобные явления недопустимы и в производстве концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза. Опасно также попадание в концентрированную азотную кислоту органических веществ (смазочных масел, растворителей и др.).

Таблица 68. Техничко-экономическая характеристика различных методов производства азотной кислоты

Показатель	Вариант					
	1	2	3	4	5	6
Давление, МПа						
на стадии окисления	0,1	0,4	0,35	0,5	0,73	0,8
на стадии абсорбции	0,35	0,4	0,9	0,5	0,73	0,8
Мощность, т/сут	148	209	874	675	348	257
Концентрация кислоты, % (мас.)	46	58	60	55	55	50
Концентрация аммиака в реакционной смеси, % (об.)	11,5	11,5	11	10	11	11,5
Первоначальная загрузка катализатора (Pt + Rh), кг	24,3	14,1	75,2	45,4	26	15,1
Удельная загрузка катализатора, г/т NH_3 в сутки	578	235	301	234	260	201
Температура катализаторного слоя, К	1073	1113	1133	1123	1173	1173
Степень конверсии аммиака на стадии окисления, %	95,5	95,5	95,5	95,5	96	95
Общая конверсия аммиака, %	95	94	94,5	94	94	92,5
Концентрация $\text{NO} + \text{NO}_2$ в отходящих газах, % (об.)	0,08	0,1	0,01	0,2	0,04	0,04
Расход нержавеющей стали, т/т HNO_3 (конц.) в сутки	0,845	0,632	0,52	0,73	0,75	—
Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 (конц.):						
Аммиак, кг	284	287	286	287	287	292
Катализатор, г	0,05	0,08	0,05	0,11	0,17	0,3
Охлаждающая вода, м ³	183	150	160	154	165	135
Вода для абсорбции, м ³	0,8	0,38	0,38	0,47	0,45	0,44
Вода для котлов, м ³	1,3	1,2	2,45	0,5	2,6	1,5
Электроэнергия, кВт·ч	246	165	10	30	20	6,7
Топливный газ, нм ³	—	—	90	—	132	90
Трудовые затраты, чел·ч	0,32	0,34	0,082	0,11	0,226	0,27

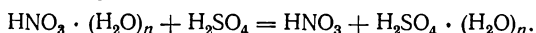
Глава X. ПРОИЗВОДСТВО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Непосредственная дистилляция разбавленных водных растворов азотной кислоты позволяет концентрировать ее практически до содержания 60—65 % HNO_3 ; 68,4 % -й раствор HNO_3 соответствует азеотропному составу и имеет максимальную температуру кипения 394,9 К (рис. X.1).

Только введением в разбавленную азотную кислоту водоотнимающих средств (концентрированной серной кислоты, нитрата магния и др.) можно повысить давление насыщенных паров HNO_3 и осуществить отгонку концентрированной азотной кислоты. Температуры кипения растворов серной кислоты значительно выше температур кипения концентрированной азотной кислоты, поэтому при дистилляции

в парах будет находиться HNO_3 , а в кубовом остатке — водный раствор серной кислоты. Вода, ранее связанная с азотной кислотой, образует соединения с серной кислотой:



Из диаграммы равновесных концентраций азотной кислоты в парах над смесями $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. X.2), следует, что для получения дистиллата в виде 98 %-го раствора HNO_3 содержание воды в тройной смеси не должно превышать 20 %.

В процессе концентрирования азотная кислота частично разлагается на оксиды азота, образующие с серной кислотой нитрозилсерную кислоту. Поэтому нитрозилсерную кислоту необходимо денитрировать паром, причем полнее протекает этот процесс при концентрации серной кислоты ниже 70 %. Расход серной кислоты определяется в зависимости от концентрации исходной азотной кислоты и расхода пара с учетом нагревания обработанной кислоты до 433 К и разбавления ее до концентрации 68—70 % H_2SO_4 .

Концентрирование разбавленных растворов азотной кислоты с помощью серной кислоты осуществляется в колоннах барботажного типа. Выделяющиеся в этих аппаратах пары азотной кислоты конденсируются в холодильнике, охлаждаемом водой, а разбавленная (отработанная) серная кислота после денитрации поступает на упаривание до концентрации 92—93 % H_2SO_4 и снова используется для концентрирования разбавленной азотной кислоты. Таким образом, серная кислота циркулирует в замкнутом цикле и расход ее обуславливается только производственными потерями.

Из известных систем концентрирования разбавленной азотной кислоты широкое распространение получила система, представленная на рис. X.3.

Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 направляется в колонну 6 через два фонаря-расходомера 3, включенных параллельно. Часть кислоты проходит испаритель 4 и в виде парожидкостной смеси поступает на десятую тарелку колонны, остальная кисло-

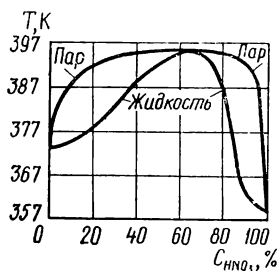


Рис. X.1. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

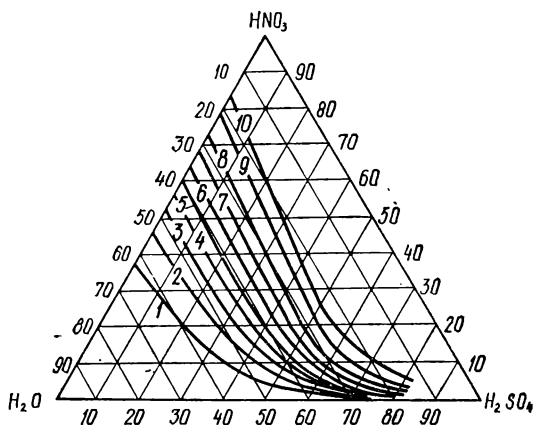


Рис. X.2. Равновесные концентрации азотной кислоты в парах над смесями $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, %:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70; 8 — 80; 9 — 90; 10 — 95.

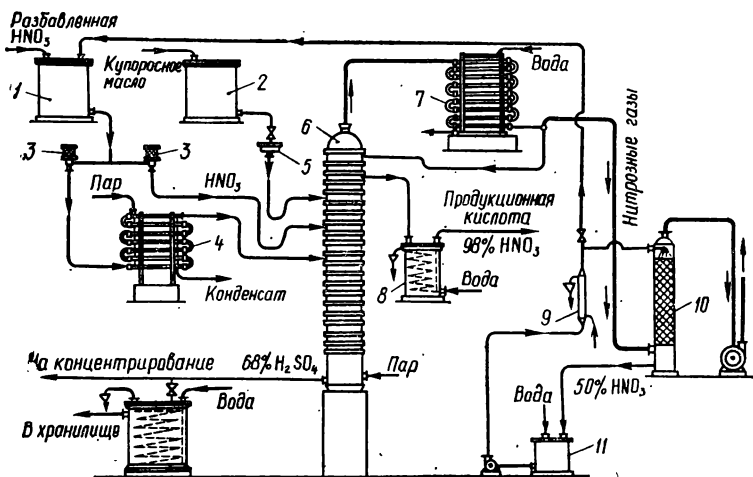


Рис. X.3. Схема установки для концентрирования разбавленной азотной кислоты с помощью серной кислоты.

та в холодном состоянии подается на три тарелки выше. Купоросное масло из напорного бака 2 через регулируемую коробку 5 направляется на 16-ю тарелку колонны. Под первую тарелку колонны поступает острый пар для денитрации отработанной серной кислоты.

Пары азотной кислоты отводятся через штуцер в крышке колонны (после 20-й тарелки) и конденсируются в холодильнике 7. Образующаяся кислота содержит большое количество растворенных оксидов азота и потому возвращается на верхнюю тарелку колонны 6, где продувается парами азотной кислоты, идущими из колонны в конденсатор. Пройдя две отбелочные тарелки, концентрированная кислота, освобожденная от оксидов азота, отводится из колонны 6 и после охлаждения в холодильнике 8 поступает на склад.

Часть паров азотной кислоты, не сконденсировавшихся в холодильнике 7, в смеси с оксидами азота и воздухом, проникающим в систему через неплотности в аппаратуре, поглощается водой в башне 10, где образуется 50%-й раствор HNO_3 , который, охлаждаясь затем в холодильнике 9, поступает в сборник 11. Отработанная серная кислота по выходе из колонны 6 направляется на концентрирование.

Температура паров азотной кислоты на выходе из колонны 6 равна 358 К, после конденсатора 7 — около 303 К. В верхней части колонны поддерживают небольшой вакуум (разрежение в пределах 20—50 мм рт. ст.). Отработанная серная кислота 65—70 %-й концентрации, содержащая до 0,03 % оксидов азота и азотной кислоты, выходит из колонны при температуре 423—440 К. Давление перегретого пара на входе в колонну не превышает 0,15 МПа, его температура равна примерно 520 К. Давление насыщенного пара, поступающего в испаритель 4, составляет 0,4—0,6 МПа.

Расходные коэффициенты на 1 т HNO_3 в виде концентрированной азотной кислоты следующие:

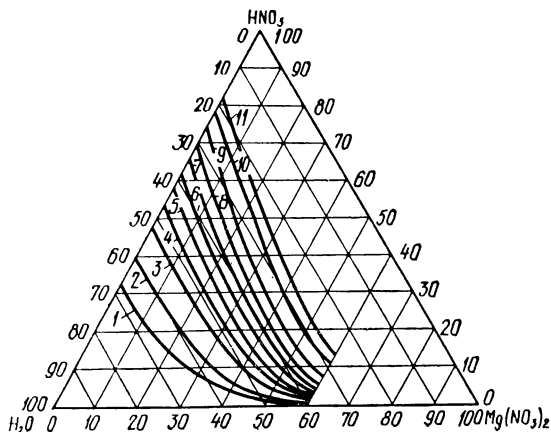


Рис. X.4. Диаграмма состояния системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Значения C_{HNO_3} , %:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 70; 9 — 80; 10 — 90; 11 — 95.

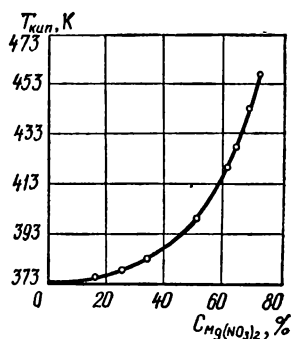


Рис. X.5. Кривая температур кипения растворов нитрата магния при атмосферном давлении.

Разбавленная азотная кислота (в пересчете на HNO_3), т	1,01—1,015
Серная кислота (92—93 % H_2SO_4), т	
при начальной концентрации 48—50 % HNO_3	4,0—3,8
» 58—60 % HNO_3	3,0—2,8
» 67—68 % HNO_3	2,3—2,1
Охлаждающая вода, м^3	40—30
Пар, т, перегретый	0,3—0,2
насыщенный	0,25—0,15
Электроэнергия, кВт · ч	12—10

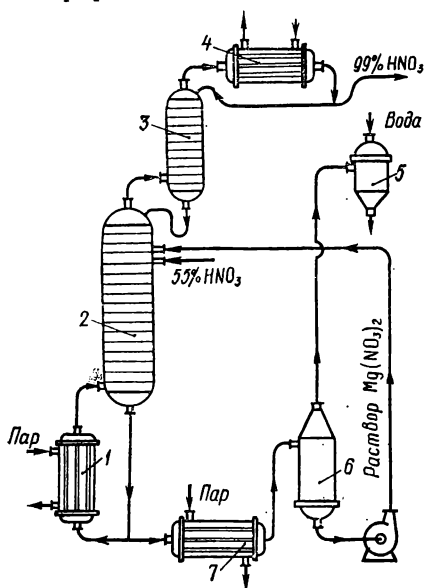
Эти данные показывают, какое большое значение в процессе концентрирования азотной кислоты имеет использование исходного 67—68 %-го раствора HNO_3 вместо 48—50 %-го.

Концентрационная колонна обычно состоит из 20 царг, ее габаритная высота 8,77 м при диаметре 1 м; высота царги 0,36 м (кроме нижней и верхней царг высотой 0,76 м), толщина стенок царги 25 мм, диаметр горловины царги 0,35 м.

Представляет интерес использование в качестве водоотнимающего средства нитрата магния вместо серной кислоты.

Из диаграммы состояния системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. X.4) следует, что при получении концентрированной азотной

Рис. X.6. Схема установки для концентрирования азотной кислоты при помощи нитрата магния.



кислоты (около 95 % HNO_3) содержание воды в тройной системе не должно превышать 25—30 %.

Температура кипения растворов нитрата магния (рис. X.5) примерно соответствует температурам кипения растворов серной кислоты в пределах концентрации 0—70 % H_2SO_4 .

Растворимость $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в водных растворах азотной кислоты при 298 К приведена ниже:

Растворимость, г/100 г раствора		Твердая фаза
0	42,5	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12,6	39,2	
18,5	28,6	
36,7	17,1	
55,4	11,6	
56,7	16,5	
39,6	36,0	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
41,0	36,7	
58,4	25,6	
77,0	13,0	
89,7	6,2	
91,0	4,7	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
99,6	6,2	

На рис. X.6 показана схема концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата магния. Установка концентрирования азотной кислоты состоит из отпарной и дистилляционной колонн, конденсатора концентрированной азотной кислоты и концентратора раствора нитрата магния.

Разбавленная азотная кислота поступает в отпарную колонну 2 тарельчатого типа. Сюда же на одну тарелку выше ввода азотной кислоты подается подогретый до 373 К в кипятыльник 8 72 %-й раствор нитрата магния. В нижней части отпарной колонны с помощью кипятыльника 1 температура раствора поддерживается в пределах 430—450 К. Пары, выходящие из отпарной колонны, содержат около 87 % HNO_3 и 13 % воды и направляются в дистилляционную колонну 3. Раствор нитрата магния, содержащий около 55 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, поступает через кипятыльник 7 на концентрирование до содержания 72 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Пары воды, выделяющиеся из раствора в вакуум-испарителе 6, поступают в барометрический конденсатор 5. В дистилляционной колонне 3 происходит концентрирование 87 %-го раствора HNO_3 до содержания 99 % HNO_3 . Его пары при 360 К поступают в конденсатор 4, затем часть конденсата в виде флегмы возвращается в дистилляционную колонну, а остальное количество концентрированной кислоты передается на склад. Образовавшийся в дистилляционной колонне 75 %-й раствор HNO_3 стекает в отпарную колонну.

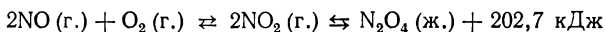
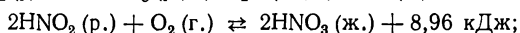
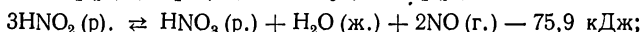
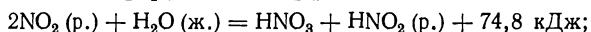
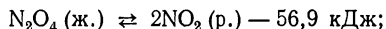
Соотношение концентрированного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и поступающей азотной кислоты должно быть не менее 2,5, чтобы концентрация отработанного раствора нитрата магния была не ниже 55 %. Преимущество этого способа концентрирования азотной кислоты (по данным ГИАП) состоит в значительно меньших эксплуатационных расходах (вдвое), меньших капитальных затратах (на 30—40 %) и в возможности получения азотной кислоты, не содержащей H_2SO_4 . Кроме того, устра-

няется загрязнение атмосферы серно-кислотным туманом, образующимся, как известно, при концентрировании серной кислотой. Однако этот способ связан с большим расходом пара.

2. ПРЯМОЙ СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

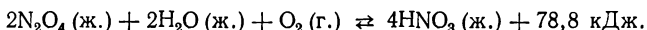
Получение концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза основано на применении жидкого N_2O_4 и проведении процесса его взаимодействия с водой и кислородом под высоким давлением и при повышенной температуре.

Механизм получения концентрированной азотной кислоты по методу прямого синтеза можно представить в виде следующих уравнений:



(где ж.— жидкость, г.— газ, р.— раствор).

Суммарная реакция этого процесса:



Технологический режим процесса синтеза концентрированной азотной кислоты должен обеспечить высокую степень превращения компонентов реакции и ее большую скорость. Поскольку скорость образования азотной кислоты сильно замедляется в присутствии оксида азота (II), следует прежде всего максимально ускорить окисление NO. Это вызывает необходимость создания высокого парциального давления кислорода и проведения процесса под давлением до 4 МПа. В свою очередь проведение процесса синтеза концентрированной азотной кислоты под высоким давлением требует повышенной температуры. При низких температурах реакция разложения азотистой кислоты или реакция ее окисления лимитируют общую скорость процесса. С повышением температуры увеличивается количество N_2O_4 , превращающегося в NO_2 , и возрастает скорость гидролиза NO_2 водой. Кроме того, как для смещения равновесия, так и для увеличения скорости реакции необходим значительный избыток N_2O_4 по сравнению с его теоретически рассчитанным количеством. В этих условиях возможен синтез 98—99 %-го раствора HNO_3 с относительно большой скоростью.

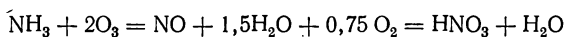
Для получения жидкого N_2O_4 и взаимодействия его с водой (свободной или содержащейся в разбавленной азотной кислоте) требуется проведение новых операций, значительно изменяющих обычную схему производства азотной кислоты. Эта схема изменяется также в зависимости от того, применяются ли для получения жидкого N_2O_4 нитрозные газы, образующиеся при окислении аммиака воздухом или кислородом, или же газы, выделяющиеся при инверсии нитратов.

В случае применения нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, процесс синтеза концентрированной азотной кислоты состоит из следующих стадий:

- 1) охлаждения нитрозных газов и отделения избытка воды;
- 2) окисления NO до NO_2 ;
- 3) поглощения NO_2 концентрированной азотной кислотой;
- 4) разложения полученного раствора и выделения из него чистого N_2O_4 (здесь же производится и отбелка полученной концентрированной азотной кислоты для удаления оксидов азота);
- 5) конденсации N_2O_4 ;
- 6) переработки смеси N_2O_4 и разбавленной азотной кислоты под давлением при наличии кислорода.

Первая стадия — охлаждение нитрозных газов — проводится обычно в два приема; сначала в скоростном холодильнике, затем в обычном холодильнике-конденсаторе. Такой метод охлаждения связан с необходимостью отвода из нитрозных газов части реакционной воды, ненужной для процесса синтеза HNO_3 .

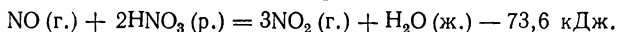
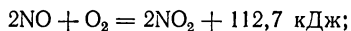
В нитрозных газах, полученных контактным окислением аммиака, содержится большое количество паров воды. В соответствии с уравнением реакции



для получения 100%-й азотной кислоты требуется примерно $\frac{1}{3}$ реакционной воды, остальные $\frac{2}{3}$ воды следует удалить из нитрозных газов. Одновременно с конденсацией паров воды происходит образование NO_2 и его поглощение водой, поэтому необходимо возможно быстрее отделить избыток воды для уменьшения потерь азотной кислоты с отводимым конденсатом. Это легко выполнимо, если окисление аммиака проводить под атмосферным давлением, в данном случае конденсат может содержать 2—3 % кислоты. Под давлением 0,7 МПа конденсат содержит уже не менее 30 % HNO_3 и вследствие образования азотной кислоты в конденсате концентрация оксидов азота в нитрозных газах снижается на 35—20 %, что затрудняет дальнейший процесс получения концентрированных оксидов азота.

Для удаления из горячих нитрозных газов $\frac{2}{3}$ реакционной воды, а также воды, приносимой в систему воздухом, устанавливают скоростные холодильники, рассчитанные на интенсивное охлаждение только до температуры, которая соответствует парциальному давлению паров $\frac{1}{3}$ воды, оставляемой в газах. В этом случае NO_2 и HNO_3 будет образовываться меньше, чем в обычных холодильниках. Интенсивное охлаждение газа достигается благодаря развитой поверхности теплообмена при малом окислительном объеме, а также созданием высоких скоростей газового потока и большой разности температур газа и охлаждающей воды.

Окисление NO , полученного окислением аммиака воздухом, проводят последовательно в две стадии путем гомогенного окисления кислородом воздуха и гетерогенного окисления концентрированной азотной кислотой:



Оптимальная степень окисления NO кислородом воздуха находится в пределах 93—94 % в системах, работающих под атмосферным давлением, и в пределах 96—97 % в системах, работающих под

Таблица 69. Степень конденсации NO_2 , % ($c_{\text{NO}_2}=10\%$)

Давление газа, МПа	Температура, К				
	278	270	263	257,5	253
0,5	—	9,75	45,10	56,96	68,59
0,8	16,61	44,74	66,18	73,40	80,54
1,0	33,12	56,10	72,90	78,85	84,49

повышенным давлением. При последующем гетерогенном окислении оставшегося в газе NO концентрированной азотной кислотой она разбавляется до содержания 75—70% HNO_3 . Применяемая для окисления NO часть продукционной кислоты снова в виде оксидов азота и разбавленной кислоты возвращается в цикл.

Скорость реакции и смещение равновесия реакции окисления NO вправо увеличиваются с повышением температуры. Скорость окисления NO возрастает также с повышением концентрации азотной кислоты. Время окисления составляет несколько секунд.

Конденсация оксидов азота является обычным процессом сжижения, основанным на изменении давления насыщенного пара в зависимости от температуры. В большинстве случаев конденсацию проводят в две ступени: в первом конденсаторе, охлаждаемом водой, и во втором конденсаторе, охлаждаемом рассолом до 263 К. Охлаждать нитрозные газы ниже 263 К не рекомендуется, так как при этом выпадает твердый N_2O_4 , закупоривающий трубки аппаратов.

Нитрозные газы, полученные окислением аммиака воздухом, содержат максимум 11 % оксидов азота, что соответствует их парциальному давлению 83,5 мм рт. ст., тогда как давление паров ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) над жидким N_2O_4 при 263 К равно 152 мм рт. ст. Следовательно, без применения повышенного давления жидкий N_2O_4 получить из таких газов нельзя.

Считая, что степень диссоциации N_2O_4 при 263 К равна 9 %, определим давление оксидов азота при концентрации их 11 % (в пересчете на NO_2):

$$p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 760 \left(0,11 \cdot 0,09 + \frac{0,11 \cdot 0,91}{2} \right) = 45,6 \text{ мм рт. ст.}$$

Для повышения парциального давления оксидов азота до давления насыщенного пара, равного 152 мм рт. ст. при 263 К, общее давление газа нужно повысить минимум до $152 : 45,6 = 0,33$ МПа. При большем давлении будет происходить конденсация оксидов азота; чем выше давление, тем больше степень конденсации.

Зависимость степени конденсации оксидов азота от температуры и давления приведена в табл. 69.

Наличие в нитрозных газах небольшого количества паров воды улучшает условия конденсации оксидов азота, способствуя понижению температуры замерзания жидкости.

