



СБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ



ЛЕКЦИЯ 2.

Производство контактной серной кислоты

- Этот процесс был запатентован в 1831 г. англичанином Филипсом (Philips).
- Смесь SO_2 и воздуха направляли на поверхность катализатора с последующей абсорбцией в 98,5-99 % серной кислоте.
- Патент Филипса не находил промышленного применения почти 40 лет, так как не было достаточных знаний о газовых каталитических реакциях и не было особой потребности в концентрированной кислоте.
- В настоящее время производят концентрированную H_2SO_4 , а также олеум (раствор SO_3 в H_2SO_4) с концентрациями, учитывающими условия складирования и транспорта, т.е. с минимальной температурой замерзания

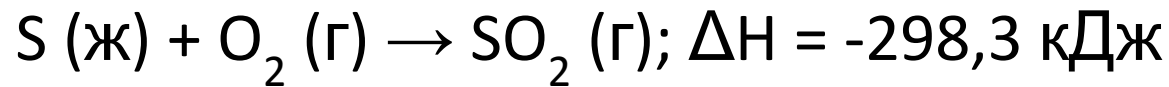
Свойства серной кислоты и олеума

Продукт	Плотность, г/см ³	Температура замерзания, °С
100% H ₂ SO ₄	1,835	10,37
98% H ₂ SO ₄	1,834	-10
20% олеум	1,915	-18
66% олеум	1,992	0

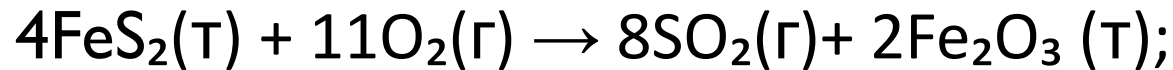
Основные стадии производства

□ Получение диоксида серы

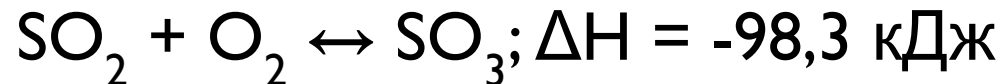
а) Сжигание серы:



б) Обжиг колчедана



□ Окисление SO_2 в SO_3 :