Второй метод получения чистого N_2O_4 основан на хорошей растворимости NO_2 в концентрированной азотной кислоте при пониженных

Таблица 70. Давление насыщенных паров над системой $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$

Концентрация N_2O_4 в смеси $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, % (мас.)	Давление паров при 263 К, мм рт. ст.			Давление паров при 273 К, мм рт. ст.		
	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$	p_{NO_2}	p_{HNO_3}
0	0	0	6,94	0	0	14,15
5	0,20	1,18	6,52	0,34	2,12	13,74
10	2,05	2,05	5,97	1,31	4,17	12,92
15	2,82	3,13	5,60	3,54	6,86	11,74
20	4,39	4,86	5,15	7,94	10,27	10,39
25	8,58	6,80	4,62	16,20	14,86	9,12
30	15,20	9,06	4,00	26,80	18,87	7,99
35	23,32	11,20	3,40	42,66	23,53	7,00
40	37,45	14,28	2,77	67,52	29,96	5,72
45	58,40	12,80	2,10	101,60	36,72	4,68
50	89,00	21,90	1,40	149,70	44,65	2,65
52	105,20	—	—	172,64	49,90	(2,50)
54	122,30	—	—	199,40	49,50	(1,90)
Расслоение раствора						
97	122,5	—	—	203,6	50,9	0
98,5	123,3	—	—	203,6	50,9	0
100	124,1	—	—	209,7	52,7	0

температурах. Концентрированной азотной кислотой можно поглощать NO_2 из разбавленных газов, а при последующем разложении образовавшегося раствора — получить почти 100 %-й NO_2 . Растворимость NO_2 в безводной азотной кислоте при высоких температурах приведена ниже:

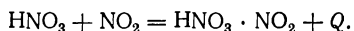
Температура, К	351,5	343	333	323	313	306
Растворимость, %	0	3,1	7,8	14,2	21,5	27,0

Растворимость оксидов азота в 97 %-м растворе HNO_3 при 263 К следующая.

Содержание NO_2 в газе, % (об.)	10	15	20	25	30
Содержание NO_2 в растворе ($\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$), % (мас.)	29,4	34,0	37,2	41,0	45,0

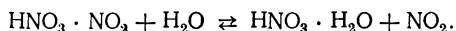
Давление паров над системой $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_4$ приведено в табл. 70.

С понижением концентрации азотной кислоты растворимость NO_2 в системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—NO}_2$ резко уменьшается. Максимальная плотность раствора соответствует содержанию в нем 42 % NO_2 . Следовательно, при абсорбции NO_2 азотной кислотой происходит не только растворение NO_2 , но и образование с азотной кислотой соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ по реакции

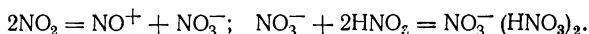


Содержание NO_2 в этом соединении составляет 42 %; при таком содержании NO_2 в растворе его плотность и достигает максимума. Если разбавлять водой раствор NO_2 в безводной кислоте (нитроолеум),

то вследствие большой растворимости воды в азотной кислоте молекулы NO_2 вытесняются молекулами H_2O . В результате этого устанавливается равновесие



Д. Мейсон, А. Петкер и С. Венго объясняют возрастание плотности и вязкости раствора NO_2 в HNO_3 увеличением в нем содержания NO_2 до 45 %, ионизацией NO_2 и ассоциацией ионов с молекулой HNO_3 по реакциям:



Скорость поглощения NO_2 растворами азотной кислоты изучена авторами совместно с В. М. Каут. Константы скорости абсорбции k (в см/с) определяются по уравнению

$$k = \frac{\rho}{\tau} \ln \frac{p_d^0 - p_i^\tau}{p_d^\tau - p_i^0},$$

где ρ — средний радиус насадки (отношение свободного объема насадки к ее поверхности, или $1/4$ внутреннего диаметра поглотительной трубки), см; τ — время поглощения, с; p_d^0 , p_d^τ — парциальное давление оксидов азота в исходном и конечном газе, мм рт. ст., p_i^0 , p_i^τ — давление насыщенных паров оксидов азота над азотной кислотой, мм рт. ст.

С увеличением концентрации NO_2 в растворе азотной кислоты скорость поглощения уменьшается.

Константы скорости для 98 %-го раствора HNO_3 и линейной скорости газа $w = 0,4$ м/с определяются по уравнениям:

$$\lg(0,812 - k) = 0,0139x - 0,44 \quad (\text{при } 273 \text{ К});$$

$$(0,564 - k) = 0,0251x - 1,018 \quad (\text{при } 263 \text{ К}),$$

где x — концентрация NO_2 в кислоте, % (мас.).

При поглощении NO_2 98 %-м раствором HNO_3 из обычных нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом, при 263 К и 0,1 МПа практически удается довести содержание NO_2 в растворе до 28—32 %, при 273 К — до 24—26 %. Под давлением 0,6 МПа содержание NO_2 в растворе при 273 К может достигать 36—42 %.

На диаграмме кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{NO}_2$ (по данным Л. И. Кузнецова-Фетисова) при 760 (1), 600 (2) и 350 (3) мм рт. ст. (рис. X.7) нижние кривые соответствуют изменению температуры кипения жидкости в зависимости от ее состава, верхние — концентрации оксидов азота в парах над кипящей жидкостью.

Как следует из диаграммы, азотная кислота, содержащая 30 % NO_2 , под давлением 760 мм рт. ст. кипит при температуре около 313 К (точка А); в парах над кипящей жидкостью будет содержаться 96,5 % оксидов азота и 3,5 % азотной кислоты (точка В). При последующем нагревании раствора (нитроолеума) выделяется почти 100 % оксидов азота. Образующаяся при этом концентрированная азотная кислота возвращается в цикл, оксиды азота конденсируются.

Отгонку оксидов азота из растворов в азотной кислоте обычно проводят при температуре, близкой к 358 К, в колоннах из чистого алюми-

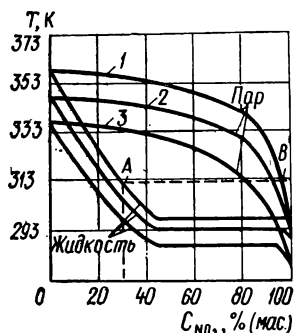


Рис. X.7. Диаграмма кипения системы $\text{HNO}_3 - \text{NO}_2$.

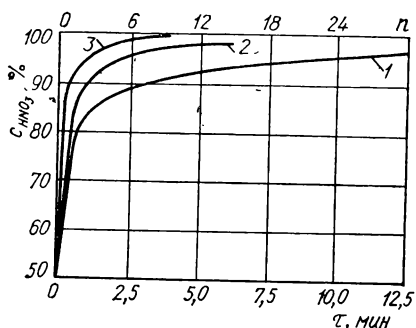
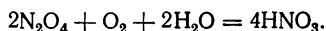


Рис. X.8. Зависимость концентрации азотной кислоты от числа тарелок n и времени τ при 5 МПа и 343 К:

1 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,11$; 2 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 7,62$; 3 — при $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 10,22$.

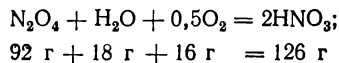
ния с тарелками или с насадкой из колец. Свежий охлажденный до 273 К раствор подают в верхнюю часть колонны. Стекая вниз, раствор встречается на насадке с поднимающимися навстречу ему парами, нагревается за счет теплоты паров и, выделяя оксиды азота, обогащается азотной кислотой.

Жидкие оксиды азота применяются прежде всего для непосредственного получения концентрированной азотной кислоты. Для этого их смешивают в определенной пропорции с водой и обрабатывают чистым кислородом в автоклаве под давлением. В производстве жидких оксидов азота из нитрозных газов в качестве побочного продукта получается разбавленная азотная кислота, поэтому при составлении сырой смеси в автоклав вместо воды вводят разбавленную азотную кислоту. В автоклаве вода и кислород взаимодействуют с оксидами азота по суммарной реакции



При небольшом давлении и высокой температуре скорость процессов лимитируется окислением оксида азота (II) (или азотистой кислоты); при низкой температуре — разложением азотистой кислоты; при большом давлении кислорода и в концентрированных растворах азотной кислоты — скоростью гидролиза оксидов азота водой.

При давлении 4 МПа оптимальный температурный режим процесса находится в пределах 340—350 К. Соотношение компонентов смеси, перерабатываемой в автоклаве, составляет



или $730 \text{ кг} + 143 \text{ кг} + 127 \text{ кг} = 1000 \text{ кг}$.

Минимальное мольное соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, массовое соотношение $92 : 18 = 5,11 : 1$. При соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ более 5,11 скорость реакции возрастает во много раз.

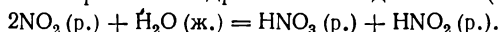
С увеличением избытка N_2O_4 в смеси, перерабатываемой в концентрированную азотную кислоту, равновесие реакции смещается вправо

и скорость процесса повышается. При условии большого избытка N_2O_4 в смеси процесс ее переработки в автоклаве можно вести и при низком давлении. Однако в этом случае выработка концентрированной азотной кислоты на одну операцию уменьшается, возрастают также затраты на отгонку избыточного N_2O_4 из продукционной кислоты и расход воды и холода на конденсацию отогнанного избыточного N_2O_4 . Чем выше концентрация HNO_3 в продукционной кислоте, тем больше времени нужно затратить на проведение операции в автоклаве. Если вместо 90 %-го раствора HNO_3 получать 95 %-й, продолжительность процесса увеличивается вдвое, а при получении 98 %-го раствора — в четыре раза.

Периодический процесс автоклавирования малопроизводителен и неэкономичен.

Авторами совместно с В. Т. Ефимовым, В. В. Кутовым, И. И. Литвиненко и др. изучен автоклав непрерывного действия, принципиальной особенностью которого является наличие в нем колпачковых или ситчатых тарелок. Такой автоклав работает по принципу противотока, в нем создается развитая окислительная поверхность и имеется свободный объем между тарелками. Автоклав другого типа снабжается насадкой и не заполняется реакционной смесью, а орошается ею. В таких автоклавах образуется большая поверхность соприкосновения кислорода с раствором и большой окислительный объем. И. П. Сидоров разработал оригинальную конструкцию насоса, применение которого дает возможность организовать непрерывную подачу сырой смеси в автоклав.

При развитом окислительном объеме, большом избытке N_2O_4 в смеси и относительно высокой температуре скорость процесса, по-видимому, определяется скоростью гидролиза оксида азота (IV) водой:



Тогда кинетическое уравнение процесса взаимодействия жидких оксидов азота с водой будет иметь вид

$$-\frac{dc_{NO_2}}{d\tau} = kc_{NO_2}^2 c_{H_2O},$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^2(b - x),$$

где k — константа скорости реакции; a — половинная начальная концентрация NO_2 в растворе, моль/л; b — начальная концентрация воды в растворе, моль/л; τ — время, мин; x — изменение количества воды в смеси за время τ , моль/л.

Вместо переменной x можно ввести α из уравнения

$$x = \frac{b}{a} \alpha,$$

где α — степень превращения H_2O в HNO_3 , доли единицы.

Тогда интегральное уравнение скорости реакции примет вид

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)^2} \left[\ln \frac{1 - \frac{b}{a} \alpha}{1 - \alpha} - \frac{(a-b)\alpha}{\left(\frac{a}{b} - \alpha\right)\alpha} \right].$$

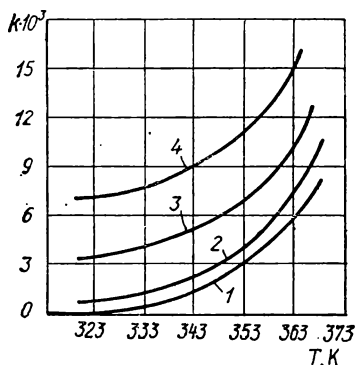


Рис. X.9. Зависимость константы скорости реакции k взаимодействия жидкого N_2O_4 с водными растворами азотной кислоты и кислородом от температуры и давления. Значения P , МПа: 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 2,5; 4 — 5.

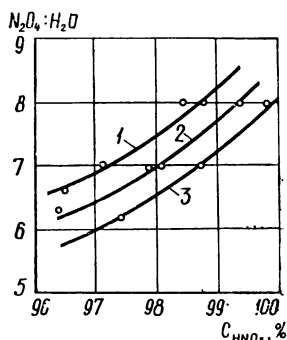


Рис. X.10. Зависимость концентрации автоклавной кислоты от соотношения $N_2O_4 : H_2O$ и давления. Значения P , МПа: 1 — 3; 2 — 4; 3 — 5.

Степень превращения α определяется как разность между начальным и конечным количествами воды, отнесенная к ее начальному количеству.

Изменение концентрации азотной кислоты в автоклавной жидкости в зависимости от продолжительности процесса и числа тарелок в автоклаве иллюстрируется кривыми (рис. X.8).

Значения констант k скоростей реакции взаимодействия жидкого N_2O_4 с водными растворами азотной кислоты и кислородом приведены на рис. X.9.

Зависимость концентрации автоклавной кислоты от соотношения $N_2O_4 : H_2O$ и давления (по данным К. Т. Кожиновой и М. А. Миниовича) показана на рис. X.10.

Следует отметить, что при массовом соотношении $N_2O_4 : H_2O$ менее 6, а также при температуре свыше 373 К и низком давлении скорость образования концентрированной азотной кислоты лимитируется скоростью окисления оксида азота (II).

В настоящее время широко применяется способ производства концентрированной азотной кислоты из оксидов азота с использованием нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом. По этому способу (рис. X.11) аммиак окисляется воздухом, как в обычных установках, производящих разбавленную азотную кислоту под атмосферным давлением. Аммиак и воздух закачиваются вентилятором 1 в смеситель 2 (воздух предварительно подогревается в теплообменнике 4). Аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат 3, где происходит контактное окисление аммиака. Для отделения избытка реакционной воды нитрозные газы после парового котла 5 охлаждаются от 570 до 310—315 К в скоростном холодильнике 6. Здесь получается 2—3 %-й раствор кислоты, который отводится из системы.

После этого слабоокисленные нитрозные газы, в которых массовое соотношение оксидов азота и воды равно 5,1 : 1, поступают в газовый

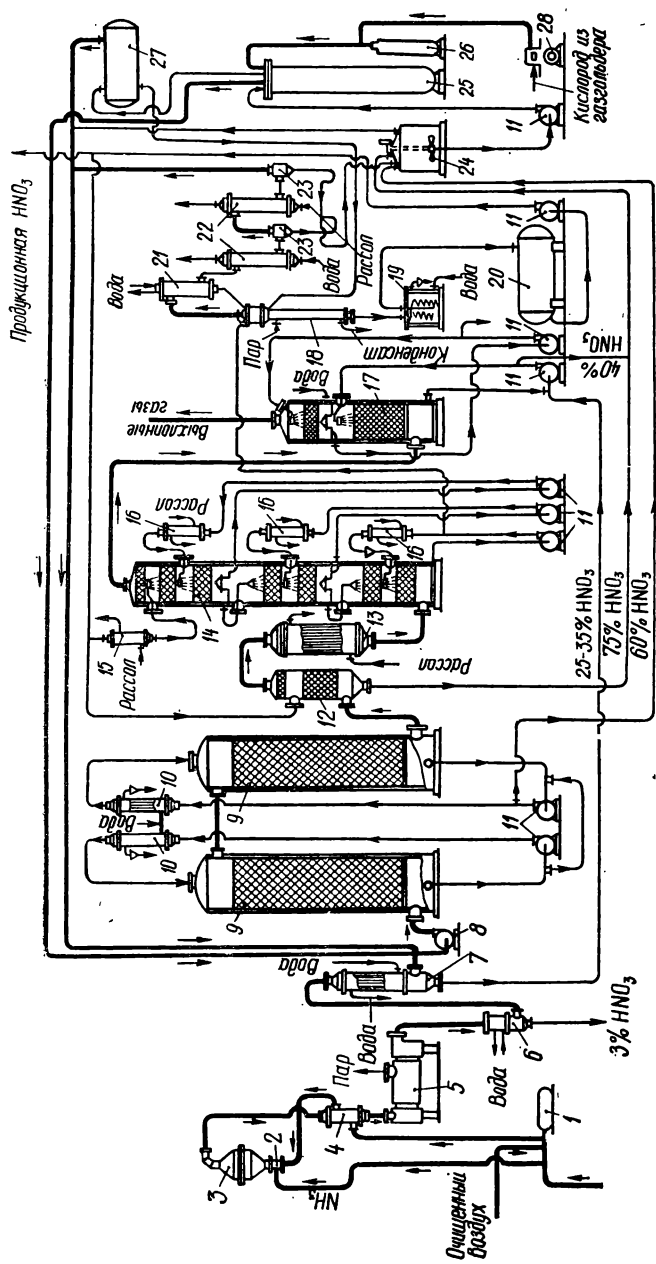


Рис. X.11. Схема производства концентрированной азотной кислоты из нитрозных газов, полученных окислением аммиака воздухом под атмосферным давлением.

холодильник 7, где выделяется 25—35 %-й раствор HNO_3 , поступающий далее в смеситель сырой смеси 24. Нитрозные газы вентилятором 8 подаются в две последовательно включенные окислительные башни 9, работающие под давлением до 1400 мм рт. ст. Теплота реакции окисления NO отводится циркулирующей через водяной холодильник 10 кислотой, которая образуется в башне 9 в результате частичной конденсации паров воды. Концентрация кислоты в первой башне 9 достигает 50—55 % HNO_3 , во второй — 60—62 % HNO_3 . Из первой окислительной башни кислота передается во вторую башню, откуда отводится в смеситель 24. Для окисления NO на 93 % вполне достаточно 11,5 м³ объема башни на 1 т/сут HNO_3 .

Дальнейшее окисление NO проводят 98 %-м раствором HNO_3 в доокислителе 12. Количество азотной кислоты подается в него с таким расчетом, чтобы концентрация отходящей кислоты составляла не более 75 % HNO_3 . Окисленные нитрозные газы охлаждаются затем в рассольном холодильнике 13 до 263 К и поступают в абсорбционную колонну 14, где оксиды азота поглощаются 98 %-м раствором HNO_3 , предварительно охлажденным рассолом в холодильниках 15 и 16.

Насыщенный оксидом азота (IV) раствор азотной кислоты отводится из нижней ступени колонны 14 в отбелочную колонну 18, отходящие газы промываются в аппарате 17 разбавленной азотной кислотой (из газового холодильника 7), предварительно продутой воздухом для удаления растворенных оксидов азота.

В отбелочной колонне 18, снабженной паровой рубашкой, из раствора оксидов азота в азотной кислоте отгоняется чистый NO_2 . Азотная кислота после охлаждения в холодильнике 19 поступает в сборник 20, откуда часть кислоты отводится в качестве продукционной, а часть возвращается в цикл на доокисление NO и поглощение NO_2 из нитрозных газов.

Отогнанный из кислоты оксид азота (IV) охлаждается в дефлегматоре 21 от 320 до 310 К. Образующийся при этом конденсат (азотная кислота) поступает на орошение отбелочной колонны 18. Затем оксиды азота охлаждаются водой до 293 К в первом холодильнике 22 и рассолом до 265 К во втором холодильнике 22. Выделенный в сепараторе 23 N_2O_4 также поступает в аппарат 24, где смешивается с разбавленной азотной кислотой. Сырая смесь непрерывно подается насосом 11 в автоклав 25, куда компрессором 28 через промежуточный баллон 26 подается кислород под давлением 4 МПа.

Полученная в автоклаве кислота содержит около 25—50 % избыточного N_2O_4 . Этот раствор направляется через сборник 27 в отбелочную колонну 18. Все газы, выделяющиеся при хранении кислоты (нитрозные газы), а также продувочные газы направляются в начало системы и перед вентилятором 8 присоединяются к поступающим в нее оксидам азота.

Кислота из доокислителя 12, содержащая 75 % HNO_3 , также перерабатывается в автоклаве в 98 %-й раствор HNO_3 . Из всего количества кислоты, получаемой в автоклаве, около 0,5 т на 1 т HNO_3 расходуется на окисление NO. Если суммарный расход кислорода на 1 т товарной продукции составляет 125—155 м³, то из них 89 м³ расходуется на окисление нитрозных газов.

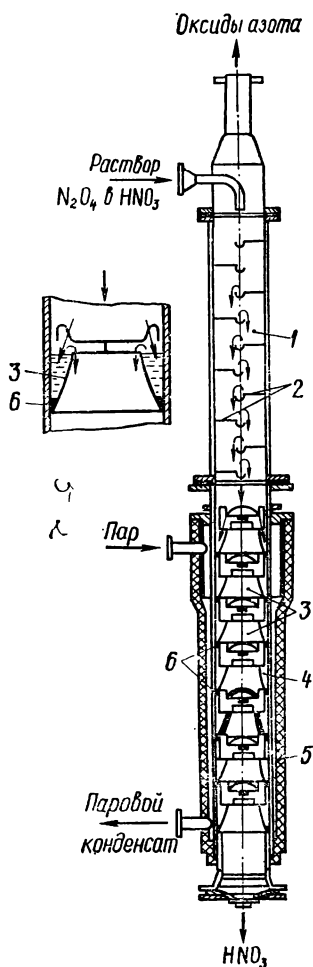


Рис. X.12. Тарельчатая отбелочная колонна:

1 — теплообменная часть (дефлегматор);
2 — каскадные полутарелки; 3 — колпачковые тарелки; 4 — нагревательная часть;
5 — стальная рубашка; 6 — замазка.

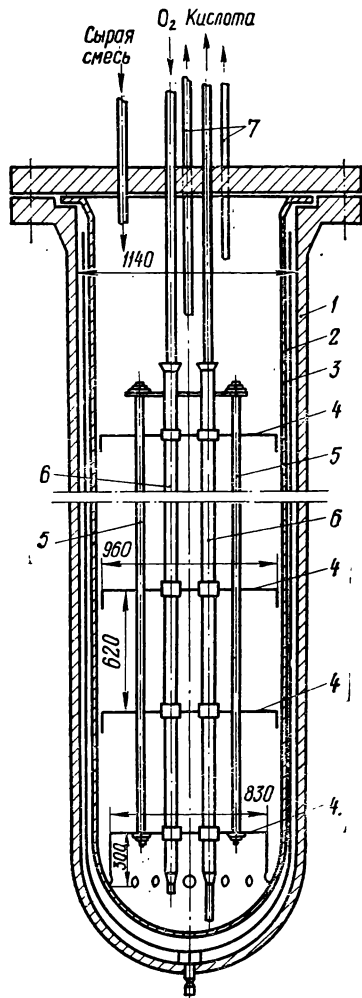


Рис. X.13. Автоклав с насадкой для получения концентрированной азотной кислоты:

1 — корпус; 2 — защитный стакан; 3 — реакционный стакан; 4 — ситчатые тарелки; 5 — распорные штанги; 6 — чехольные трубы; 7 — переливные трубы.

Такие установки работают со следующими расходными коэффициентами (на 1 т HNO_3):

Аммиак, т	0,294
Электроэнергия, кВт · ч	270
Кислород, м ³	140
Вода, м ³	190

Платина, г	0,06
Холод, МДж	1672
Пар (отходы), т	0,2
Себестоимость концентрированной азотной кислоты, руб./т	40

Для разделения полученного раствора на чистую азотную кислоту и оксиды азота применяются отбелочные колонны насадочного типа и тарельчатые.

Тарельчатая отбелочная колонна (рис. X.12) состоит из двух труб диаметром 0,345 м, соединенных на фланцах. Нижняя труба высотой 2,67 м имеет семь колпачковых тарелок, заключена в стальную рубашку диаметром 0,41 м для обогрева паром и снабжена теплоизоляцией толщиной 40 мм; расстояние между тарелками 0,325 м. Перетекающая через край кармана кислота попадает на колпак, перекрывающий тарелку, и отсюда стекает в концентрический карман, образуемый тарелкой и стенкой колонны.

В верхней трубе высотой 2,1 м по чередующимся каскадным полутарелкам (перегородкам) кислота перетекает тонким слоем. Эта часть колонны работает как дефлегматор и не обогревается паром. Холодный раствор кислоты с растворенным в ней оксидом азота (IV) подается в верхнюю часть колонны.

Для изготовления отбелочных колонн описанного типа применяются цельнотянутые трубы из алюминия высокой чистоты или из специальной стали.

Автоклав состоит из толстостенного стакана, выполненного из углеродистой стали и рассчитанного на давление 5 МПа. Внутренний диаметр аппарата — 1,14 м, высота около 8,5 м, толщина стенки — 36 мм; габаритная высота автоклава с головкой и подставкой равна 9,86 м. В стальной стакан вставлены два стакана из чистого (99,8 %-го) алюминия. Внешний стакан толщиной 6 мм служит для защиты стального корпуса автоклава от коррозии кислой смесью (в случае нарушения плотности центрального стакана). Центральный стакан закрепляется во фланце корпуса и благодаря этому удерживается в висячем положении; толщина стенки реакционного стакана составляет 25 мм, внутренний диаметр — 1 м, рабочая вместимость — 6 м³.

Через крышку автоклава проходят шесть труб различного диаметра, служащих для наполнения автоклава, перелива избытка смеси в смеситель, отвода газов при продувке, присоединения аппарата к манометру, отвода готовой кислоты и подачи кислорода. Кислород вводится в нижнюю часть автоклава через пористую керамическую перегородку и одновременно через штуцер во фланце корпуса — в пространство между корпусом автоклава и реакционным стаканом (для уравнивания давления внутри и вне реакционного стакана во избежание его разрыва). Нижняя часть корпуса снабжена штуцером с отводной трубкой для контроля целостности защитного и реакционного стаканов.

Насадка автоклава, обеспечивающая непрерывный режим его работы, представляет собой ситчатые тарелки, собранные и скрепленные между собой в виде этажерки, которая свободно вставляется внутрь реакционного стакана (рис. X.13). Девять тарелок насадки диаметром до 0,83 м, расположенных на расстоянии 0,62 м друг от друга, удерживаются четырьмя алюминиевыми штангами, образуя жесткую конструкцию высотой около 5,5 м. Внизу штанги закреплены в тарелки, вверху соединены кольцом. Кроме штанг, через тарелки пропущены две трубы, служащие чехлами (каналами) для

технологических труб — кислородной и кислотной. Насадка полностью залита реагирующей смесью; тарелки не имеют переливных труб. Тарелка толщиной 8 мм имеет 900 отверстий диаметром 2 мм, расположенных с шагом 30 мм. В верхней части автоклава через крышку проходят еще две трубы длиной 1,5 и 0,8 м, предназначенные для перелива излишка жидкости в приемный сосуд. Производительность такого автоклава в 3—5 раз больше, чем при периодическом режиме.

К. Т. Коженова и М. А. Миниович рекомендовали насадку для автоклава из 9—10 ситчатых тарелок, между которыми расположены кольца. Тарелки также не имеют переливных труб, и насадка автоклава полностью залита жидкостью.

Проведенные авторами совместно с В. Т. Ефимовым, И. И. Литвиненко, В. Н. Алексеевым и А. Г. Галинским исследования автоклава с орошаемой насадкой, обеспечивающей большую поверхность контакта жидкости с кислородом, показали, что скорость процесса в таком аппарате больше по сравнению со скоростью в автоклаве с затопленной насадкой. Время пребывания кислоты в реакционной зоне автоклава с орошаемой насадкой составляет 1—1,3 мин, а в автоклаве с затопленной насадкой — 6 мин.

Конструкция автоклава с орошаемой насадкой непрерывного действия проста, расход кислорода на 1 т продукции снижается в нем почти до теоретически рассчитанного количества и составляет около 100 м³ вместо 140—150 м³ в автоклавах других типов (89 м³ по стехиометрическому расчету). При одинаковых условиях работы автоклава (2,5 МПа, 350 К, соотношение $N_2O_4 : H_2O = 7,5$) константа скорости реакции в автоклаве с орошаемой насадкой $k \cdot 10^2 = 2,5$, для автоклава с затопленной насадкой $k \cdot 10^2 = 0,16$.

В настоящее время большое значение имеет производство кислоты с содержанием 80—82 % HNO_3 , которая расходуется на получение из хлорида калия нитрата калия.

По данным А. Л. Шнеерсон, М. А. Миниовича и др., для повышения концентрации азотной кислоты в зависимости от содержания оксидов азота в реакционной смеси при 0,6 МПа, 300 К и использовании кислорода воздуха время концентрирования должно быть следующее, мин:

Содержание оксидов азота в реакционной смеси, %	Концентрация HNO_3 , %		
	75—85	80—85	85—90
35	13	31	93
40	10	24	49
45	8	19	34

В процессе получения 80 %-го раствора HNO_3 кислотообразование начинается при содержании в нем менее 11 % N_2O_4 . Получение азотной кислоты более высокой концентрации вызывает необходимость увеличения концентрации оксидов азота в реакционной смеси.

В зависимости от технологической схемы производства концентрированной азотной кислоты абсорбция оксидов азота осуществляется азотной кислотой 98 %-й концентрации или сверхазеотропной (от 70 до 80 %). В зависимости от давления температура абсорбции может изменяться от 263 до 300 К. По технико-экономическим показателям

предпочтительнее проводить процесс при повышенных температурах, но под более высоким давлением.

В. В. Кутовым, Е. А. Захаровым и Н. И. Плахотнюком проведены экспериментальные исследования абсорбции оксидов азота азотной кислотой при повышенных давлениях в зависимости от температуры процесса, концентрации нитрозных газов, линейной скорости и концентрации азотной кислоты.

Зависимость к. п. д. ситчатой тарелки η от давления, концентрации оксидов азота в газе, линейной скорости газа, содержания оксидов азота в азотной кислоте при использовании в качестве поглотителя концентрированной азотной кислоты и температуре 300 К имеет вид

$$\eta = 0,45P^{0,0969} c_{\text{NO}_2(\text{г})}^{0,0843} u^{0,0742} \omega^{-0,0474} c_{\text{NO}_2(\text{ж})}^{-0,197},$$

где P — давление, МПа; u — плотность орошения, $\text{м}^3/\text{м}^2$; $c_{\text{NO}_2(\text{г})}$ — концентрация оксидов азота в газе, % (об.); ω — линейная скорость газа, м/с; $c_{\text{NO}_2(\text{ж})}$ — количество оксидов азота в кислоте, % (об.).

При поглощении оксидов азота азотной кислотой промежуточной концентрации [75—90 % (мас.)] зависимость к. п. д. ситчатой тарелки от давления, концентрации HNO_3 , температуры, концентрации оксидов азота в жидкой и газовой фазе аппроксимируется уравнением

$$\begin{aligned} \eta = & 1,054 - 0,432085\tau + 0,071853c_{\text{HNO}_3} - 0,045431c_{\text{NO}_2(\text{ж})} + 1,015358P_{\text{NO}_2(\text{г})} + \\ & + 0,005213T_{\text{HNO}_3} + 0,000377 c_{\text{NO}_2(\text{ж})} - 0,011428TP_{\text{NO}_2(\text{г})} + \\ & + 0,000425c_{\text{HNO}_3}c_{\text{NO}_2(\text{ж})} - 0,004665c_{\text{HNO}_3}P_{\text{NO}_2(\text{г})} - 0,006379c_{\text{NO}_2(\text{ж})}P_{\text{NO}_2(\text{г})} - \\ & - 0,000278T^2 - 0,000921(c_{\text{HNO}_3})^2 - 0,00006(c_{\text{NO}_2(\text{ж})})^2 - 0,036022(P_{\text{NO}_2(\text{г})})^2. \end{aligned}$$

Анализ технологических характеристик производства азотной кислоты показывает, что наиболее экономически выгоден прямой синтез концентрированной азотной кислоты в сочетании с производством разбавленной азотной кислоты. Комбинированная система с абсорбцией оксидов азота растворами азотной кислоты и получением нитроолеума под давлением наиболее перспективна. В зависимости от потребностей в кислотах можно в известных пределах менять соотношение количеств продукционной азотной кислоты — разбавленной и концентрированной.

Получение концентрированной азотной кислоты через промежуточную концентрацию, превышающую азеотропную, несколько отличается от прямого синтеза. В этом синтезе применяются более низкие давления и температуры, относительно меньший избыток оксидов азота в жидкости. В качестве окислителя используется воздух, а не технический кислород. При дальнейшем концентрировании азотной кислоты возникает необходимость в стадии ректификации.

Применение воздуха вместо технического кислорода приводит к уменьшению парциального давления кислорода в реакционном аппарате. В этих условиях процесс лимитируется окислением промежуточных продуктов — оксидов азота (II) и (IV), а при низких температурах (273—303 К) и разложением азотной кислоты.

По данным В. В. Кутового, Р. И. Мироненко, синтез азотной кислоты промежуточной концентрации описывается дифференциальным

уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k \sqrt{a} \sqrt{(a-x)^3}}{4x \{4(a-x)(\sqrt{a-1}) + x\}},$$

или в интегральном виде

$$k\tau = \frac{2x^2(\sqrt{a} - \sqrt{a-x})}{\sqrt{a}(\sqrt{a}-x)},$$

где k — константа скорости реакции; τ — время реакции, мин; a — массовое количество NO_2 в растворе, моль/л; x — количество образующей кислоты, моль/л.

Конечная концентрация кислоты, получаемой при использовании воздуха, определяется по уравнению

$$c_{\text{HNO}_3} = 78,2 + 0,025t + 0,0378P + 0,124a + 0,00000642Pt + 0,00005945Pa,$$

где t — температура, °C; P — давление, МПа; a — избыток оксидов азота по сравнению со стехиометрическим количеством, %.

Уравнение справедливо для следующих условий: интервал температур 290—390 К, давление 0,5—12,0 МПа и избыток оксидов азота — до 30 % сверх стехиометрического.

Зависимость константы скорости реакции образования азотной кислоты промежуточной концентрации от температуры определяется по уравнениям:

$$\text{для } P = 1 \text{ МПа } k \cdot 10^3 = 2,051 + 1,225t - 0,038t^2 + 0,00054t^3;$$

$$\text{для } P = 4 \text{ МПа } k \cdot 10^3 = 1,431 + 0,68t - 0,03t^2 + 0,00057t^3.$$

Энергия активации в интервале температур 283—333 К составляет 12437,85 Дж/моль, а в интервале температур 330—390 К — 35875,7 Дж/моль. Это свидетельствует о том, что при пониженных температурах реакция протекает в диффузионной области, а при более высоких температурах — в кинетической.

Зависимость константы скорости реакции от давления при $t = 293$ К имеет вид

$$k \cdot 10^3 = 2,8 + 0,082P,$$

где P — давление в реакционном аппарате, МПа.

Увеличение массового количества оксидов азота в реакционной смеси способствует повышению концентрации кислоты, и чем выше температура и давление синтеза, тем необходим меньший избыток оксидов азота в растворе.

Зависимость изменения концентрации азотной кислоты от соотношения $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$ определяется уравнениями:

$$\text{для } P = 1 \text{ МПа и } T = 313 \text{ К } c_{\text{HNO}_3} = 65,03 + 5,3648n - 0,641n^2 + 0,02717n^3;$$

$$\text{для } T = 333 \text{ К } c_{\text{HNO}_3} = 65,36 + 5,526n - 0,6623n^2 + 0,029n^3,$$

где n — массовое соотношение $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$.

Если принять скорость реакции за единицу при стехиометрическом соотношении $\text{N}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O}$, то с увеличением его до 12 скорость реакции возрастает в 1,6 раза для $P = 1$ МПа и в 1,7 раза для $P = 4$ МПа.

Синтез азотной кислоты относится к гетерогенным химическим про-

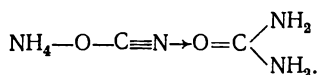
цессам, и гидродинамические факторы оказывают определенное влияние на суммарную скорость реакции. Создание высокоразвитой поверхности соприкосновения жидких реагентов с кислородом, находящимся в газовой фазе, является необходимым условием для получения кислоты более высокой концентрации.

В зависимости от соотношения реагентов и конструктивности оформления реакционного аппарата (абсорбера, автоклава) можно получить азотную кислоту 90—94 %-й концентрации при условии использования воздуха вместо технического кислорода.

Глава XI. ПРОИЗВОДСТВО КАРБАМИДА

1. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА

Карбамид, или мочевина, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является полным амидом угольной кислоты. В качестве химического соединения карбамид стал известен после открытия его в 1773 г. И. Руэллем. Синтез карбамида из цианата аммония осуществил в 1828 г. Ф. Велер по реакции



Чистый карбамид — это бесцветное без запаха вещество, кристаллы которого имеют форму длинных игл или ромбических призм.

Основные физико-химические свойства карбамида следующие:

Температура плавления, К	406
Плотность, кг/м^3	1335
Теплота, кДж/моль	
образования из простых веществ	333,6
сгорания	635
растворения в воде	242

Карбамид хорошо растворяется в воде. С повышением температуры растворимость карбамида в воде увеличивается:

Температура, К	273	293	313	333	353	373	393
Растворимость, %	40,0	51,14	62,3	71,1	79,4	87,89	95,0

Растворимость карбамида в воде, плотность раствора ρ , давление паров и температуру кипения растворов можно определить по номограмме М. Фрежака (рис. XI.1). Раствор, содержащий 32 % карбамида, при 261 К образует эвтектику.

Карбамид имеет свойства слабого основания, константа его диссоциации $K = 1,5 \cdot 10^{-14}$. С кислотами он образует соли, причем в солеобразовании принимает участие только одна аминогруппа.

Растворимость карбамида в жидком аммиаке очень велика. Так, при 373 К концентрации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в смеси карбамида и жидкого аммиака достигает 88 %. При температурах ниже 319 К карбамид образует с жидким аммиаком комплексное соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$ (22,1 % NH_3). При более низких температурах в жидком аммиаке растворяется $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$, при более высоких — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

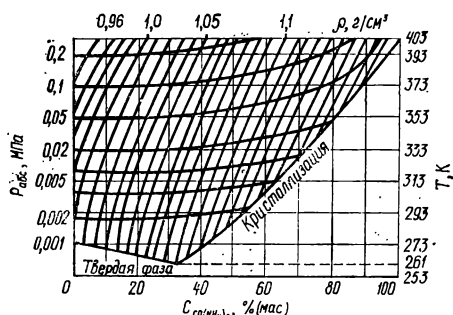


Рис. XI.1. Номограмма М. Фрежака системы карбамид — вода.

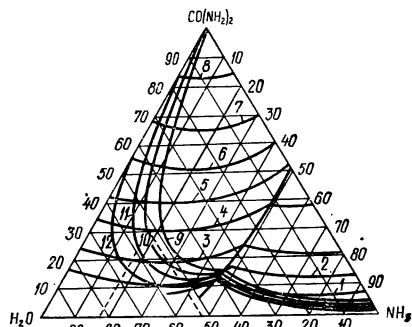


Рис. XI.2. Диаграмма состояния системы карбамид — аммиак — вода при:

1 — 253 К; 2 — 273 К; 3 — 293 К; 4 — 313 К; 5 — 333 К; 6 — 353 К; 7 — 373 К; 8 — 393 К; 9 — 0,1 МПа; 10 — 0,075 МПа; 11 — 0,05 МПа; 12 — 0,025 МПа.

В технологии карбамида большое значение имеет система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Концентрации компонентов на диаграмме состояния этой системы (рис. XI.2) представлены изобарой (для 313 К и давления 0,075 МПа), соответствующей раствору с содержанием 18 % (мол.) NH_3 и 30 % (мол.) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, или 10,1 % (мас.) NH_3 и 59,1 % (мас.) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Наличие воды в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ приводит к снижению давления паров. Следовательно, в случае применения таких растворов в качестве удобрений уменьшаются потери аммиака.

При нагревании с кислотами и щелочами карбамид разлагается на аммиак и оксид углерода (IV). В результате нагревания карбамида выше температуры его плавления (405,7 К) образуются аммиак и биурет $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, а при более высокой температуре в замкнутом сосуде под давлением — меламина $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$. При длительном нагревании водных растворов карбамида протекают реакции изомеризации, гидролиза, дезаминирования и образуются различные соединения.

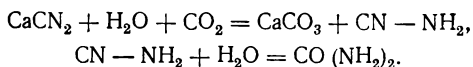
С фосфорной кислотой образуется фосфат карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times \text{H}_3\text{PO}_4$ — хорошо растворимые в воде кристаллы. Он используется в производстве сложных удобрений.

Карбамид сильно слеживается при длительном хранении и упаковке в горячем и влажном (свыше 0,5—1 % влаги) состоянии. Уменьшения слеживаемости карбамида можно достичь снижением влаги в готовом продукте до 0,2—0,3 %. Охлаждение кристаллического карбамида перед упаковкой также снижает его слеживаемость.

Карбамид, содержащий до 46,5 % азота, является одним из наиболее концентрированных азотных удобрений. Он применяется также в качестве добавки к кормам жвачных животных для пополнения их белкового рациона. Из карбамида получают меламина, а из него меламино-формальдегидные полимеры. Большие количества карбамида используются в производстве карбамидо-формальдегидных полимеров и в качестве малорастворимых удобрений.

Известен метод синтеза карбамида из цианамида кальция при раз-

ложении его в кислой среде



Этот метод является дорогим и в современном производстве не применяется.

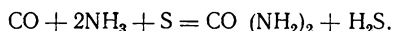
В лабораторных условиях карбамид можно получить из фосгена и аммиака:



из серооксида углерода и аммиака:



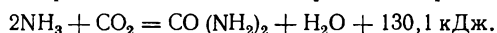
Н. С. Торочешников, А. Иови и М. Я. Янковская предложили синтезировать карбамид из оксида углерода (II), серы и аммиака при наличии метанола:



Наибольший выход карбамида (96 %) авторы этого способа наблюдали при 330 К, соотношении $\text{NH}_3 : \text{S} = 1,59 : 1$ и содержании 75 % метанола в реакционной смеси. Оптимальное соотношение $\text{CO} : \text{S} = 1,2 : 1$, оптимальное давление равно 2,1—3,5 МПа. Поскольку выход карбамида за один цикл (25—30 мин) достаточно велик, то целесообразно использовать газы, содержащие 71—98 % оксида углерода (II).

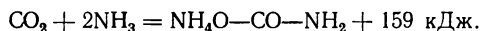
Промышленность выпускает карбамид в кристаллическом (для технических целей) и гранулированном (для сельского хозяйства) видах.

Современный способ получения карбамида основан на реакции А. Б. Базарова, открытой им в 1868 г. Уравнение реакции следующее:



2. РАВНОВЕСИЕ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Синтез карбамида осуществляется в две стадии. Вначале 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, продолжительности процесса и некоторых других факторов.

При одновременном протекании обеих стадий синтеза карбамида теплота образования карбамата аммония компенсирует эндотермический эффект реакции его дегидратации и обеспечивает необходимый разогрев смеси до оптимальной температуры синтеза карбамида.

Реакция образования карбамата аммония из CO_2 и NH_3 протекает быстро и практически до конца. Реакция же дегидратации карбамата аммония, определяющая выход карбамида, обратима. В соответствии

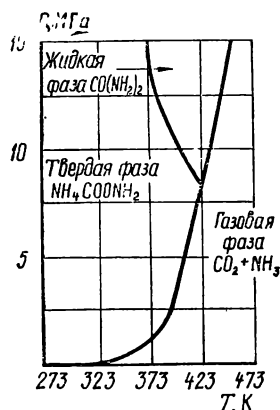


Рис. XI.3. Диаграмма состояния трехфазной системы $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{CO}_2 + \text{NH}_3)$.

с принципом ле Шателье, повышение температуры благоприятствует протеканию реакции дегидратации карбамата аммония, однако при этом возможно его разложение.

При комнатной температуре карбамат аммония представляет собой твердое вещество белого цвета с запахом аммиака. Температура плавления карбамата аммония 425 К, соответствующее ей давление насыщенных паров составляет 8,33 МПа.

Давление P насыщенных паров над карбаматом аммония при различных температурах T приведено ниже:

$T, \text{ К}$	293	323	371,5	403,2	425	426	478
$P, \text{ МПа}$	0,0117	0,0658	0,842	3,84	8,33	15,68	26,0

Превращение карбамата аммония в карбамид происходит в жидкой фазе. В соответствии с этим процесс синтеза необходимо вести при высоких значениях температуры и давления.

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. XI.3) видим область температур и давлений, при которых $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ находится в жидкой фазе. В этой области может реально протекать реакция образования карбамида. Минимальные параметры проведения реакции соответствуют температуре плавления карбамата аммония 425 К и давлению 8,33 МПа. С повышением давления расширяется область температур, при которых существует жидкая фаза.

В интервалах приведенных давлений и температур (табл. 71) большое влияние на выход карбамида оказывает соотношение компонентов

Таблица 71. Выход карбамида по CO_2 в зависимости от температуры, давления и мольного соотношения компонентов реакции (по данным Г. Д. Ефремова, Р. О. Королева и др.)

Давление, МПа	Состав плава, % (мас.)				Соотношение NH ₃ : CO ₂	Равновесный вы- ход CO (NH ₂) ₂ , %
	NH ₃	CO ₂	CO (NH ₂) ₂	H ₂ O		
При 460 К						
18,5	24	19	41	16	2,5	60,5
20,9	33	14	40	13	2,7	63,7
25,8	41	10	36	13	4,3	73,1
31,1	47	8	32	13	5,3	74,3
При 470 К						
24,8	26	18	40	16	2,6	62,3
24,8	32	14	39	9	3,3	69,8
32,0	49	9	32	10	5,3	71,8

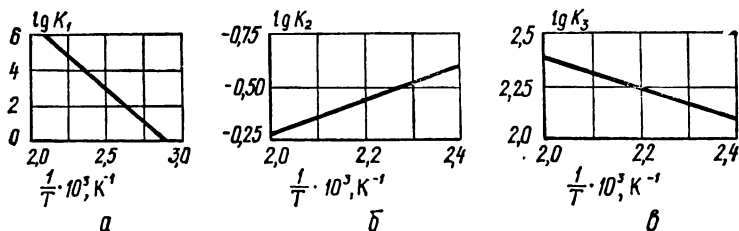
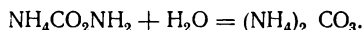


Рис. XI.4. Константы равновесия реакций:

а — K_1 ; б — K_2 ; в — K_3 .

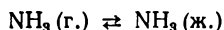
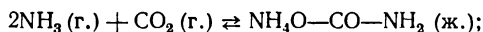
реакции. При 468 К и 24,8 МПа с увеличением соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ от 2,6 до 3,3 выход карбамида по CO_2 возрастает от 62,3 до 69,8 %. Как следует из табл. 71, при указанных выше давлениях и температурах наибольшее значение для увеличения выхода карбамида имеет введение избытка аммиака.

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:



Карбамат аммония мало растворяется в жидком аммиаке. Температура плавления карбамата аммония понижается при наличии карбамида. Эвтектическая смесь, соответствующая 49 % карбамида и 51 % карбамата аммония, образуется при 370 К. Температура плавления карбамата аммония при атмосферном давлении равна 425 К.

Константы равновесия синтеза карбамида



определяются из уравнений

$$K_1 = \frac{(f_{\text{NH}_3})^2 f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{к}}}; \quad K_2 = \frac{a_{\text{м}} a_{\text{в}}}{a_{\text{к}}}; \quad K_3 = \frac{f_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_3}},$$

где f_{NH_3} , f_{CO_2} — летучесть NH_3 и CO_2 в газовой фазе; $a_{\text{к}}$, $a_{\text{м}}$, $a_{\text{в}}$, a_{NH_3} — активность карбамата, мочевины (карбамида), воды и аммиака в жидкой фазе.

В идеальном растворе активность любого компонента a_i определяется как

$$a_i = N_i \exp \frac{V_i^0 (P - 1)}{2,3RT},$$

где V_i^0 и N_i — объем чистого жидкого компонента и его мольная доля в смеси; P — давление, МПа.

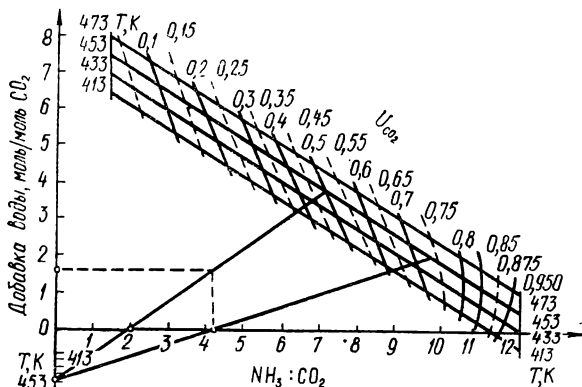


Рис. XI.5. Номограмма М. Фрежака для определения равновесного выхода карбамида в зависимости от температуры, мольного соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ и добавки воды.

Тогда

$$K_1 = \frac{f_{\text{NH}_3}^2 f_{\text{CO}_2}}{N_{\text{K}} \exp \frac{V_{\text{K}}^0 (P-1)}{2,3RT}}; \quad K_2 = \frac{N_{\text{M}} N_{\text{B}}}{N_{\text{K}}} \exp \frac{\Delta V_{\text{p}} (P-1)}{2,3RT};$$

$$K_3 = \frac{f_{\text{NH}_3}}{N_{\text{NH}_3} \exp \frac{V_{\text{NH}_3}^0 (P-1)}{2,3RT}},$$

где ΔV_{p} — изменение объема смеси в ходе реакции синтеза.

Значения констант равновесия приведены на рис. XI.4. Равновесный выход карбамида можно также определить по номограмме М. Фрежака (рис. XI.5). Например, при 450 K, соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$ и отсутствии воды равновесный выход карбамида по CO_2 составит 0,5 (50 %). При этой же температуре, но при соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4,2$ и добавке 1,55 моль воды выход карбамида составит также 0,5, а без воды повысится до 0,73 (73 %).

Зависимость степеней превращения оксида углерода (IV) и аммиака в карбамид выражается уравнением

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{2U_{\text{CO}_2}}{L},$$

где U_{NH_3} , U_{CO_2} — степени превращения NH_3 и CO_2 в карбамид; L — мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$.

Реакция образования карбамата аммония при обычной температуре протекает медленно. Согласно данным М. Фрежака, с повышением температуры и давления скорость этой реакции возрастает. Скорость реакции дегидратации карбамата аммония также увеличивается с повышением температуры. Зависимость выхода карбамида от температуры и продолжительности нагревания карбамата аммония приведена на рис. XI.6 и XI.7.

Объемные доли жидкостной и газовой фаз в равновесной системе $\text{NH}_3 - \text{CO} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлении

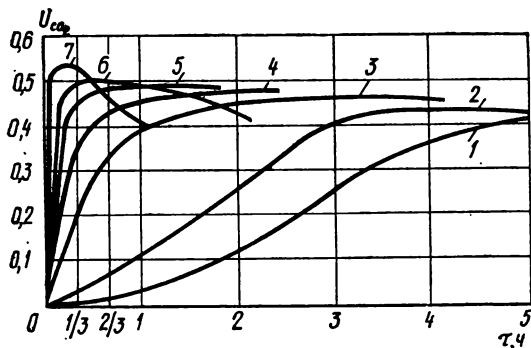


Рис. XI.6. Зависимость выхода карбамида по CO_2 (U_{CO_2}) от продолжительности процесса и температуры, К:

1 — 413; 2 — 418; 3 — 428; 4 — 433; 5 — 443; 6 — 453; 7 — 473.

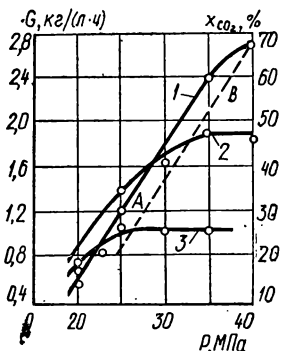


Рис. XI.7. Зависимость степени превращения оксида углерода (IV) в карбамид (x_{CO_2}) и удельной производительности G от давления при различной температуре, К:

1 — 470; 2 — 450; 3 — 440 (AB — граница диффузионной и кинетической областей).

ниях можно определить из уравнения

$$\varphi = -0,01647t + 63,927d + 11,136Ld + 5,903d^2 - 0,2952L + 0,5581W - 2,45,$$

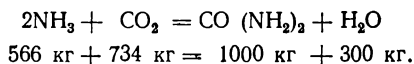
где φ — объемная доля жидкости, %; d — плотность заполнения автоклава, г/см³ (г/м³); L — мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$; W — мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$.

Зная величину φ , можно вычислить плотность, сжимаемость, модуль упругости каждой из фаз и газожидкостной смеси в целом.

Выделяющаяся в процессе синтеза карбамида вода понижает температуру плавления карбамата аммония и служит автокатализатором, значительно увеличивающим скорость реакции. Однако по мере накопления в плаве нескольких процентов воды она начинает замедлять скорость реакции в сторону образования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Для увеличения скорости реакции целесообразно удалять избыточную воду, однако в условиях синтеза карбамида это трудно осуществимо.

Понижению температуры плавления системы карбамид — карбамат аммония способствует также образование гидрокарбоната и карбоната аммония.

Теоретическое соотношение компонентов и продуктов реакции следующее:



Таким образом, концентрация карбамида в плаве теоретически составляет $\frac{1000}{1000 + 300} \cdot 100 = 76,8 \%$.

При синтезе карбамида целесообразно применять мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ не 2 (как следует из стехиометрического уравнения), а примерно 4—4,5. При наличии избытка аммиака снижается и коррозионное действие плава.

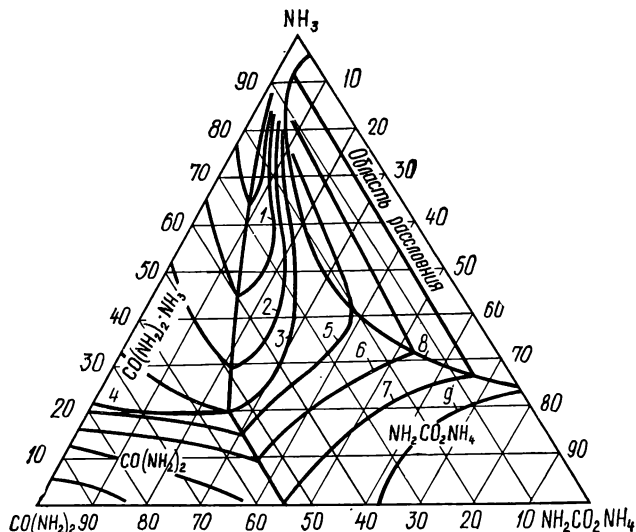


Рис. XI.8. Диаграмма состояния системы карбамид — карбамат аммония — аммиак при:

1 — 273 К; 2 — 293 К; 3 — 313 К; 4 — 321 К; 5 — 333 К; 6 — 353 К; 7 — 373 К; 8 — 392 К; 9 — 393 К.

Влияние избытка аммиака на степень конверсии карбамата аммония в карбамид при давлении 20 МПа и температуре 430 К следующая:

Избыток NH_3 , %	0	45,2	76,5	96	173	280
Степень конверсии карбамата аммония, %	43,5	58,5	67,0	70,6	80,2	81,2

Исходя из технико-экономических предпосылок, синтез карбамида ведут при температурах 460—473 К, давлении 18—21 МПа и соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4\text{—}4,5$. При этих условиях и времени пребывания реагентов в колонне синтеза в пределах 50—60 мин выход карбамида достигает 55—65 %.

Вследствие выделения теплоты реакции температура в колонне синтеза при таких условиях повышается примерно на 150 К, или около 2,5 К на 1 % конверсии. Для поддержания оптимального температурного режима в колонне компоненты реакции необходимо подогреть до 313—323 К.

Удельную производительность реакционного объема g можно рассчитывать по уравнению

$$g = \frac{60}{44} w_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1}{V_p} = 1,36 \frac{w_0}{1 + \varphi} \cdot \frac{x_{\text{CO}_2}}{SL}, \quad \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}),$$

где w_0 — скорость подачи смеси NH_3 и CO_2 в реакционный аппарат, кг/ч; V_p — реакционный объем, м^3 ; φ — начальное соотношение масс NH_3 и CO_2 ; x_{CO_2} — степень превращения CO_2 в карбамид, доли единицы; S — поперечное сечение реакционного пути, м^2 ; L — длина реакционного пути, м.

Таблица 72. Степень отгонки NH_3 из плава и состав отгоняемой парогазовой смеси (по данным Б. Р. Болотова и В. Р. Лемана)

Температура, К	Степень отгонки избыточного аммиака, %	Состав отгоняемой смеси, %		
		NH_3	CO_2	H_2O
391	58,7	98,35	0,15	1,50
393	67,7	96,74	0,23	3,03
398	72,4	85,80	5,13	9,07

Пример. В колонне синтеза диаметром 1,3 м и высотой 24 м производится 790 т/сут карбамида (33 т/ч). При степени превращения $x_{\text{CO}_2} = 0,60$ и мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ для обеспечения данной производительности необходима подача 40 275 кг/ч CO_2 и 62 100 кг/ч NH_3 . Тогда $w = 40\,275 + 62\,100 = 102\,375$ кг/ч. Отношение скоростей подачи реагентов

$$\varphi = \frac{w_{\text{NH}_3}}{w_{\text{CO}_2}} = \frac{62\,100}{40\,275} = 1,54.$$

При объеме колонны $SL = 61 \text{ м}^3$ производительность составит

$$g = 1,36 \frac{10\,2375 \cdot 0,6}{(1 + 1,54) \cdot 61} = 540 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}), \text{ или } 0,540 \text{ кг}/(\text{л} \cdot \text{ч}).$$

На диаграмме состояния системы карбамид — карбамат аммония — аммиак (рис. XI.8) утолщенными линиями обозначены пограничные кривые совместной кристаллизации продуктов реакции. На этих кривых точки отвечают составу растворов, насыщенных двумя соответствующими соединениями. Точка пересечения трех пограничных кривых характеризует состав насыщенного раствора трех соединений ($\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$), находящихся в равновесии с твердой фазой.

Для предотвращения накопления инертных газов (N_2 , H_2 , CO , H_2) и для полного использования NH_3 и CO_2 в производстве карбамида используют в основном циклические схемы. В связи с этим большое значение приобретает очистка оксида углерода (IV) и аммиака. Для синтеза карбамида оксид углерода (IV) используют в основном в виде экспанзерного газа — отхода очистки азотоводородной смеси, получаемой конверсией метана и оксида углерода (II). Предложено несколько методов удаления H_2S , H_2 и CO из экспанзерного газа.

Б. И. Круглов предложил использовать для этой цели марганцевую руду. По этому способу находящиеся в экспанзерном газе водород (до 7 %) и оксид углерода (II) (до 1 %) окисляются при 670—770 К на марганцевой руде, а сероводород образует с оксидом марганца (II) сульфид.

Карбамид, получаемый при синтезе, отделяется от непрореагировавших NH_3 и CO_2 методом дистилляции плава при понижении его давления путем дросселирования. Степень отгонки аммиака из плава и состав отгоняемой парогазовой смеси при дросселировании до

Таблица 73. Соотношение количеств получаемых NH_4NO_3 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Избыток аммиака, %	Степень конверсии карбамата аммония в карбамид, %	Количество селитры, т/т карбамида		Степень отгонки NH_3 при двухступенчатой дистилляции, %
		при одноступенчатой дистилляции	при двухступенчатой дистилляции	
0	53	2,35	—	—
50	65	3,5	3,2	16
100	70,3	4,9	2,85	55
200	74	8,2	2,67	76

давления 2,5 МПа продуктов синтеза карбамида при исходном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 4 : 1$ приведена в табл. 72.

Как следует из таблицы, при возрастании степени отгонки аммиака состав отгоняемой смеси ухудшается (понижается содержание NH_3).

Дистилляция осуществляется в трех ступенях при давлении по ступеням 8, 1,2 и 9,3 МПа и понижением температур от 463, 425 до 398 К соответственно.

В последнее время применяются так называемые «стриппинг-процессы», основой которых является диссоциация непревращенного в карбамид карбамата аммония при давлении синтеза из-за снижения парциального давления одного из продуктов разложения. Это достигается продувкой реакционного плава при подогреве оксидом углерода (IV) или аммиаком.

Раствор карбамида, получаемый после дистилляции плава, далее подвергается выпариванию с последующей кристаллизацией (или гранулированием) продукта и его сушкой. Отогнанный при дистилляции плава непрореагировавший аммиак возвращается в цикл синтеза карбамида или перерабатывается в аммиачную селитру. Количество получаемой при этом селитры изменяется в зависимости от избытка NH_3 и способа дистилляции плава карбамида (табл. 73).

3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Процесс синтеза карбамида состоит из стадий синтеза и дегидратации образующегося карбамата аммония. Образование карбамата аммония происходит с выделением теплоты, а дегидратация — с поглощением; суммарный процесс — экзотермический. В оптимальных условиях аммиак и оксид углерода (IV) взаимодействуют почти мгновенно, дегидратация протекает медленно, так как этот процесс равновесный. Поэтому в продуктах реакции всегда содержатся карбамид, карбамат аммония, избыточный аммиак и вода.

Отделение карбамида осуществляется дросселированием и подогревом плава. При этом карбамат аммония разлагается на исходные вещества, которые с избыточным аммиаком и парами воды отгоняются в газовую фазу.

При относительно небольших масштабах производства карбамида весь непрореагировавший аммиак перерабатывался в побочные соединения — соли аммония и аммиачную воду. Такие комбинации производств карбамида и нитрата (сульфата) аммония действовали на первом

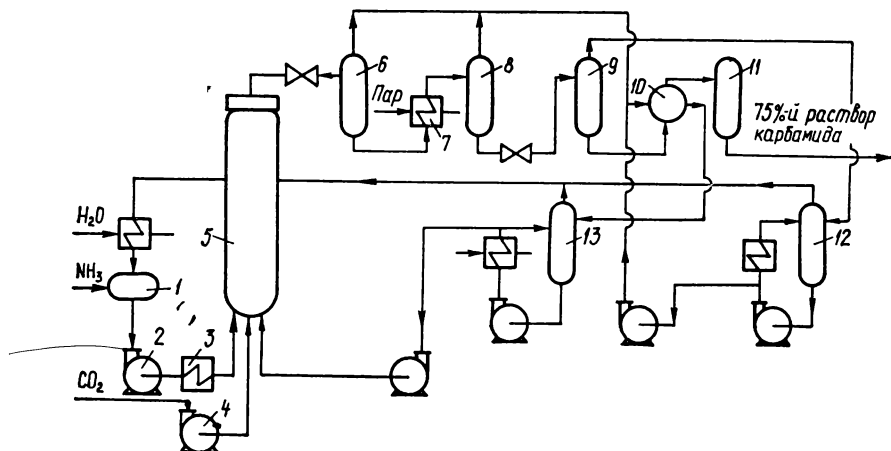


Рис. XI.9. Схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом.

этапе создания цехов карбамида в СССР и за рубежом. Эти системы отличались простотой технологической схемы и аппаратного оформления. Однако при этом вырабатывалось до 5 т побочных продуктов на 1 т карбамида, что препятствовало распространению этого способа.

Затем была предложена двухступенчатая дистилляция плава с отгонкой в первой ступени до 80 % избыточного аммиака и разложением карбамата аммония в первой и второй ступенях с поглощением выделяющегося газообразного аммиака и оксида углерода (IV) водой. Образовавшийся водный раствор углеаммонийных солей возвращался в цикл синтеза.

Двухступенчатая дистилляция и рецикл водного раствора углеаммонийных солей лежат в основе существующих в настоящее время систем синтеза карбамида с полным или частичным жидкостным рециклом.

На принципиальной схеме (рис. XI.9) изображена система с полным жидкостным рециклом. Аммиак, поступающий из хранилища 1, сжимается компрессором 2 и через холодильник 3 направляется в реактор 5. Туда же подается оксид углерода (IV), сжатый компрессором 4. Выходящую из реактора 5 смесь дросселируют до давления 2—2,5 МПа и направляют в сепаратор-испаритель 6, а затем в первый аппарат для разложения карбамата — дистиллятор 7, соединенный с сепаратором 8. Отходящие газы из аппаратов 6 и 8 поступают в межтрубную часть второго аппарата для разложения карбамата 10, где они абсорбируются раствором карбамата аммония, выходящим из абсорбера 12. Выделяющаяся при этом теплота используется для дальнейшего разложения смеси, поступающей в трубную часть аппарата 10 через сепаратор-испаритель 9, работающий под давлением 0,1 МПа. В нем происходит дальнейшее отделение газов от раствора, поступающего из аппарата 8. Остаточные количества аммиака и оксида углерода (IV) отделяют от раствора карбамида в сепараторе 11. Газовые потоки из аппаратов 9 и 11 направляют в абсорбер 12. Раствор из межтрубного пространства аппарата 10 под давлением 2 МПа подают в

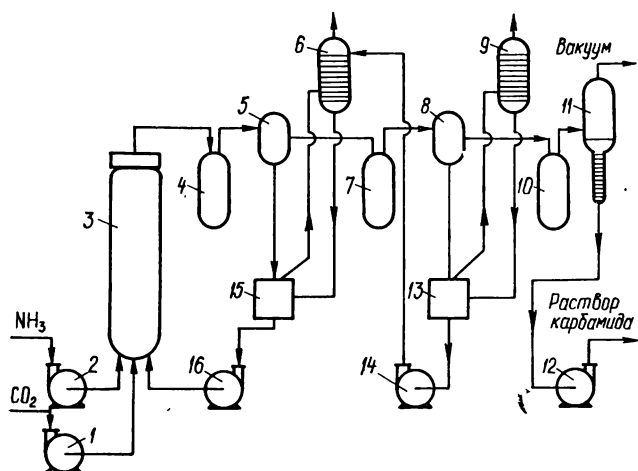


Рис. XI.10. Схема производства карбамида фирмы «Стамикарбон»:

1 — компрессор CO_2 ; 2 — аммиачный насос; 3 — реактор; 4, 5 — дистилляция I ступени; 6, 9 — абсорберы; 7, 8 — дистилляция II ступени; 10, 11 — узлы пониженного давления; 12 — насос раствора карбамида; 13 — абсорбер-конденсатор II ступени; 14 — насос раствора солей; 15 — абсорбер-конденсатор I ступени; 16 — карбаматный насос.

абсорбер 13, в котором остатки CO_2 переходят в раствор. Полученный раствор карбамата рециркулируется в реактор. Аммиак из верхней части абсорбера 13 сжижают и возвращают в хранилище. Технологический режим: давление 22 МПа, температура 473 К, соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 0,8$.

В первой ступени дистилляции при 1,4 МПа и 390 К отгоняется до 84 % избыточного аммиака.

Недостатками способа являются низкий съём продукции с единицы реакционного объема, интенсивная коррозия вследствие высоких температур и давлений, большие эксплуатационные расходы.

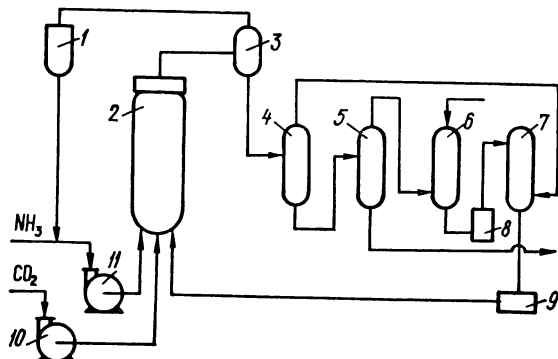
Способ с жидкостным рециклом претерпел много усовершенствований и является наиболее распространенным среди других способов производства карбамида.

Среди усовершенствованных способов способ «Стамикарбон» (Голландия) (рис. XI.10) отличается тем, что раствор углеаммонийных солей, возвращаемый в цикл, получают под давлением первой ступени дистилляции (1,5—2,5 МПа). Это дает возможность снизить содержание воды в смеси и тем самым повысить выход продукта. Процесс осуществляется при давлении 19—20 МПа, температуре 450—460 К, мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (4 - 4,5) : 1 : (0,5 - 0,6)$. В дистилляции первой и второй ступеней давление соответственно равно 1,7—1,8 и 0,25—0,3 МПа, температура 430—410 К.

Способ «Монтекатини» (Италия) (рис. XI.11) отличается от предыдущих способов тем, что весь аммиак конденсируется вместе с оксидом углерода (IV), образуя при этом водно-аммиачный раствор углеаммонийных солей. Способ дает возможность частично использовать теплоту, выделяющуюся в абсорбере первой ступени, для разложения карбамата во второй ступени, что достигается повышением давления в отделении дистилляции первой ступени. Технологический режим в данном способе: давление 20 МПа, температура 450—460 К, мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 0,54$. В дистилляции первой ступени поддерживается температура 420 К и давление около 2,5 МПа, а в дистилляции второй ступени — 410 К и 0,3—0,6 МПа.

Рис. XI.11. Схема процесса фирмы «Монтекатини»:

1 — конденсатор аммиака; 2 — реактор; 3 — сепаратор; 4 — дистилляция I ступени; 5 — дистилляция II ступени; 6 — абсорбер II ступени; 7 — укрепляющий абсорбер; 8 — насос раствора солей; 9 — насос раствора углеаммонийных солей; 10 — компрессор CO_2 ; 11 — аммиачный насос.



Фирма «Мицуи тоацу» (рис. XI.12) (до 1968 г. называлась «Тоё Коатсу», Япония) усложнила схему и разработала несколько вариантов с полным жидкостным рециклом. Так, введена третья ступень дистилляции и для увеличения скорости конверсии повышено давление до 23—25 МПа. Режим работы реактора синтеза: давление 23 МПа, температура 450—460 К, мольное соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (3,7-4) : 1 : 0,4$. В дистилляции первой ступени давление 1,8 МПа и температура 400 К, в дистилляции третьей ступени — давление атмосферное и температура 390 К.

В процессе, разработанном фирмой «Стамикарбон», с отдувкой оксидом углерода (IV) (рис. XI.13) из реактора 2 реакционная смесь поступает в колонну отдувки 10, куда подается CO_2 . Отходящие газы

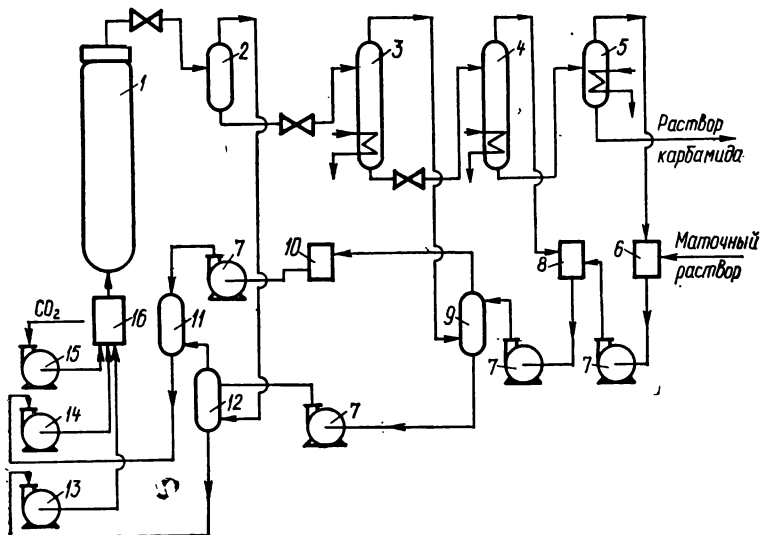
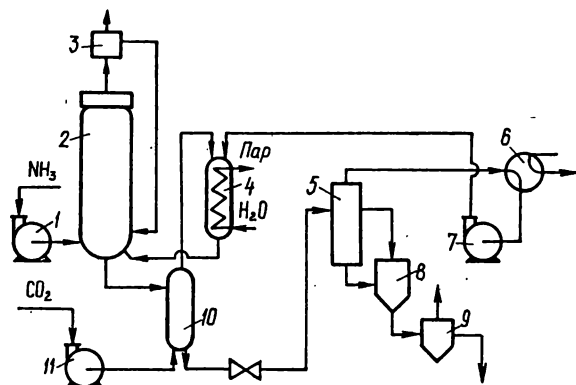


Рис. XI.12. Схема процесса фирмы «Мицуи тоацу»:

1 — реактор; 2, 5 — сепараторы; 3, 4 — аппараты разложения карбамата; 6 — конденсатор; 7 — насосы; 8, 9 — абсорберы; 10 — абсорбер аммиака; 11 — конденсатор аммиака; 12 — абсорбер высокого давления; 13 — насос карбамата аммония; 14 — насос аммиака; 15 — компрессор CO_2 ; 16 — смеситель.

Рис. XI.13. Схема производства по способу «Стамикarbon» с отдувкой CO_2 :



1 — насос аммиака; 2 — реактор; 3 — скруббер; 4 — конденсатор; 5 — ректификационная колонна; 6 — конденсатор карбамата; 7 — насос карбамата; 8 — сепаратор; 9 — испаритель; 10 — колонна отдувки; 11 — компрессор CO_2 .

из этой колонны направляют в конденсатор 4, а затем в реактор. Раствор карбамида из колонны 10 дросселируют до давления 0,1 МПа и отделяют от него оставшееся количество аммиака и оксида углерода (IV), которые образуют раствор карбамата аммония и в этом виде возвращаются в цикл. Степень превращения CO_2 в карбамид 70—80 %. Соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = (2,4—2,8) : 1$, температура в реакторе 440—460 К, давление 12—15 МПа.

Из реактора 2 реакционная смесь поступает в колонну отдувки 10, куда нагнетается оксид углерода (IV). Газы из колонны 10 направляют в конденсатор 4, а затем в реактор. Раствор мочевины из колонны 10 дросселируют до давления 0,1 МПа. Из него выделяется оставшийся аммиак и оксид углерода (IV), которые возвращаются в цикл в виде раствора карбамата аммония.

Итальянская фирма «Снам Прожетти» продувку производит газообразным аммиаком.

Все эти системы производства карбамида с полным или частичным рециклом непрореагировавших веществ явились основой для усовершенствования и создания мощных современных агрегатов. Другие способы выделения и возвращения непрореагировавших веществ после проверки в промышленном масштабе вследствие малой эффективности не получили широкого распространения. Например, газовый рецикл — способ, при котором влажная газовая смесь аммиака и оксида углерода (IV) сжималась поршневым компрессором до давления синтеза.

Однако образование твердых углеаммонийных солей при охлаждении потребовало создания специального обогреваемого компрессора. Из-за больших эксплуатационных расходов способ не распространен.

Способ возврата реагентов в виде суспензии карбамата аммония в масле (способ Пешине) был основан на абсорбции аммиака и оксида углерода (IV) парафиновым маслом с получением легкоподвижной суспензии. Синтез в данном способе осуществляется при давлении 21 МПа, температуре 450 К и стехиометрическом соотношении компонентов. В способе легко регулируется температурный режим, ослаблена коррозия в результате наличия масла, но велики капитальные и эксплуатационные расходы.

Энергетические характеристики некоторых способов приведены ниже (на 1 т карбамида):

Статьи расхода	Способ Пешине	«Стамикар- бон»	«Монтека- тини»	«Мицуи тоацу»
Электроэнергия, кВт · ч	190	160	160	170
Пар, т	2,24	1,9	1,5	1,65
Охлаждающая вода, м³	110	100	103	67
Природный газ, м³	43	—	—	—

Технико-экономическая характеристика различных способов синтеза карбамида приведена в табл. 74. Анализ данных показывает, что все системы, использующие полный жидкостный рецикл в виде водного раствора углеаммонийных солей, имеют существенные преимущества перед остальными. Однако все они недостаточно эффективны с энергетической точки зрения, так как разложение непрореагировавшего карбамата аммония требует значительной затраты тепловой энергии. Последующая абсорбция продуктов разложения с образованием раствора углеаммонийных солей сопровождается выделением теплоты. Использование ее затруднительно вследствие низкого температурного потенциала (не выше 400 К). Создание очень мощных систем производства карбамида повлекло за собой стремление повысить эффективность технологического процесса путем снижения энергозатрат и повышения надежности работы оборудования.

Среди разработок назовем использование теплоты, выделяющейся при образовании карбамата аммония в первой ступени дистилляции, для частичной отгонки непрореагировавших компонентов во второй ступени. Стриппинг-процесс дает возможность значительно утилизировать энергозатраты хотя бы в виде пара низкого давления.

Представляет интерес комбинирование производства аммиака и карбамида (способы фирм «Мицуи тоацу» и «Снам Прожетти»), в результате чего снижаются капитальные и эксплуатационные затраты.

Одной из серьезнейших проблем промышленного освоения синтеза карбамида является борьба с коррозией, особенно в отделении синтеза. В остальных отделениях системы устойчивыми оказались хромоникель-молибденовые и хромоникелевые стали.

Сначала для футеровки колонн синтеза использовались серебро и свинец. Однако они оказались нестойкими в среде с кислородом и

Таблица 74. Технико-экономические показатели различных способов синтеза карбамида

Параметры	«Монте- кати́ни»	«Мицуи тоацу»	«Стами- карбон» с отдув- кой CO ₂	«Стами- карбон»
NH ₃ : CO ₂ : H ₂ O	5:1:0,54	3,7:1:0,4	2,8:1:0	4,5:1:0,6
Давление, МПа	20	23—25	12—15	19—20
Температура, К	450—460	450—460	440—460	450—460
Степень превращения CO ₂ , %	62	67	70	65
Расходные коэффициенты, кг/т				
по NH ₃	600	580	580	580
по CO ₂	770	770	770	770

сернистыми соединениями. Необходима была тонкая очистка оксида углерода (IV) от этих примесей.

В 50-е годы был предложен способ защиты хромоникель-молибденовых сталей пассивацией поверхности металла кислородом, который сейчас используется во всех системах. С увеличением мощности агрегатов стали расти размеры аппаратуры. Возникла проблема интенсификации процесса, решение которой возможно при условии повышения температуры и давления. Выполнение этого условия связано с применением более надежных материалов, таких как титан, обладающий прекрасными антикоррозионными свойствами. Однако устойчивость титана против коррозии проявляется при температурах 460—478 К, не выше. Футеровка титаном эксплуатируется во многих реакторах синтеза карбамида.

Интенсифицировать процесс можно применением перегородок в реакторе, превращая таким образом аппарат идеального смешения в аппарат идеального вытеснения. В результате этого значительно сокращается время, необходимое для достижения требуемой степени конверсии карбамата аммония в карбамид (при всех прочих равных условиях), т. е. уменьшается объем реактора. Однако данный способ не решает задачу оптимальных размеров реакторов при значительном увеличении мощности отдельных аппаратов. В этих условиях невозможно изготовление колонн из поковок. Их можно изготавливать, навивая на внутреннюю обечайку колонны листы толщиной 6—8 мм в несколько слоев до расчетной толщины. Листы должны быть изготовлены из материала, устойчивого против агрессивных сред и высоких температур.

Для крупнотоннажных агрегатов проектируются центробежные машины — более дешевые, компактные, надежные по сравнению с поршневыми.

Одна из промышленных схем синтеза карбамида с полным рециклом непрореагировавших аммиака и CO_2 в виде водного раствора углеаммонийных солей приведена на рис. XI.14.

Сжатый в компрессоре 1 до 20 МПа оксид углерода (IV), подогретый до 370 К свежий аммиак из станции дистилляции 1 ступени вместе с аммонийными солями из абсорбера 8 поступают в подогреватель 6, буферный сосуд 3, сжимаются в компрессоре 2 и направляются (предварительно подогретые в подогревателе 6) в смеситель 4, где образуется карбамат аммония. Затем в колонне синтеза 5 при 460—470 К заканчивается образование карбамата аммония и отщепляется вода с образованием карбамида. Степень превращения карбамата в карбамид достигает 65—67 %. Плав из колонны, содержащий 25 % карбамида, 20 % карбамата аммония, 35 % избыточного аммиака и 20 % воды, дросселируется до 2—3 МПа и поступает в сепаратор 7. В сепараторе из плава выделяется часть избыточного аммиака, который направляется в абсорбер 8 I ступени, орошаемый раствором аммонийных солей. Плав из сепаратора 7 поступает в аппарат 9, где подогревается до 400 К и из него выделяется остаточный избыточный аммиак. При этом разлагается до 30 % карбамата аммония. После сепаратора 11 жидкость направляется в дистиллятор II ступени. Газы, содержащие 75—77 % NH_3 , 15—17 % CO_2 и 5—7 % воды, поступают в нижнюю часть абсорбера 8, орошаемую раствором аммонийных солей. При

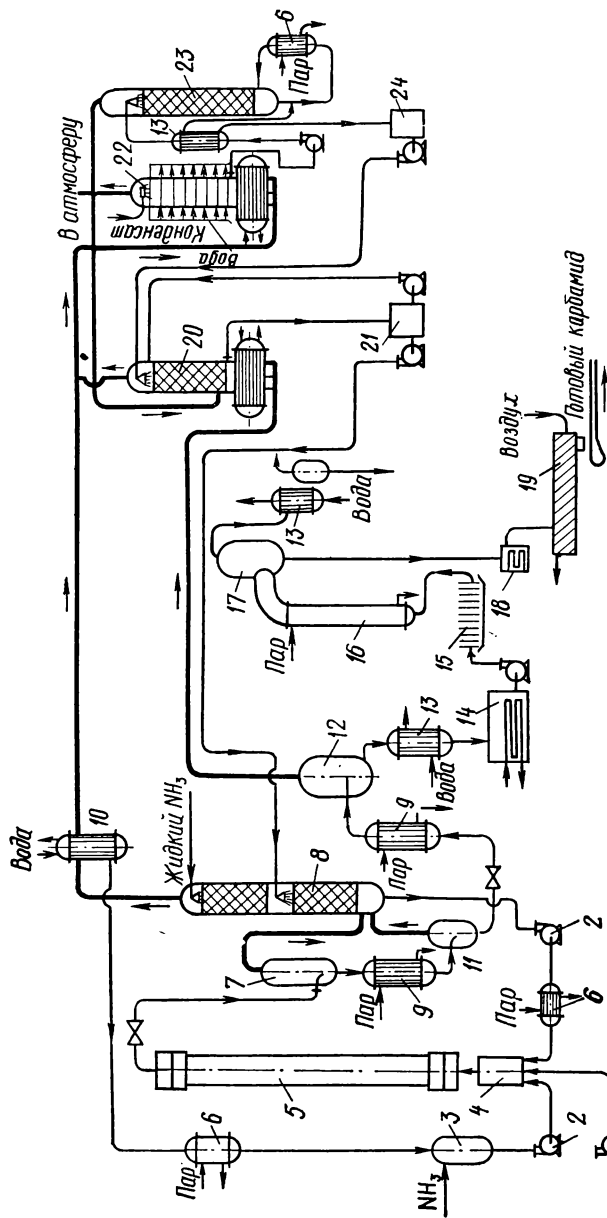


Рис. XI.14. Промышленная схема синтеза карбамида с полным жидкостным рециклом

330 К в абсорбере поглощается оксид углерода (IV). В верхней части абсорбера, орошаемой аммиаком, происходит окончательная отмывка газообразного аммиака от CO_2 . Отмытый аммиак конденсируется в аппарате 10 и через буферный сосуд 3 возвращается в цикл. Непоглощенные инертные газы из конденсатора 10 направляются в абсорбер 22, где при 310 К отмываются от аммиака и выводятся в атмосферу, так как содержат оксид углерода (IV) и пары воды. Раствор аммонийных солей из абсорбера 8 после подогрева до 370 К направляется в смеситель 4.

Плав, содержащий до 40 % карбамида, 25 % карбамата аммония, 30 % воды и около 9 % аммиака, после сепаратора 11 дросселируется до 0,1—0,2 МПа и нагревается до 383 К в аппарате 9 для разложения карбамата аммония. В сепараторе 12 отделяется 65—67 %-й раствор карбамида, который затем для предотвращения образования биурета в холодильнике 13 охлаждается до 378 К и через сборник 14 подается в рамный фильтр-пресс 15 для отделения механических примесей. Затем раствор упаривается в вакуум-выпарном аппарате 16 до 92—93 %-й концентрации карбамида и через барометрическую трубу, сепаратор 17 и гидрозатвор 18 поступает в кристаллизатор 19, охлаждаемый воздухом, движущимся противотоком продукту. Далее кристаллический карбамид поступает на склад.

Для получения гранулированного карбамида раствор упаривают до концентрации 99,5 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в двухступенчатой выпарной системе; кристаллизация продукта происходит в грануляционной башне диаметром 10 м и высотой 40 м.

Газовая фаза, содержащая 35 % NH_3 , 38 % CO_2 и 25—26 % паров воды, из сепаратора 12 II ступени направляется в абсорбер 20. Здесь при давлении 0,2 МПа и температуре до 328 К образуется раствор аммонийных солей, который через сборник 21 направляется на орошение абсорберов 8 и 20. Аммиак, уносимый инертными газами из абсорбера 20, поглощается водой в абсорбере 22. Образующаяся при этом слабая аммиачная вода разлагается в десорбере 23 при давлении 0,4 МПа и 418 К. Выделяющийся при этом аммиак поглощается в абсорбере 20 раствором аммонийных солей, поступающим из сборника 24.

Недостатками этого способа являются низкий съем продукции с единицы реакционного объема, интенсивная коррозия вследствие высоких температур и давлений, большие эксплуатационные расходы.

Колонна синтеза карбамида (рис. XI.15) представляет собой цилиндрический сосуд высокого давления, состоящий из корпуса 4 с верхней крышкой 3, которая прикрепляется к корпусу при помощи шпилек. В крышке есть отверстия для термпары 2, вывода плава и предохранительного клапана 1. Решетки 5 служат для улучшения перемешивания массы. Нижняя часть колонны снабжена штуцером для ввода газожидкостной смеси из смесителя. Все внутренние поверхности колонны, соприкасающиеся с реакционной средой, футерованы специальными сплавами. Суточная производительность колонны диаметром 1,8 м и высотой 33 м составляет 800—900 т/сут.

Смеситель (рис. XI.16) расположен непосредственно перед колонной синтеза и является первой реакционной ступенью. Он представля-

Рис. XI.15. Колонна синтеза карбамида.

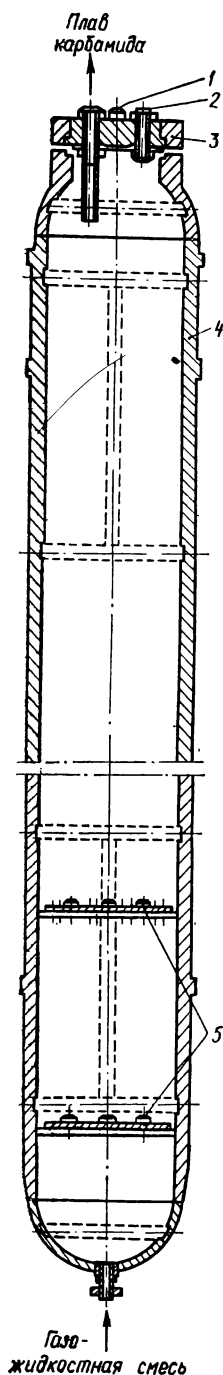


Рис. XI.16. Смеситель.

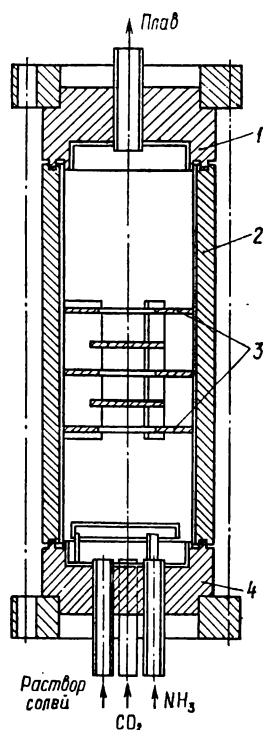
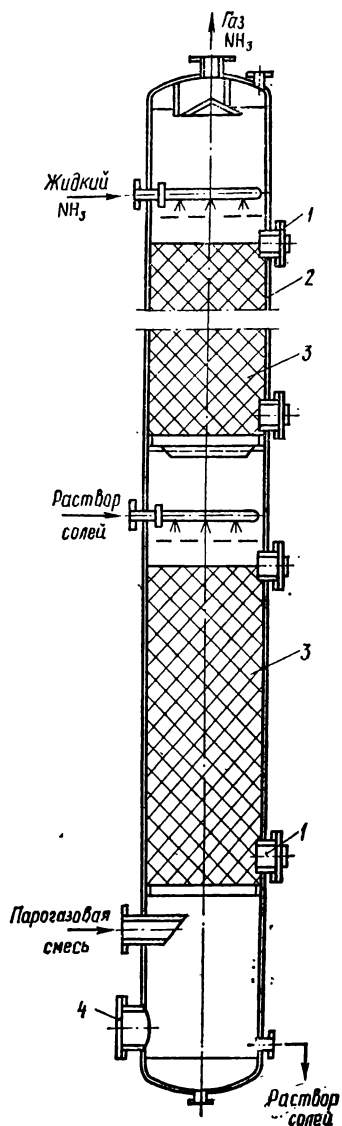


Рис. XI.17. Абсорбер первой ступени.

1 — люк; 2 — корпус; 3 — насадка из фарфоровых колец; 4 — лаз.



ет собой цилиндрический сосуд высокого давления, состоящий из корпуса 2 с фланцами и двумя крышками. В верхней крышке 1 есть отверстия для ввода плава и термопары. Через отверстия в нижней крышке 4 в смеситель вводятся жидкий аммиак, оксид углерода (IV) и раствор аммонийных солей. Внутри смесителя установлены перемешивающие устройства 3. Установка смесителя перед колонной синтеза рациональна; он находится в более жестких условиях эксплуатации и его легче сменить и промыть в случае закристаллизования плава, чем колонну синтеза.

Абсорбер первой ступени (рис. XI.17) предназначен для отделения непрореагировавшего аммиака от оксида углерода (IV) и его осушки. Абсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат противоточного типа. Его диаметр и высота зависят от заданной производительности агрегата. Допустимая скорость газа в сечении абсорбера — 0,2—0,4 м/с, насадка абсорбера выполняется из фарфоровых колец $50 \times 50 \times 5$ мм, уложенных правильными рядами на две колосниковые решетки. Аппарат изготавливается из двух слоев стали: углеродистой и нержавеющей.

Развитие промышленного производства карбамида в СССР началось с конца 50-х годов, когда, согласно решению майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС, было начато проектирование и строительство многотоннажных цехов. До этого в качестве азотного удобрения применялась более дешевая аммиачная селитра. С увеличением объема производства карбамида по более совершенной технологии себестоимость азота карбамида стала приближаться к себестоимости азота селитры. Чтобы снизить себестоимость азота карбамида, необходимо уменьшить расход пара и электроэнергии, что в общем составляет 13—14 % всех затрат. Высокий расход пара обусловлен тем, что во всех действующих производствах не решены вопросы рационального использования реакционной теплоты. В настоящее время осуществляются разработки по рекуперации реакционной теплоты для обеспечения собственного производства.

4. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАРБАМИДА

Современная технологическая схема производства карбамида состоит из сложного комплекса различных непрерывных процессов, жестко связанных между собой вследствие взаимозависимости материальных и энергетических потоков. Отсюда следует, что режим каждой стадии производства должен строго соответствовать условиям оптимального режима процесса в целом. Так, соблюдение оптимальных условий одного процесса синтеза без требуемого регулирования других стадий может привести к нарушению работы всей системы.

Для ведения синтеза карбамида в оптимальных условиях требуются постоянный контроль и автоматическое регулирование процесса. Применяемые для контроля, измерения и регулирования приборы размещаются на щитах в отделениях цеха, на щите в центральном пункте управления (ЦПУ) и на рабочих местах. На щитах в отделениях цеха размещаются манометры, панели дистанционного управления

регулирующими клапанами и регистрирующие приборы, а также вспомогательное оборудование, с помощью которого аппаратчик может дистанционно управлять технологическим режимом. На центральный щит выносятся все регистрирующие и регулирующие приборы.

В отделении приема и компримирования жидкого аммиака предусмотрено автоматическое регулирование уровня жидкости в буферной емкости аммиака, подаваемого со склада при помощи поплавкового регулятора типа РУКЦ.

Нормальный режим процесса синтеза карбамида определяется постоянством температуры аммиака на входе в колонну синтеза и давления в колонне, а также постоянством заданного соотношения аммиака и оксида углерода (IV). Температура аммиака регулируется изменением количества пара, подаваемого в подогреватель жидкого аммиака, по температуре газа после подогревателя (импульс от термопары через потенциометр ЭПД подается клапану, регулирующему подачу пара). Давление в колонне синтеза регулируется манометром и прибором, воздействующим на регулирующий клапан, который установлен на выходе плавка карбамида из колонны. Плав, выходящий из колонны синтеза, автоматически дросселируется от 20 до 1,6 МПа.

Постоянная подача оксида углерода (IV) в колонну синтеза осуществляется путем автоматического регулирования производительности углекислотных компрессоров.

Оптимальный режим первой ступени дистилляции поддерживается регуляторами температуры, давления и уровней растворов. Температура регулируется с помощью термопары (установлена после подогревателя), потенциометра и регулирующего клапана на трубопроводе подачи пара в подогреватель.

Постоянное давление в узле дистилляции первой ступени поддерживается с помощью регулирующего клапана, установленного на газовой линии, которая соединяет конденсатор аммиака с отделением абсорбции. Этот клапан воспринимает импульс от вторичного регулирующего прибора, связанного с манометром.

Промывная колонна, которая служит для отделения аммиака от оксида углерода (IV), снабжена регуляторами температуры и уровня. Регулирующий клапан установлен на линии аммиака, подаваемого на орошение в среднюю часть колонны. Регулятор уровня состоит из пневматического датчика, вторичного прибора и гидромукфы, установленной на насосе для перекачивания растворов углеаммонийных солей.

Температурный режим в конденсаторах аммиака регулируется путем изменения подачи охлаждающей воды с помощью автоматических регуляторов температуры.

В узле дистилляции второй ступени поддерживаются постоянные давление, температура и уровень жидкости в абсорбере. Постоянное давление поддерживается путем сброса газа из аппарата постоянного напора в абсорбер; температуру регулируют изменением подачи пара в подогреватель.

Для безаварийной работы цеха синтеза карбамида предусмотрены блокировки, обеспечивающие автоматическую остановку основного оборудования цеха при нарушениях технологического режима.

При понижении уровня в резервуаре жидкого аммиака, снижении давления оксида углерода (IV) на входе в цех автоматически останавливаются углекислотные компрессоры, аммиачные насосы и кислорододувки. В случае повышения давления в колонне синтеза автоматически отключаются углекислотный компрессор, аммиачные насосы и насосы для перекачивания растворов углеаммонийных солей.

Цеховая и центральная лаборатории осуществляют обычный аналитический контроль производства, систематическую проверку показателей технологического режима, анализа сырья, полупродуктов и готовой продукции на соответствие ГОСТу и техническим условиям.

5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Для обеспечения безопасности обслуживающего персонала все горячие поверхности труб и аппаратов снабжаются теплоизоляцией. Управление процессом и его регулирование производятся со щитов, размещаемых в специальных помещениях. Аппаратура и коммуникации тщательно герметизируются. В местах наибольшего выделения газов и пыли работает приточно-вытяжная вентиляция с отсосами и подачей свежего воздуха в зоны рабочих мест. Коммуникации для жидкого аммиака и оксида углерода (IV) прокладываются с минимальным количеством фланцевых соединений.

Необходима также практически полная очистка отходящих газов (от аммиака и пыли карбамида) и очистка сточных вод для предотвращения загрязнения водоемов.

Применяемый в производстве карбамида аммиак — бесцветный газ с острым запахом (предельно допустимая концентрация в воздухе помещений 20 мг/м³). При вдыхании аммиак раздражает верхние дыхательные пути, попадание жидкого аммиака на кожу вызывает сильные ожоги. В больших концентрациях аммиак возбуждает нервную систему и вызывает судороги, а его длительное воздействие может привести к смертельному исходу. При отравлении аммиаком пострадавшего следует вынести на свежий воздух и, если нужно, делать искусственное дыхание.

В обязанности обслуживающего персонала входит знание правил техники безопасности и пожарной безопасности, а также порядка проведения работ внутри аппаратов и колодцев. Необходимо строго соблюдать правила подготовки оборудования к ремонту и приемки его после ремонта.

Глава XII. ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ (АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ)

1. СВОЙСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

Нитрат аммония (техническое название *аммиачная селитра*) — основное азотное удобрение, в котором массовая доля азота в аммонийной и нитратной формах составляет 35 %. На почву оказывает подкис-

ляющее действие. Применяется также для получения взрывчатых веществ (аммонитов).

Формула нитрата аммония — NH_4NO_3 , относительная молекулярная масса 80,043. Это белое кристаллическое вещество с плотностью 1725 кг/м³, удельной теплоемкостью (при $T = 253 - 301$ К) 1766,8 Дж/(кг × К), температурой плавления 442,6 К, теплотой плавления 67 830 Дж/кг и теплотой образования из простых веществ (при 291 К и 0,1 МПа) 365,1 кДж/моль.

Нитрат аммония очень хорошо растворяется в воде (рис. XII.1). Растворение его протекает с поглощением большого количества теплоты, поэтому с повышением температуры растворимость NH_4NO_3 значительно возрастает. При растворении нитрата аммония в равном по объему количестве воды температура раствора снижается примерно на 25 К. Кроме воды, нитрат аммония хорошо растворяется в жидком аммиаке.

Нитрат аммония существует в пяти кристаллических модификациях (I—V), имеющих различную структуру и плотность кристаллов. Переход одной модификации в другую сопровождается выделением или поглощением теплоты (рис. XII.1) и скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости, энтропии и др.

Кристаллы ромбической формы, устойчивые при температурах от 256,1 до 305,27 К, не слеживаются и являются лучшей формой нитрата аммония при использовании его в качестве удобрения. Нитрат аммония отличается высокой гигроскопичностью. Он поглощает влагу из воздуха, когда давление водяных паров в нем при данной температуре выше давления паров над насыщенным раствором соли. Гигроскопические точки нитрата аммония, т. е. относительная влажность воздуха, при которой соль не теряет воду и не поглощает ее из воздуха, имеют следующие значения:

Гигроскопическая точка, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4
Температура, К	283	288	293	298	303	313	323

Добавление в плав нитрата аммония растворимых неорганических солей (например, сульфата аммония) уменьшает его гигроскопичность и скорость поглощения влаги из воздуха. Эффективным средством предотвращения увлажнения нитрата аммония является его герметичная упаковка.

Нитрат аммония сильно слеживается и теряет сыпучесть при хранении, а в определенных условиях даже превращается в монолитную массу, с трудом поддающуюся измельчению. Это затрудняет его применение. Слеживаемость нитрата аммония обусловлена высокой растворимостью в воде и значительным температурным коэффициентом растворимости соли, гигроскопичностью, полиморфными превращениями,

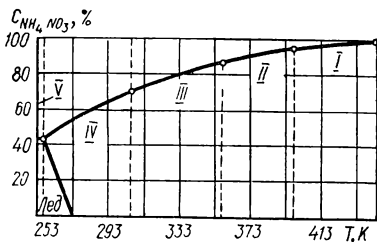


Рис. XII.1. Растворимость NH_4NO_3 в воде. Модификация кристаллов (системы):

I — кубическая; II — тригональная (α-ромбическая); III — моноклинная (β-ромбическая); IV — ромбическая; V — тетрагональная.

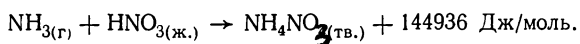
повышенным содержанием влаги в продукте, неоднородностью и механической непрочностью частичек и другими факторами.

Чтобы предупредить слеживаемость нитрата аммония, следует гранулировать продукт, охлаждать гранулы перед упаковкой ниже температуры полиморфного превращения модификация IV $\rightleftharpoons$ модификация III, т. е. ниже 305,27 К, использовать герметичную упаковку (например, полиэтиленовые мешки), применять кондиционирующие добавки, вводимые в раствор нитрата аммония до его кристаллизации и понижающие его растворимость (продукты азотно-кислотного разложения доломита или фосфатов). Нитрат аммония относится к числу слабых взрывчатых веществ, что следует учитывать при обеспечении безопасности работы в условиях крупнотоннажного производства.

Основными стадиями производства гранулированного нитрата аммония являются: нейтрализация азотной кислоты аммиаком, выпаривание растворов нитрата аммония, гранулирование плава нитрата аммония, охлаждение и обработка гранул, очистка газовых выбросов и сточных вод, упаковка готового продукта.

2. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

Получение нитрата аммония основано на реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком



Тепловым эффектом реакции соответствует температуре 291 К.

В качестве сырья используют азотную кислоту с концентрацией HNO_3 от 47 до 60 % и аммиак или газы, содержащие аммиак. Реакция протекает необратимо с высокой скоростью и значительным тепловым эффектом. При составлении теплового баланса процесса нейтрализации следует учитывать теплоту разбавления чистой HNO_3 и теплоту растворения твердого NH_4NO_3 . На рис. XII.2 показана зависимость концентрации раствора NH_4NO_3 , образующегося в нейтрализаторе с использованием теплоты реакции, от концентрации применяемой азотной кислоты и температуры исходных компонентов (потери теплоты 3 %).

Как следует из рис. XII.2, можно создать условия для образования в нейтрализаторе высококонцентрированного раствора и даже плава нитрата аммония. Однако образование плава приводит к частичному разложению азотной кислоты и нитрата аммония, к уносу его с соковым паром в виде трудноуловимого аэрозоля, а также обуславливает необходимость применения более дорогостоящих антикоррозионных материалов. В современных отечественных высокопроизводительных агрегатах производства нитрата аммония под давлением, близким к атмосферному, в нейтрализаторе получают раствор с концентрацией NH_4NO_3 92—93 % при температуре 428—438 К, который затем доупаривают. Преимуществом нейтрализации под атмосферным давлением является простота схемы, возможность использования газообразного аммиака и двукратного использования теплоты реакции нейтрализации.

Менее экономичный процесс нейтрализации под вакуумом ограни-

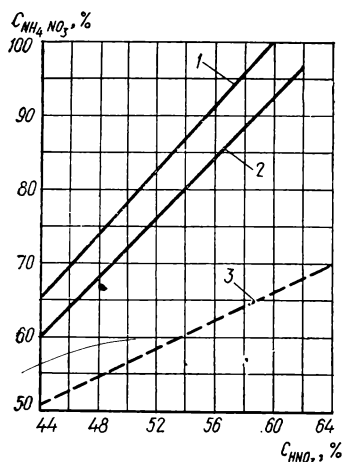


Рис. XII.2. Зависимость концентрации растворов NH_4NO_3 от концентрации азотной кислоты. Температуры компонентов:
1 — 343 К; 2 — 293 К; 3 — без использования теплоты реакции.

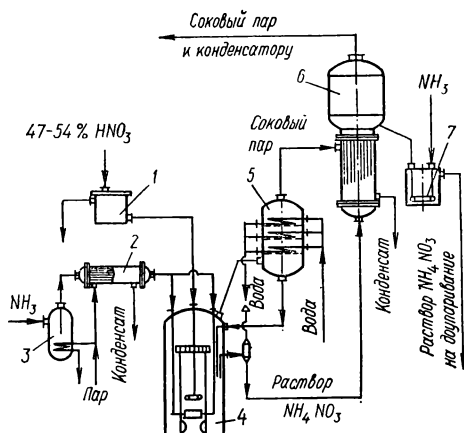


Рис. XII.3. Схема нейтрализации азотной кислоты под атмосферным давлением.

и продувочные газы производства аммиака или газы дистилляции производства карбамида.

Осуществление процесса нейтрализации под повышенным давлением приводит к уменьшению размеров оборудования и получению сокового пара с более высокими параметрами. Однако в этом случае возникает необходимость в применении жидкого аммиака, повышении температуры в зоне реакции и усложнении технологической схемы.

В нашей стране наиболее распространены установки, в которых процесс нейтрализации осуществляется под давлением, близким к атмосферному (рис. XII.3).

Аммиак под давлением 0,2—0,3 МПа проходит сепаратор 3, подогреватель и поступает в нейтрализатор барботажного типа с использованием теплоты нейтрализации (ИТН) 4. Сюда же из напорного бака 1 подается раствор азотной кислоты с концентрацией HNO_3 47—54 %. Соотношение азотной кислоты и аммиака регулируется автоматически в зависимости от pH раствора на выходе из ИТН. В образовавшемся в аппарате ИТН растворе нитрата аммония концентрация NH_4NO_3 составляет 62—65 % при использовании 47—49 %-го раствора азотной кислоты и 72—80 % при использовании 54 %-го раствора азотной кислоты (без предварительного подогревания реагентов). Температура при этом в аппарате ИТН составляет 393—403 К. В выходящем из ИТН растворе поддерживается небольшой избыток азотной кислоты (массовая концентрация HNO_3 до 2—3 г/л).

Аппарат ИТН представляет собой цилиндрический сосуд, внутри которого помещен второй цилиндр меньшего диаметра. Пространство во внутреннем цилиндре составляет нейтрализационную камеру аппарата; кольцевое пространство между внешними стенками аппарата

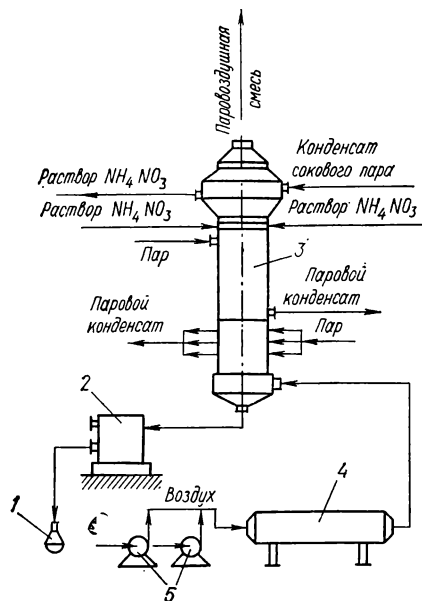


Рис. XII.4. Схема установки комбинированного выпарного аппарата.

доупаривается до концентрации NH_4NO_3 в растворе 82—86 %. После выпарного аппарата первой ступени раствор обрабатывают аммиаком в донейтрализаторе 7. Соковый пар очищается от брызг нитрата аммония, аммиака или паров азотной кислоты в промывателе 5 — цилиндрическом аппарате, снабженном тремя ситчатыми тарелками, на которых уложены охлаждаемые змеевики. Соковый пар промывается, барботируя через слой конденсата, образовавшегося на тарелках.

Обеспечение остаточного содержания влаги в готовом нитрате аммония ниже 0,3 % является неременным условием высокого качества продукта. Поэтому большое внимание уделяется организации процесса упаривания раствора нитрата аммония в выпарных аппаратах последней ступени. До недавнего времени этот процесс осуществлялся в вертикальных и горизонтальных трубчатых выпарных аппаратах, которые не обеспечивали высокой степени упаривания растворов до концентрации 99,3—99,5 % NH_4NO_3 . Поэтому сотрудниками ГИАП в последние годы разработан принципиально новый процесс упаривания раствора нитрата аммония, который осуществляется в комбинированном аппарате, состоящем из трех частей: очистной, трубчатой и концентрационной (рис. XII.4). Раствор нитрата аммония с концентрацией NH_4NO_3 не ниже 87 % поступает в выпарной аппарат 3 в трубчатую часть. Стекая по стенкам обогреваемых трубок, раствор упаривается и попадает в нижнюю концентрационную часть выпарного аппарата, где на ситчатых провальных обогреваемых тарелках концентрация NH_4NO_3 в нем доводится до 99,7—99,8 %. Сюда же, в нижнюю часть аппарата, вентиляторами 5 подается подогретый паром в подогревателе 4 до температуры 458 К атмосферный воздух. Воз-

и внутренним цилиндром является испарительной частью нейтрализатора. Аппарат выполняется из нержавеющей стали марки 1X18H9T. Азотная кислота и аммиак поступают во внутренний цилиндр аппарата ИТН противотоком по трубопроводам через специальные устройства, с помощью которых достигается тонкое распыление обоих реагентов для создания большой поверхности их соприкосновения. Раствор нитрата аммония, образовавшийся при взаимодействии аммиака и азотной кислоты, переливается через верхний край внутреннего цилиндра в испарительную часть аппарата, в которой частично упаривается за счет теплоты нейтрализации. Производительность аппарата ИТН составляет 600—750 т/сут NH_4NO_3 . Из ИТН раствор нитрата аммония поступает в вакуумный выпарной аппарат 6, где соковым паром из ИТН

дух, барботируя через слой раствора на ситчатых тарелках и проходя вверх по трубкам навстречу стекающему раствору, отводит влагу, а затем очищается на тарелках переточного типа в очистной части выпарного аппарата и выбрасывается в атмосферу. Верхняя тарелка очистной части аппарата орошается конденсатом сокового пара, а с нижней вытекает раствор с содержанием 20 % NH_4NO_3 . Температурный режим работы концентрационной части выпарного аппарата имеет интервал, нижний предел которого составляет 436—443 К и ограничен температурой кристаллизации плава нитрата аммония, а верхний — 453—463 К, определяемый условиями безопасной работы. Концентрированный плав нитрата аммония стекает из аппарата в буферный бак 2, а оттуда поступает в разбрызгиватель 1 грануляционной башни.

Нитрат аммония гранулируют в основном в грануляционных башнях. Плав нитрата аммония с содержанием NH_4NO_3 в нем 99,5—99,8 % и температурой 448—453 К из выпарного аппарата поступает в буферный бак, фильтруется в фильтрах от механических загрязнений и попадает в грануляторы, установленные в верхней части грануляционной башни и разбрызгивающие плав в виде струй, распадающихся на отдельные капли. Во время полета, встречаясь с движущимся вверх охлаждающим воздухом, капли кристаллизуются и охлаждаются до температуры 363—398 К. Охлаждающий воздух отсасывается из башни вентиляторами. Конструкции и режиму работы грануляторов уделяется большое внимание, поскольку степень их совершенства в значительной мере определяет эффективность использования объема грануляционной башни.

Испытывается способ гранулирования нитрата аммония в аппарате с кипящим слоем, сущность которого заключается в следующем: раствор, упаренный до содержания NH_4NO_3 в нем 80—86 %, с помощью форсунок распыляют в псевдооживленный слой твердых частичек нитрата аммония. Охлаждающим агентом является горячий воздух. Происходит испарение влаги из диспергированной жидкости и образование твердых мелких частичек, которые периодически попадают в зону факела, увлажняются и снова подсыхают за счет теплоты горячего воздуха, и таким образом их размеры увеличиваются. Аппарат работает непрерывно. Преимущество описанного способа заключается в совмещении стадий глубокого упаривания раствора, грануляции и сушки в одном аппарате.

Температура гранул нитрата аммония на выходе из грануляционной башни зависит от технологических условий осуществления процесса грануляции. Она колеблется от 353 до 423 К, что значительно превышает температуру, необходимую для получения качественного продукта (313—323 К). В связи с этим возникает необходимость дополнительного охлаждения гранул. Процесс охлаждения осуществляют в аппаратах с кипящим слоем (КС), которые отличаются простой конструкции, небольшим гидравлическим сопротивлением, малыми удельными энергозатратами. Применяют встроенные в башню и выносные аппараты кипящего слоя. Высота кипящего слоя составляет 50—200 мм, причем продукт движется горизонтально, а охлаждающий воздух — вертикально. В процессах гранулирования и охлаждения

в потоках воздуха гранулы слегка подсушиваются — их влажность на 0,1—0,15 % меньше влажности поступающего в башню плава.

Для предотвращения слеживаемости нитрата аммония поверхность его гранул на стадии кондиционирования обрабатывают различными поверхностно-активными веществами (ПАВ), доля которых составляет 0,05 % массы гранул, с последующим их опудриванием тонкоизмельченным порошком неорганических веществ, не растворимых в воде (концентрация 0,4—3,0 %). ПАВ образуют гидрофобную пленку на поверхности гранул и предотвращают быстрое увлажнение их при соприкосновении с воздухом. Опудривание гранул минеральными порошками препятствует непосредственному контакту между основным гигроскопическим веществом гранул — нитратом аммония.

В качестве ПАВ используют алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, соли алифатических и ароматических аминов, соли четырехзамещенных аминов и др. В нашей стране гранулы нитрата аммония обрабатывают 40%-м водным раствором диспергатора НФ (смесь полимерных соединений разной молекулярной массы).

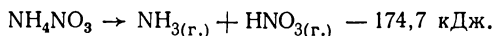
В качестве опудривающих материалов используют диатомит, талькомагнезит, вермикулит, известняк, доломит, мел и др.

Кондиционирование гранул нитрата аммония осуществляется во вращающемся барабане перед отправкой его на склад, причем обрабатывается только товарная фракция продукта.

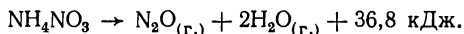
Тарой для упаковки готового продукта нитрата аммония служат открытые и закрытые клапанные бумажные и полиэтиленовые мешки, размеры которых обеспечивают внутренний объем заполнения 50 л. Для перевозок нитрата аммония водным транспортом служат контейнеры многократного использования из прорезиненной ткани вместимостью 1,5—2 т продукта. Открытые мешки после затаривания зашиваются (у полиэтиленовых — заваривается кромка), в закрытых мешках клапан герметично закрывается под давлением загруженного продукта.

Гранулированный нитрат аммония, охлажденный до температуры ниже 323 К, подается в бункер, откуда поступает на линии затаривания. При упаковке в закрытые мешки нитрат аммония из бункеров поступает в упаковочные полуавтоматы, обеспечивающие автоматическое отвешивание порции 45—50 кг и заполнение мешка. Применение таких полуавтоматов увеличивает производительность труда в два раза против затаривания продукта в открытые мешки.

Нитрат аммония при нагревании свыше 423 К начинает медленно разлагаться по уравнению реакции



При температуре 473—543 К разложение протекает более интенсивно по уравнению реакции



При температуре свыше 573 К нитрат аммония может разлагаться со взрывом. В этом случае уравнение реакции имеет вид

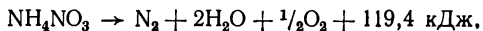


Таблица 75. Физико-химические показатели нитрата аммония марок А и Б

Показатель	Нитрат аммония	
	марки А	марки Б
Внешний вид	Гранулированный продукт без посторонних примесей	
Содержание азота в сухом продукте в пересчете на NH_4NO_3 , %, не менее	98	Не нормируется
Содержание влаги по методу сушки, %, не более	0,3	0,3
Содержание добавок в пересчете на сухое вещество, %		
нитратов кальция и магния в пересчете на CaO	0,2—0,5	0,2—0,5
фосфатов в пересчете на P_2O_5 (или сульфат аммония в сочетании с диспергатором НФ)	0,5—1,2 (0,3—0,7)	0,5—1,2 (0,3—0,7)
Рассыпчатость, %, не менее	100	100
Содержание гранул от 1 до 4 мм, %, не менее	Не нормируется	93
Механическая прочность гранул на раздавливание, г на гранулу, не менее	400	300

Нитрат аммония особенно взрывоопасен при ударах и трении, при наличии некоторых порошкообразных веществ (древесной муки, органических материалов с добавками нитропродуктов, алюминиевого порошка). На этом свойстве основано использование нитрата аммония для получения взрывчатых веществ — аммонитов и аммоналов.

Взрывы чистого нитрата аммония могут быть вызваны термическим разложением соли в замкнутом пространстве. При этом газообразные продукты разложения ускоряют этот процесс, что и приводит к взрыву. Взрывоопасность NH_4NO_3 увеличивается при наличии минеральных кислот и восстановителей и уменьшается при увеличении влажности (при влажности более 3 % нитрат аммония не взрывоопасен). Некоторые вещества предотвращают самопроизвольное разложение NH_4NO_3 . Такие вещества (например карбамид, карбонаты кальция и магния) называют стабилизаторами. Они связывают образующуюся при разложении азотную кислоту или выделяют аммиак, нейтрализующий эту кислоту.

Взрывоопасность нитрата аммония обуславливает необходимость строгого соблюдения правил техники безопасности при работе с ним и хранении.

Товарный нитрат аммония хранят в одноэтажных огнестойких складах из расчета до 20 000 т насыпью или 2500 т в мешках в каждом помещении. Помещения складов должны быть сухими, оборудованными вентиляцией и воздушным отоплением. Полы настилают из кислотоупорных материалов. Масса штабелей из мешков с нитратом аммония не должна превышать 700 т, а расстояние между штабелями должно быть не менее 3 м. В процессе хранения насыпью соблюдают меры, исключающие возможность загрязнения нитрата аммония различными предметами, смазывающими и обтирочными материалами

и др. Предусматривают контроль за температурой не только поступающего нитрата аммония (ниже 328 К), но и внутри бурта, а также соответствующую сигнализацию. Нитрат аммония не должен находиться в контакте с веществами, дающими щелочную или кислую реакцию (цемент, известь, цианамид кальция, суперфосфат, кислоты и др.). Заводской склад для хранения нитрата аммония должен находиться от жилых строений на расстоянии, определяемом по формуле

$$E = \frac{11 \sqrt[3]{B}}{2},$$

где E — расстояние от склада до жилых строений, м; B — количество хранимого нитрата аммония, кг.

Основное количество производимого нитрата аммония используют в качестве азотного удобрения и лишь небольшая часть его идет на технические нужды. В соответствии с ГОСТом в СССР производят нитрат аммония двух марок: А и Б (табл. 75).

Для технических нужд обычно используют нитрат аммония марки А. Изготовитель гарантирует соответствие нитрата аммония требованиям ГОСТа в течение шести месяцев со дня его изготовления (при соблюдении потребителем соответствующих условий хранения).

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ

В современной химической технологии преобладает тенденция к созданию агрегатов большой единичной мощности, которые дают возможность существенно снизить капитальные затраты, повысить производительность труда основных рабочих, снизить себестоимость и повысить качество продукта.

ГИАП в последние годы проведена большая работа по созданию отечественных мощных агрегатов производства аммиачной селитры. Одним из таких агрегатов является система получения нитрата аммония АС-72 производительностью 1400 т NH_4NO_3 в сутки. Процесс получения нитрата аммония включает в себя вышеописанные стадии и осуществляется по схеме, представленной на рис. XII.5. Раствор азотной кислоты с концентрацией HNO_3 58—60 %, концентрацией N_2O_4 не более 0,05—0,1 % и массовой концентрацией хлоридов не более 30 мг/л подогревается в подогревателе 1 до температуры 343—353 К, смешивается с кондиционирующими добавками (раствор фосфорной кислоты с концентрацией $\text{H}_3\text{PO}_4 \geq 73$ %, раствор серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 92,5 %) и направляется в аппарат 3 (ИТН-72). Аммиак, соответствующий требованиям ГОСТа, подогревается в подогревателе 2 до температуры 393—403 К и также направляется в нейтритализатор 3. В аппарате ИТН-72 под давлением, близким к атмосферному, при температуре 428—438 К происходит нейтрализация азотной кислоты аммиаком с использованием теплоты нейтрализации. Образовавшийся здесь раствор нитрата аммония с концентрацией NH_4NO_3 89—91 % и массовой концентрацией HNO_3 2—5 г/л подвергается донейтрализации в аппарате 5 подаваемым аммиаком (массовая концентрация NH_3 в растворе должна составлять до 0,1 г/л свобод-

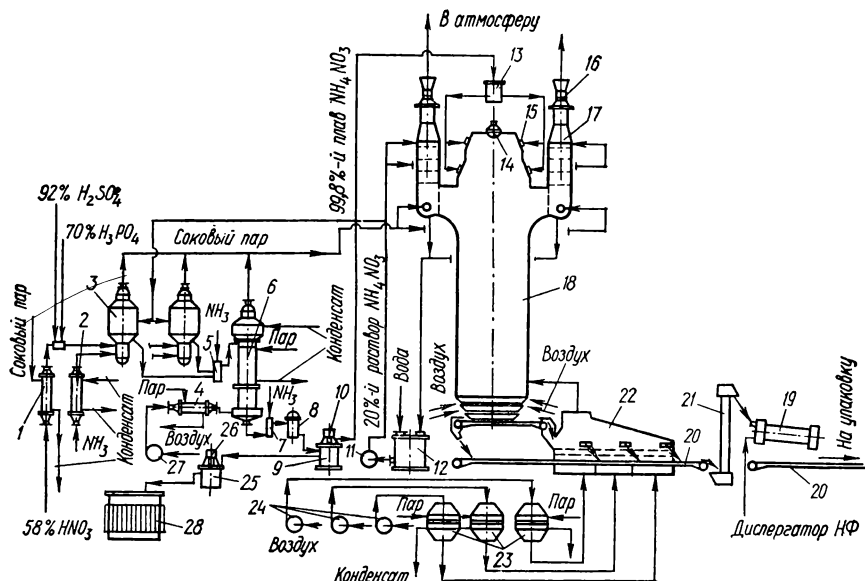


Рис. XII.5. Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72.

ного аммиака) и направляется в комбинированный выпарной аппарат 6, в нижнюю часть которого при помощи воздухоподогревателя 4 подается подогретый в подогревателе 4 воздух. Соковый пар поступает на очистку в промывную зону аппарата ИТН-72, конструкция которой позволяет производить промывку сокового пара конденсатом сокового пара (раствором с содержанием NH_4NO_3 20—25 %) или раствором азотной кислоты. После аппарата ИТН-72 соковый пар с массовой концентрацией NH_4NO_3 1—3 г/л и HNO_3 менее 1 г/л проходит более глубокую очистку в промывном скруббере 17. Концентрация нитрата аммония в растворе донейтрализатора доводится в вертикальном комбинированном выпарном аппарате 6 вначале в обогреваемой кожухотрубной теплообменной его зоне (до 99 %), а затем в тарельчатой массообменной (до 99,7—99,8 %) благодаря контакту раствора с сухим горячим (453—463 К) воздухом, подаваемым противотоком. Упаривание растворов осуществляется в одну ступень под давлением, близким к атмосферному. Выпарной аппарат 6 снабжен промывателем воздуха, позволяющим снизить массовую концентрацию в нем нитрата аммония до 2—3 г/м³ и аммиака до 0,5—1 г/м³. Более глубокая очистка воздуха после выпарного аппарата осуществляется в промывном скруббере 17. Высококонцентрированный плав нитрата аммония (концентрация NH_4NO_3 99,7—99,8 %) после выпарного аппарата 6 с температурой не свыше 458 К проходит донейтрализацию в гидрозатворе 7 и через фильтры 8 поступает в бак 9, откуда погружным насосом 10 перекачивается вверх грануляционной башни 18 в напорный бак 13. Из бака 9 при необходимости часть плава направляется в дренажный сборник плава 25, а оттуда при помощи насоса 26 — в буферную емкость 28. Из напорного бака 13 плав поступает в три леечных акустических

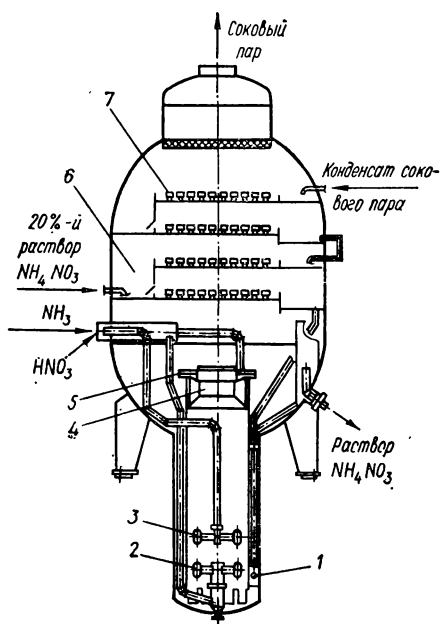


Рис. XII.6. Аппарат ИТН-72.

виброгранулятора 14 и двадцать монодисперсных виброгрануляторов 15, установленных в верхней части прямоугольной (8 × 11 м) грануляционной башни 18. Высота полета гранул (50—55 м) обеспечивает кристаллизацию и остывание до 363—383 К гранул диаметром 2—3 мм. Температура ниже 383 К препятствует нарастанию на коническом днище слоя слипшихся гранул. Воздух поступает в башню через специальные зазоры в конической ее части и проходит через башню снизу вверх со скоростью 1,2—1,8 м/с, а затем через промывные, орошаемые 20%-м раствором NH_4NO_3 , подаваемым из сборника 12 насосом 11, скрубберы 17 благодаря работе шести отсасывающих вентиляторов 16. Гранулированный нитрат аммония из грануляционной башни конвейером 20 подают в выносной аппарат кипящего слоя (КС) 22, состоящий из трех секций. Независимый подвод воздуха при помощи вентиляторов 24 и регулирование его температуры с помощью подогревателей 23 в каждой секции обеспечивает равномерное постепенное охлаждение гранул до температуры 313—320 К. Скорость воздуха в свободном сечении аппарата КС составляет 1,8—2,2 м/с. Охлажденные гранулы нитрата аммония конвейером 20, а затем элеватором 21 подают во вращающийся барабан для опрыскивания гранул 19. Обработку гранул производят диспергатором НФ, концентрацию которого

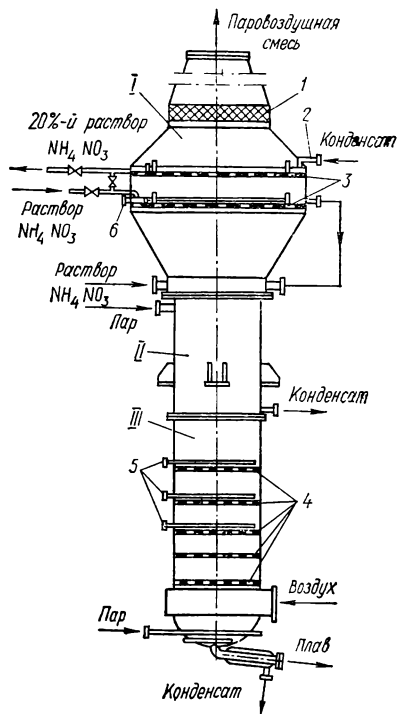


Рис. XII.7. Комбинированный выпарной аппарат:

1 — очистная часть; II — трубчатая часть; III — концентрационная часть; 1 — сетчатый отбойник; 2 — штуцер для ввода конденсата; 3 — очистные переточные тарелки; 4 — провальные барботажные тарелки; 5, 6 — змеевики.

го в продукте регулируют в пределах 0,05—0,07 %. Обработанные диспергатором НФ гранулы нитрата аммония подают на упаковку.

В системе АС-72 установлено два аппарата ИТН-72 (рис. XII.6) производительностью по готовому продукту 30 т/ч каждый. Аппарат вертикальный цилиндрический, состоящий из реакционной и сепарационной частей, изготовляют из сталей марок 03Х18Н11, 12Х18Н10Т и титана. Размеры аппарата: общая высота 10 м, диаметр реакционной части 1,6 м, диаметр сепарационной части 3,8 м. В реакционной части аппарата расположен реакционный стакан 1 высотой 4,3 м с отверстиями в нижней части. В реакционном стакане помещен барботер аммиака 2 с 6650 отверстиями диаметром 3 мм и барботер азотной кислоты 3 с 2150 отверстиями диаметром 1,5 мм. Расстояние между барботерами 600 мм. Верхняя часть реакционного стакана заканчивается диффузором 4. Вывод парожидкостной смеси производится через завихритель 5 с высотой щели 70 мм, погруженный на 200 мм в раствор. Благодаря отверстиям в нижней части реакционного стакана и подъемной силе, которая создается в реакционной части за счет парообразования, осуществляется циркуляция раствора.

Верхняя часть аппарата диаметром 3,8 м представляет собой промыватель 6 с колпачковыми тарелками 7, имеющими 180 колпачков диаметром 150 мм. Скорость пара в сечении промывателя не выше 0,6 м/с. На нижних тарелках соковый пар отмывается от аммиака при барботировании через слой азотной кислоты и 20—25 %-го раствора нитрата аммония, на верхних тарелках соковый пар отмывается от NH_4NO_3 и паров HNO_3 при его контакте с конденсатом сокового пара. Аппарат работает под избыточным давлением 0,02 МПа при температуре в реакционной части около 453 К.

Комбинированный выпарной аппарат (рис. XII.7) предназначен для упаривания 88—92 %-х растворов NH_4NO_3 до плава с концентрацией NH_4NO_3 99,8 %. Он состоит из трех цилиндрических частей, изготовленных из стали марки 08Х22Н6Т. В агрегате АС-72 установлен один такой аппарат. Высота верхней очистной части 3,5 м, диаметр — 3,8 м. Очистная часть аппарата содержит две ситчатые тарелки и предназначена для частичной очистки паровоздушной смеси, покидающей выпарной аппарат, а также при необходимости для предварительного упаривания растворов нитрата аммония.

Высота средней трубчатой части аппарата 6,4 м, диаметр — 2,8 м. По внутренним стенкам трубок аппарата стекает раствор нитрата аммония, а навстречу ему движется горячий воздух. Кроме того, подвод теплоты осуществляется через стенки трубок путем подачи греющего пара в межтрубное пространство средней части аппарата. Подаваемый пар применяется для повышения концентрации NH_4NO_3 в растворе от 89 до 99 % упариванием.

Высота нижней концентрационной части составляет 6 м, диаметр — 2,8 м. Концентрационная часть аппарата снабжена пятью ситчатыми тарелками провального типа, обогреваемыми глухим паром. Она предназначена для доведения содержания NH_4NO_3 в плаве нитрата аммония до 99,8 % путем контакта его в барботажном слое на ситчатых тарелках с горячим сухим воздухом, поступающим в аппарат противотоком.

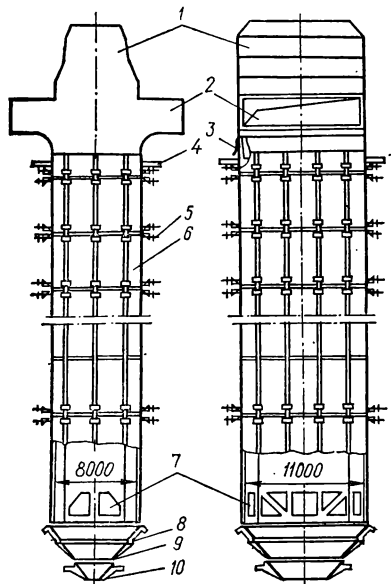


Рис. XII.8. Корпус грануляционной башни АС-72.

Грануляционная башня (рис. XII.8) состоит из трех частей: верхней (потолка) 1, где находится воздухопровод к промывному скрубберу 2, корпуса 6, сочлененного с верхней частью фартуком 3, и нижнего конуса 8. Башня прямоугольная, с размерами в плане 8×11 м, высотой 63,5 м (на уровне леечных грануляторов). Потолок выполнен из стали марки 08Х22Н6Т. Целнометаллический корпус 6, выполненный из стали марки 08Х17Т (толщина листа 2 мм), — вертикальный короб прямоугольного сечения, стабилизированный растяжками 5, высотой 52,8 м, подвешенный на опорных лапах 4 на отметке 50,2 м.

Всю нагрузку воспринимает несущая башню металлоконструкция из углеродистой стали. На отметке 12,5 м в корпусе имеется 16 окон 7 для ввода воздуха из аппарата охлаждения нитрата аммония в кипящем слое.

Элементы конуса 8 выполнены из углеродистой стали с покрытием из термостойкой резины 9. Конус предназначен для направления падающих гранул на конвейер, крепится к несущей башне металлоконструкции и заканчивается внизу выгрузочной щелью 10.

Описанная конструкция грануляционной башни имеет ряд преимуществ перед башнями из монолитного железобетона, футерованными кислотоупорным кирпичом.

Производство нитрата аммония безупарочным способом заключается в следующем. Предварительно подогретый аммиак и 58%-й раствор азотной кислоты поступают в реактор, где за счет реакции нейтрализации развивается температура до 503 К. Образовавшийся плав нитрата аммония затем продувают воздухом, причем концен-

Таблица 76. Расходные коэффициенты на 1 т продукта

Показатель	Типовая схема (47—49 % HNO_3)	Аппарат АС-72 (58—60 % HNO_3)
Газообразный аммиак («ч.»), кг	214	214
Азотная кислота («ч.»), кг	786	786
Серная кислота («ч.»), кг	3	0,75
Фосфорная кислота («ч.»), кг	—	4,6
Диспергатор НФ («ч.»), кг	—	0,44
Пар насыщенный, т	0,375	0,215
Вода обратная, м^3	35	0,2
Электроэнергия, кВт·ч	30,5	25,1

Таблица 77. Расчетная себестоимость 1 т нитрата аммония

Составляющие себестоимости:	Типовая схема		Агрегат АС-72	
	Себестоимость, руб.	Доля в общей себестоимости, %	Себестоимость, руб.	Доля в общей себестоимости, %
Сырье (аммиак, азотная кислота)	20,57	66,2	20,57	65,8
Кондиционирующие добавки				
сульфат аммония и НФ	0,17	0,5	—	—
сульфат-фосфат аммония и НФ	—	—	1,63	5,4
Тара (полиэтиленовые мешки)	3,99	12,8	3,99	12,8
Энергозатраты				
Заработная плата, амортизация, цеховые, общезаводские и внепроизводственные расходы	4,22	13,5	3,82	12,2
Полная себестоимость	31,14	100	31,26	100
Полная себестоимость при переводе всех цехов на сульфатно-фосфатную добавку	32,65	—	31,26	—

трация влаги в нем при этом снижается с 2 до 0,2 %. Далее плав при температуре 468—478 К поступает на кристаллизацию. Плав застывает на движущейся со скоростью 0,4 м/с охлаждаемой ленте из нержавеющей стали. С ленточного конвейера куски плава поступают на измельчение, смешение с припудривающим порошком и упаковку.

На получение 1 т нитрата аммония по этому способу расходуется 0,221 т аммиака и 0,82 т чистой азотной кислоты. Преимущества описанного выше способа заключаются в низких капитальных затратах на сооружение установки и значительной производительности реактора по сравнению с ИТН. Однако при безупрочном методе расходные коэффициенты по сырью гораздо выше вследствие термического разложения нитрата аммония и азотной кислоты.

4. ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

Себестоимость нитрата аммония определяется в основном себестоимостью сырья (аммиака и азотной кислоты).

В табл. 76 приведены расходные коэффициенты на 1 т продукта, содержащего 347,9 кг азота, для типовой схемы производства нитрата аммония и агрегата АС-72.

В табл. 77 приведены данные расчета себестоимости 1 т продукта для отечественных схем производства нитрата аммония.

Обслуживающий персонал агрегата АС-72 состоит из 24 человек (без упаковочного отделения и склада). Производительность труда — 19 000 т/год на одного работающего.

- Курс технологии связанного азота* / Под ред. В. И. Атрощенко.— М. : Химия, 1968.— 383 с.
- Методы расчетов по технологии связанного азота* / Под ред. В. И. Атрощенко.— К. : Вища шк. Головное изд-во, 1978.— 312 с.
- Ганз С. Н., Пархоменко В. Д.* Получение связанного азота в плазме.— К. : Вища шк. Головное изд-во, 1976.— 191 с.
- Ганз С. Н.* Синтез аммиака.— К. : Вища шк. Головное изд-во, 1983.— 280 с.
- Позин М. Е.* Технология минеральных солей.— М. : Химия, 1974.— 1566 с.
- Позин М. Е.* Технология минеральных удобрений.— Л. : Химия, 1974.— 375 с.
- Архаров А. М., Марфенина И. В., Микулин Е. И.* Теория и расчет криогенных систем.— М. : Машиностроение, 1978.— 416 с.
- Атрощенко В. И., Каргин С. И.* Технология азотной кислоты.— М. : Химия, 1970.— 496 с.
- Расчеты по технологии неорганических веществ* / Под ред. М. Е. Позина.— Л. : Химия, 1977.— 640 с.
- Очистка технологических газов* / Под ред. Т. А. Семеновой.— М. : Химия, 1977.— 488 с.
- Коуль А. А., Розенфельд Ф. С.* Очистка газа.— М. : Наука, 1968.— 396 с.
- Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода.*— Л. : Химия, 1973.— 245 с.
- Справочник азотчика: В 2-х т.*— М. : Химия, 1967.— Т. 1. 491 с.
- Власенко В. М.* Каталитическая очистка газов.— К. : Техніка, 1973.— 199 с.
- Вакк Э. Г., Семенов В. П.* Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах.— М. : Химия, 1973.— 193 с.
- Прикладная электрохимия* / Под ред. И. П. Федосьева.— Л. : Госхимиздат, 1967.— 600 с.
- Якименко Л. М.* Электрохимические процессы в химической промышленности. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей.— М. : Химия, 1981.— 279 с.
- Якименко Л. М., Мозылевская И. Д., Ткачек З. А.* Электролиз воды.— М. : Химия, 1970.— 263 с.
- Караваев М. М., Мастеров А. П.* Производство метанола.— М. : Химия, 1973.— 160 с.
- Кучерявый В. И., Лебедев В. В.* Синтез и применение карбамида.— Л. : Химия, 1970.— 447 с.
- Мельников Б. П., Кудрявцева И. А.* Производство мочевины.— М. : Химия, 1965.— 167 с.
- Клевке В. А., Поляков Н. Н., Арсеньева Л. З.* Технология азотных удобрений.— Л. : Госхимиздат, 1963.— 392 с.
- Горловский Д. М., Альтишулер Л. Н., Кучерявый В. И.* Технология карбамида.— Л. : Химия, 1981.— 320 с.
- Технология аммиачной селитры* / Под ред. В. М. Олевского.— М. : Химия, 1978.— 311 с.
- Альбом принципиальных схем производств, проектируемых ГИАП.*— М. : ГИАП, 1974.— 41 с.
- Миниович М. А.* Производство аммиачной селитры.— М. : Химия, 1974.— 239 с.

- Абсорберы 136, 137, 146, 254, 293, 298 сл., 302
- Абсорбционно-холодильные установки (АХУ) 128, 132, 134
- Абсорбция 115
 - аммиака 296
 - ацетилен 106, 107
 - оксида углерода (IV) 120 сл., 137, 296
 - оксидов азота 16, 34, 242, 254 сл.
 - сероводорода 100, 120,
- Автоклавы 273 сл., 279, 280
- Агрегаты
 - разделения воздуха 63 сл.
 - АКТ-16-2 65
 - Г-6800 63
 - разделения коксового газа 77 сл.
 - Г-7500 79
 - Линде с регенераторами 89 сл.
 - Эр-Лирид 89
- Адсорберы 66 сл., 88, 90, 133
- Адсорбция
 - ацетилен 62, 107
 - влаги 58 сл.
 - кислорода 224, 225
 - оксида азота (II) 75
 - сероводорода 75
 - соединений серы 116
- Азеотропные смеси 217 сл.
- Азот 8, 30, 41, 57 сл., 204
 - атмосферный 4 сл.
 - газообразный 63, 65, 70
 - «грязный» 67
 - жидкий 11, 32, 62, 65 сл., 76, 171
 - круговорот в природе 5, 6
 - молекулярный 17, 34
 - оксиды 11 сл., 75, 138, 223, 235, 238 сл., 242 сл., 277
 - применение 9, 11 сл.
 - свойства 10 сл.
 - связывание (фиксация) 7 сл., 18 сл., 23 сл., 34 сл.
 - чистый 62 сл.
- Азотирование 12, 41, 43
- Азотистая кислота 8, 11, 237, 243, 268
- Азотистоводородная кислота 10
- Азотистый ангидрид 11, 240
- Азотная кислота 8 сл., 155, 306 сл.
- концентрированная 263 сл.
- получение 13, 16 сл., 28
- применение 223
- производство 222 сл., 263 сл.
- аппаратура 254 сл.
- техника безопасности 262
- установки 252 сл., 267 сл.
- экономика 262
- разбавленная 242 сл.
- свойства 222
- синтез 63
- Азотный ангидрид 11, 234
- Азотобактеры 7
- Азотоводородная смесь 11, 62, 68, 87, 129, 171 сл., 178, 185, 192
 - получение 15
 - производство 74 сл., 91 сл.
- Азотокислородная смесь 32
- Активаторы 123, 161
- Алюминий 165, 206, 272 сл., 279
- Альдегиды 219 сл.
- Амиды 9
- Аминокислоты 8
- Аминоспирты 121, 122
- Аммиак 5, 8 сл., 77, 285 сл., 300 сл.
 - безводный 200
 - водный технический 200, 201
 - газообразный 181 сл., 189, 306
 - жидкий 81, 172 сл., 177 сл., 186 сл., 283, 304
 - контактное окисление 16 сл., 28, 223 сл., 269
 - получение 14, 18 сл.
 - применение 16, 199, 223, 285
 - производство 127 сл.
 - автоматизация 146 сл.
 - аппараты 127 сл.
 - свойства 157 сл., 200, 304
 - синтез см. Синтез аммиака
 - транспортировка, хранение 196, 200, 201
- Аммиачная вода 14, 16, 75, 182, 199 сл., 292, 300
- Аммиачная селитра см. Нитрат аммония
- Аммиачно-воздушная смесь 16, 229 сл., 255
- Аммоналы 311

- Аммониты 305, 311
 Антрацит 16, 36 сл., 92
 Аргон 11, 30, 33, 45, 57 сл., 63, 72 сл., 171 сл., 204
 Ацетилен 18, 36, 38, 41, 44, 58, 63, 82, 94, 138, 232
 получение 104 сл.
 применение 104
- Белки 4, 8
 Бензил 205
 Бензол 79, 81, 82, 87
 Бетон 141, 142
 Биурет 284, 300
 Блоки
 аппаратов воздушного охлаждения 186
 охлаждения коксового газа 79 сл.
 промывки жидким азотом 138
 разделения воздуха 63 сл.
 разделения коксового газа 87 сл.
 теплоиспользующей аппаратуры (БТА) 131, 143
- Богатый газ 75, 82, 88, 90
- Витамины 8
 Вода 37, 58, 79, 81, 138, 205, 221, 225, 269 сл., 289, 292, 300
 диссоциация 148
 дистиллированная 148
 кристаллизационная 205
 оборотная 140, 141, 316
 тяжелая 149
 химически очищенная 140, 141
 электролиз 147 сл.
- Водород 4, 14, 15, 58, 82, 202 сл., 220 сл.
 атомарный 148
 получение 15, 16
 производство 74 сл., 91 сл., 148 сл.
 электролитический 155
- Водяной пар 91, 93, 97, 101, 107, 119, 123, 130, 136, 140, 166, 219
- Воздух
 жидкий 57
 состав 58
 осушка 58 сл.
 очистка 58 сл.
 «петлевой» 70
 разделение 56 сл.
- Вольфрам 160
- Вымораживание 59
- Газгольдеры 140, 155, 183, 254
 Газификация топлива 16, 163, 91 сл., 94
- Газ(ы)
 байпасный 174, 176, 180, 197
 водяной 15, 93
 выхлопные 258, 259, 262
 десорбции 138
 дымовые 130, 131
 инертные 17, 30, 72, 105, 171—173, 193, 202, 204, 291, 300
 коксовый см. Коксовый газ
- конвертированный 96—98, 119, 120, 130, 136, 139, 144, 176, 193
 нитрозные 30, 32 сл., 228 сл., 231, 234, 238, 241 сл., 253 сл., 268 сл., 276 сл.
 пиролиза 106
 попутные нефтедобычи 94
 природный см. Природный газ
 продувочные 130, 171, 182, 277, 307
 ретурные 139
 танковые 130, 182, 198, 307
 технологические 119, 120, 123, 128
 углеводородные 16, 18, 94
 циркуляционный 176, 177
 экспансерный 291
- Гексанол 221
 Гелий 35, 58, 72
 Гербициды 10
 Гидразин 10
 Гидрирование
 кислородсодержащих соединений 126
 оксидов углерода 134, 135, 166
 сернистых примесей 117, 129
 Гидрокарбонат аммония 287, 289
 Гидроксилламин 10, 11, 224
 Глинозем 59
 «Горячая точка» 197
 Графит 205, 206, 220
- Дегидратация 148, 285, 286, 288, 292
 Денитрация 264, 265
 Денитрификация 5
 Десорбция 125, 133 сл.
 Детандеры 45, 51, 52, 54, 55, 63, 77
 Дефлегматор 277—279
 Дефолиант 39
 Диимид 10, 224
 Диметиловый эфир 217 сл., 221
 Диметилтерефталат 201
 Диметилформамид 106
 Диспергатор НФ 310, 314—316
 Диссоциация
 аммиака 157
 воды 148
 карбамата аммония 292
 Дистилляция 221, 263, 292 сл.
 Дициандиамид 39
 Диэтанолламин 121 сл.
 Доломит 306, 310
 Дросселирование 45, 47 сл., 63, 77, 174, 182, 292
- Едкий натр 59, 75, 156
 Едкое кали 148, 151
- Железо 150—152, 160, 206, 232
- Жиры 8
- Закалка газов 27, 29, 105
- Известь 36, 37, 312
 Изобутилен 82
 Изобутиловый спирт 205, 220

- Ингибиторы 123
 Инжекторы 188 сл.
 Инертные примеси 171 сл., 188, 189, 193, 194
 Испарители 133, 136, 140, 172, 176, 178, 181, 187, 264, 265, 292 сл.
 Карбамат аммония 285 сл., 292, 298 сл.
 Карбамид 10, 311
 автоматизация производства 302 сл.
 аппаратура систем синтеза 293 сл.
 выход 288, 290
 получение 62 сл., 283 сл.
 применение 284
 производство 283 сл.
 свойства 283 сл.
 технический 45, 58, 63 сл., 73, 281
 технологический 44, 62 сл.
 Карбен 17
 Карбид кальция 13, 36 сл.
 азотирование 39 сл.
 применение 36
 производство 36 сл.
 свойства 36
 Карбонат аммония 287, 289
 Карбонат кальция 44, 311
 Катализатор(ы) 15, 17 сл., 91, 185
 активность 160 сл., 196, 231 сл., 242
 алюмохромовый 132, 145
 гидрирования 127
 железный 161 сл., 166
 железomagниевый 111
 железосвинцовый 110
 железохромовый 8, 109 сл., 113, 132, 136, 140, 226
 кобальт-молибденовый 100, 117
 кольцевидный 144
 конверсии метана 99 сл.
 конверсии оксида углерода (II) 108 сл.
 марганцевый 223
 никелевый 99 сл., 132, 136, 144
 никель-алюминиевый 134, 179
 никель-молибденовые 117
 палладиево-рутениевый 138
 палладиевый 251
 платиновые 17, 149, 225 сл., 254 сл.
 платинородиевый 228
 производительность 196, 210
 синтеза аммиака 160 сл.
 хромоникелевый 166, 251
 цилиндрический 144
 цинк-медь-алюминиевый 207
 цинк-хромовый 205 сл.
 цинк-хромомедный 109 сл., 113
 Кизельгур 99, 101
 Кислород 4, 8, 11, 13, 15, 17, 57, 58, 82, 98, 229 сл., 259, 297 сл.
 атомарный 27, 148
 газообразный 24, 30, 71
 жидкий 32, 45
 молекулярный 27
 Кокс 16, 36, 92
 Коксовый газ 11, 14 сл.
 очистка 75
 получение 74 сл.
 разделение 77 сл.
 состав 74
 фракции 81 сл.
 Колонны
 абсорбционные 243 сл., 255, 259, 277
 дистилляционные 267
 конденсационные 181, 184, 185, 198
 концентрационные 266
 криптоновые 71, 73
 отбелочные 277, 279
 отдувки 295
 отпарные 267
 продувочные 259
 ректификационные 15, 53, 57, 65 сл.
 Колонны синтеза аммиака 185, 190 сл.
 конструкция 176
 полочные 180
 принцип работы 174 сл.
 производительность 169
 Колонны синтеза
 карбамида 300
 метанола 216 сл.
 Компрессоры 53, 55, 173, 192 сл., 259 сл., 298
 азотоводородные 128, 187
 воздушные 34
 оппозитные 172, 192
 поршневые 135, 192, 296
 природного газа 128
 углекислотные 303, 304
 центробежные 129, 179, 185, 192
 Компримирование 197, 303
 Конверсия 16, 63, 290
 метана 91 сл., 130 сл.
 оксида углерода (II) 91 сл., 107
 природного газа 135 сл.
 Конверторы 97, 98, 111, 128, 132, 136
 Конденсаторы 177, 267, 294 сл.
 Конденсация
 аммиака 179, 181
 водяного пара 136, 138, 179
 метана 83
 метанола 212 сл.
 оксидов азота 270 сл.
 фракционная 76 сл.
 Константа(ы)
 диссоциации воды 148
 равновесия 24, 76, 92 сл., 102 сл., 202 сл.
 скорости
 — абсорбции 272
 — реакции 26, 101 сл., 110 сл.
 Концентрирование
 азотной кислоты 266 сл.
 серной кислоты 264
 этиленовой фракции 85 сл.
 Корунд 143, 144
 Котлы-утилизаторы 128, 132, 140, 143, 173, 175 сл., 216, 255, 259
 Коэффициент(ы)
 летучести 203

полезного действия
 — детандера 51
 — компрессора 54
 — электролизера 152
 распределения 74
 расходные на 1 т NH_3 140
 сжижения воздуха 55
 холодильный 53
 Крекинг метана 138
 Криогенная техника 15, 45, 74 сл.
 Криогенные установки 51 сл., 75
 Криптон 11, 58, 72 сл.
 Ксенон 11, 58, 72 сл.
 Ларсона и Блэка формула 194
 Магнетит 164
 Марганец 160
 Медно-аммиачный раствор 139
 Меламин 284
 Меркаптаны 116
 Метан 29, 82, 87, 89, 171, 172, 204, 232, 251, 259
 Метанаторы 134, 146, 178, 179, 183
 Метанол 18, 107, 285
 применение 201
 производство 201 сл.
 свойства 201, 202
 себестоимость 219, 221 сл.
 синтез 202 сл.
 — катализаторы 205 сл.
 — кинетика 206 сл.
 — побочные реакции 209
 — равновесие реакции 202
 — техника безопасности 221
 сырец 213, 215, 217 сл.
 ректификат 219, 222
 ректификация 217 сл.
 Метилметакрилат 201
 Методы связывания азота
 дуговой 23 сл.
 плазменный 32 сл.
 прямой 29 сл.
 радиационно-химический 31 сл.
 Молекулярные сита 127
 Молибден 160
 Моноэтаноламин 120 сл.
 Мочевина см. Карбамид
 Нафталин 74
 Недорекуперация 55, 56, 85
 Нейтрализаторы 306 сл.
 Неон 11, 58, 72
 Неоногелевая смесь 45, 65, 72
 Никель 150—152
 Нитрат аммония 292, 304 сл.
 взрывоопасность 310 сл.
 гранулированный 306 сл.
 получение 306
 производство 304 сл.
 свойства 304 сл.
 себестоимость 317
 схемы получения 312 сл.

товарный 311
 хранение 310
 Нитраты 4, 7, 9, 12, 100, 206, 223, 262, 266, 280
 Нитриды 11, 12, 167
 Нитриты 12, 262
 Нитрозилсерная кислота 264
 Нитрозооксим 11
 Нитроолеум 271, 272, 281

Обезефиривание 218

Одорант 116

Озон 58, 234

Оксид

азота (I) 11, 223, 235
 азота (II) 5, 11, 75, 138, 225, 238 сл.
 — окисление 234 сл.
 — получение 13, 16, 23 сл., 223
 азота (III) 11, 234, 240
 азота (IV) 10, 11, 28, 35, 234, 238 сл., 241, 277
 азота (V) 11, 234
 алюминия 40, 99, 117, 161, 281
 железа 40, 108, 109, 111, 232
 калия 161, 220
 кальция 37, 231
 кобальта 108, 241
 кремния 40, 100
 магния 29, 37, 40, 109
 марганца 241, 291
 меди 108, 118, 205
 никеля 108, 241
 серебра 241
 серы 232
 тория 35
 углерода (II) 16, 74 сл., 123, 202 сл., 209 сл., 220 сл., 285, 294
 углерода (IV) 44, 58, 59, 66, 69, 75, 111, 120 сл., 209 сл., 284 сл., 291 сл., 300 сл.
 хрома 108, 109
 цинка 100, 116, 117, 130, 205
 циркония 29, 241
 Оксосинтез 221
 Олефины 94, 220, 221
 Очистка
 азотоводородной смеси 134
 воздуха 313
 жидкого кислорода 71 сл.
 коксового газа 75
 конвертированного газа 136 сл.
 метанола-сырца 218 сл.
 — перманганатная 219
 природных газов 100, 114 сл.
 — карбонатными растворами 122 сл.
 — каталитическая 126 сл.
 — медно-аммиачными растворами 123, 194
 — растворами этаноламинов 120 сл.
 тонкая 100, 134

Парафин 205

Паровоздушная смесь 131 сл.

- Парогазовая смесь 95, 97, 130 сл., 138, 139
 Пассивация 298
 Пентакарбонил железа 206, 215
 Пентафол 220
 Перенапряжение
 водорода 150 сл.
 кислорода 150 сл.
 Петля гистерезиса 60
 Печь
 вращающаяся 43
 канальная 42
 карбидная 37 сл.
 коксовая 74
 паровой конверсии метана 130
 трубчатая 128 сл., 141 сл.,
 цианамидная 40 сл.
 Пиролиз
 метана 63, 94, 104 сл.
 углеводородных газов 18
 Плав 289 сл., 291, 292, 298 сл.
 Плазмотрон 28, 31 сл.
 Платина 16, 149, 224, 251
 Поверхностно-активные вещества 310
 Полимеры 10, 284
 Поташ 122, 123
 Предкатализ 164, 166
 Природный газ 11, 16, 18, 29, 30, 68,
 91, 94, 100, 192, 219, 251
 конверсия 135 сл.
 очистка 114 сл.
 Промоторы 99, 111, 161 сл.
 Пропанол 220

 Равновесная концентрация 24 сл., 33,
 104
 Разделение
 воздуха 56 сл.
 коксового газа 75 сл.
 Реактор
 многоканальный 106
 одноканальный 106
 плазменный 31
 шахтный 143 сл.
 ядерный 34 сл., 129
 Регенератор(ы) 55, 133, 137, 138, 145 сл.
 Ректификация 44, 52, 221, 281
 аргоновой фракции 73
 воздуха 44, 45
 метанола-сырца 215
 Рекуперация 128
 Риформинг 18, 118, 143
 Ртуть 157

 Сатурационная башня 138, 140
 Селитра 5, 254, 292, 302, 304 сл.
 Сера 37, 100, 110, 116, 130, 135, 285
 Серная кислота 10, 14, 44, 148, 261,
 263 сл., 312, 316
 Сероводород 74 сл., 92, 100, 110, 117,
 232, 291
 Серооксид углерода 285
 Сероуглерод 116

 Сжимаемость газов 44 сл., 47
 Силикагель 29, 58, 59, 250
 Силикат никеля 100
 Синильная кислота 9
 Синтез аммиака 157 сл.
 автоматизация 196 сл.
 агрегаты
 — АМ-76 188
 — «Кемико» 188
 аппараты 183 сл.
 катализаторы 160 сл.
 кинетика 167 сл.
 системы 172 сл.
 установки 178 сл., 191
 Синтез карбамида 283 сл.
 автоматизация 302 сл.
 равновесие и скорость реакции 285 сл.
 техника безопасности 304
 Скрубберы 59, 75, 123, 136, 253, 313, 314
 Соковый пар 307 сл., 313 сл.
 Соляная кислота 232
 Стабилизаторы 311
 Стриппинг-процесс 292, 297
 Сульфамид 11
 Сульфат аммония 292, 305
 Сульфидирование 117
 Суперфосфат 312
 производство 127 сл.

 Талькомагнезит 310
 Теплообменник(и) 34, 45, 53, 54, 57,
 65, 78, 133, 137, 140, 185
 аммиачные 59, 63
 горячий 173, 177
 кислородный 63
 пластинчато-ребристые 61
 природного газа 136
 противоточный 45
 трубчатый 86, 174
 фракционный 79, 82
 холодный 172, 173, 177
 этиленовый 82
 якорный 82, 83
 Тетрамин 11
 Тиомочевина 39, 44
 Тиофен 116 сл.
 Титан 298, 315
 Толуол 82
 Точка инверсии 47
 Триэтаноламин 120 сл.
 Турбодетандер(ы) 45, 55, 56, 66, 71
 Турбокомпрессоры 65, 89, 128, 193,
 214, 249, 250, 255 сл.

 Углеводы 8
 Углекислый газ 4, 66, 98
 Углерод 4, 36, 101, 104, 106
 Уголь 44
 Удобрения 5 сл., 10, 223, 286
 Уравнение
 Битти — Бриджмена 47
 Ван дер Ваальса 45, 46
 Гиббса — Гельмгольца 150

Зельдовича 27
изохоры по Нернсту 23
кинетическое конверсии СО 111 сл.
кривой инверсии 47
Ларсона — Доджа 158
Полака — Щипачева 27
Темкина — Пыжева 167
Темкина — Чередниченко 203
теплого баланса 53
Щибри 208
Уран 34, 160

Фильтр(ы) 309, 313
жидкого аммиака 181
картонный 253, 255
магнитный 178
матерчатый 253, 255—257
угольные 206
Фильтр-пресс 219, 300
Флегма 133, 182, 267
Формальдегид 18, 127, 201
Фосген 285
Фосфат карбамида 284
Фосфид кальция 37
Фосфин 37
Фосфор 37
Фосфорная кислота 284, 312, 316
Фрежака номограммы 284, 288

Хемосорбция 101, 115
Хлор 156, 232
Хлорамин 11
Хлориды 156 сл., 280, 312
Холодильник(и) см. также Теплообмен-
ники
аммиачные 81, 88, 195
водяной 166, 254, 277
воздушные 133 сл.
газовый 254, 257 сл., 277
рассольный 277
Хромовый ангидрид 205

Цеолиты 59, 116, 118, 241
Циан 9
Цианат 11
Цианамид кальция 12—14, 284, 312
получение 39

применение 39
производство 39 сл.
технический 43, 44
Цианид кальция 43
Цианид натрия 12, 44
Цианплав 39
Цикл(ы)
азотный 79
аммиачный холодильный 77 сл.
Капицы 45, 65
криогенных установок 51 сл.
— газоразделительных установок 52
— ожижительные 51
— рефрижераторные 51
разделения воздуха 52 сл.

Шамот 99, 142
Шихта 14, 37, 41

Щелочи 148, 250, 284
Щелочной туман 153, 155

Эвтектика 283
Эжектор 250
Экономайзеры 143, 176, 254 сл.
Экстракция 217
Электролиз
воды 62, 147 сл.
растворов хлорида натрия 156 сл.
Электролизеры 151
«Бамаг» 153
биполярные 154 сл.
монопольные 154 сл.
фильтр-прессные 154 сл.
Электролит(ы) 149, 151
Энергия активации 101
Этан 29, 82, 104
Этаноламины 120 сл.
Этилен 82, 83, 87, 104
Эффект Джоуля — Томсона 15, 47

Ядерная энергия 34
Ядерный реактор 34
Яды
катализаторные 83, 160, 166, 221, 232
кумулятивного действия 204

<i>Предисловие</i>	3
<i>Введение</i>	4
1. Проблема азота	4
2. Биологический метод фиксации атмосферного азота	7
3. Технический метод фиксации атмосферного азота	8
4. Свойства и применение азота	10
5. История и перспективы развития азотной промышленности	12
6. Масштабы производства связанного азота	18
Глава I. Высокотемпературная фиксация атмосферного азота	23
1. Дуговой метод	23
2. Новые направления в области фиксации атмосферного азота	29
Глава II. Производство цианида кальция	36
1. Карбид кальция	36
2. Цианид кальция	39
Глава III. Производство азота и кислорода криогенным методом	44
1. Сжижение газов	44
2. Реальные газы. Уравнения состояния	45
3. Получение низких температур	47
4. Циклы криогенных установок	51
5. Разделение воздуха	56
6. Очистка воздуха от пыли, влаги, оксида углерода (IV) и ацетилена	58
7. Типы воздуходелительных установок	62
8. Схемы агрегатов разделения воздуха	63
9. Извлечение инертных газов из воздуха	72
Глава IV. Производство водорода и азотоводородной смеси криогенным методом	74
1. Получение коксового газа и его очистка	74
2. Основы процесса разделения многокомпонентных смесей	76
3. Схемы агрегатов разделения коксового газа	77
Агрегат типа Г-7500	79
Блок разделения коксового газа с детандером на линии азота высокого давления	87
.	89
Агрегат с применением регенераторов	91
Глава V. Химические способы производства водорода и азотоводородной смеси	91
1. Газификация твердых топлив с целью получения технологических газов	92
2. Конверсия метана	94
Катализаторы конверсии метана	99
Кинетика процесса конверсии метана	101
3. Термоокислительный пиролиз метана	104
4. Конверсия оксида углерода (II)	107
Катализаторы конверсии оксида углерода (II)	108
Кинетика конверсии оксида углерода (II)	111

5. Очистка природных и технологических газов	114
Очистка природных газов от соединений серы	116
Очистка технологических газов от кислородсодержащих соединений	118
6. Технологические схемы и аппараты производства синтез-газа	127
Технологическая схема получения синтез-газа в агрегате синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут	129
Технологическая схема парокислородной конверсии природного газа под давлением 2 МПа	135
Одноступенчатая каталитическая конверсия природного газа парокислородо-воздушной смесью	138
7. Основное технологическое оборудование	141
8. Автоматизация производственных процессов	146
Г л а в а VI. Производство водорода методом электролиза	147
1. Теоретические основы процесса электролиза воды	147
2. Конструкции ванн для электрохимического разложения воды	154
3. Получение водорода при электролизе водных растворов хлорида натрия	156
Г л а в а VII. Производство синтетического аммиака	157
1. Физико-химические свойства аммиака	157
2. Равновесие реакции синтеза аммиака	157
3. Катализаторы синтеза аммиака	160
4. Кинетика процесса синтеза аммиака	167
5. Системы синтеза аммиака	172
Установка синтеза аммиака производительностью 1360 т/сут	178
6. Аппараты, обеспечивающие схему метанирования и синтеза аммиака произ-водительностью 1420 (1360) т/сут	183
7. Компрессоры для сжатия газов	192
8. Выделение аммиака из газовой смеси	193
9. Автоматизация и регулирование процесса синтеза аммиака	196
10. Получение аммиачной воды	199
11. Техническая характеристика аммиака	200
Г л а в а VIII. Производство метанола	201
1. Свойства метанола и способы его получения	201
2. Равновесие реакции синтеза метанола	202
3. Катализаторы синтеза метанола	205
4. Кинетика процесса синтеза метанола	206
5. Технологические условия синтеза метанола	210
6. Конденсация метанола	212
7. Схемы производства метанола	211
8. Синтез высших спиртов	220
9. Техника безопасности в производстве спиртов	221
10. Экономика производства метанола	221
Г л а в а IX. Производство разбавленной азотной кислоты контактным окисле-нием аммиака	222
1. Контактное окисление аммиака	223
2. Окисление оксида азота (II)	234
3. Переработка оксидов азота в разбавленную азотную кислоту	242
4. Установка для производства разбавленной азотной кислоты	252
5. Экономика и техника безопасности в производстве азотной кислоты	262
Г л а в а X. Производство концентрированной азотной кислоты	263
1. Концентрирование разбавленной азотной кислоты	263
2. Прямой синтез концентрированной азотной кислоты	268
Г л а в а XI. Производство карбамида	283
1. Свойства и методы получения карбамида	283
2. Равновесие и скорость реакции синтеза карбамида	285
3. Промышленные способы синтеза карбамида	292

4. Автоматизация процесса синтеза карбамида	302
5. Техника безопасности	304
Г л а в а XII. Производство нитрата аммония (аммиачной селитры)	304
1. Свойства нитрата аммония	304
2. Основные стадии производства нитрата аммония	306
3. Технологические схемы получения нитрата аммония	312
4. Экономика производства нитрата аммония	317
<i>Список литературы</i>	<i>318</i>
<i>Предметный указатель</i>	<i>319</i>

Василий Иванович Атрощенко

Аркадий Мефодиевич Алексеев

Анатолий Петрович Засорин

Иван Петрович Кириллов

Виктор Иванович Конвисар

Алексей Яковлевич Лобойко

Алексей Васильевич Шапка

Анисим Рудольфович Ястребенецкий

**ТЕХНОЛОГИЯ
СВЯЗАННОГО
АЗОТА**

Под редакцией академика АН УССР

В. И. Атрощенко

Редактор *Л. Е. Канивец*

Переплет художника *Т. Б. Барановой*

Художественный редактор *А. Д. Бондаренко*

Технический редактор *А. И. Омоховская*

Корректоры *И. П. Берус, И. М. Чудновская*

Информ. бланк № 8859

Сдано в набор 15.06.84. Подп. в печать 17.06.85. БФ 02624.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типогр. № 2. Лит. гарн. Выс. печать. Печ. л. 20,5. Кр.-отт. 21. Уч.-изд. л. 23,92. Тираж 4000 экз. Изд. № 6390. Зак. 5—2. Цена 1 р. 10 к.

Главное издательство издательского объединения «Вища школа», 252034, Киев-34, ул. Гоголевская, 7.

Отпечатано с матриц Головного предприятия РПО «Полиграфкнига», 252057 Киев-57, ул. Довженко, 3 в Киевской книжной типографии научной книги, 252004 Киев-4, ул. Репина, 4. Зак. 5-505.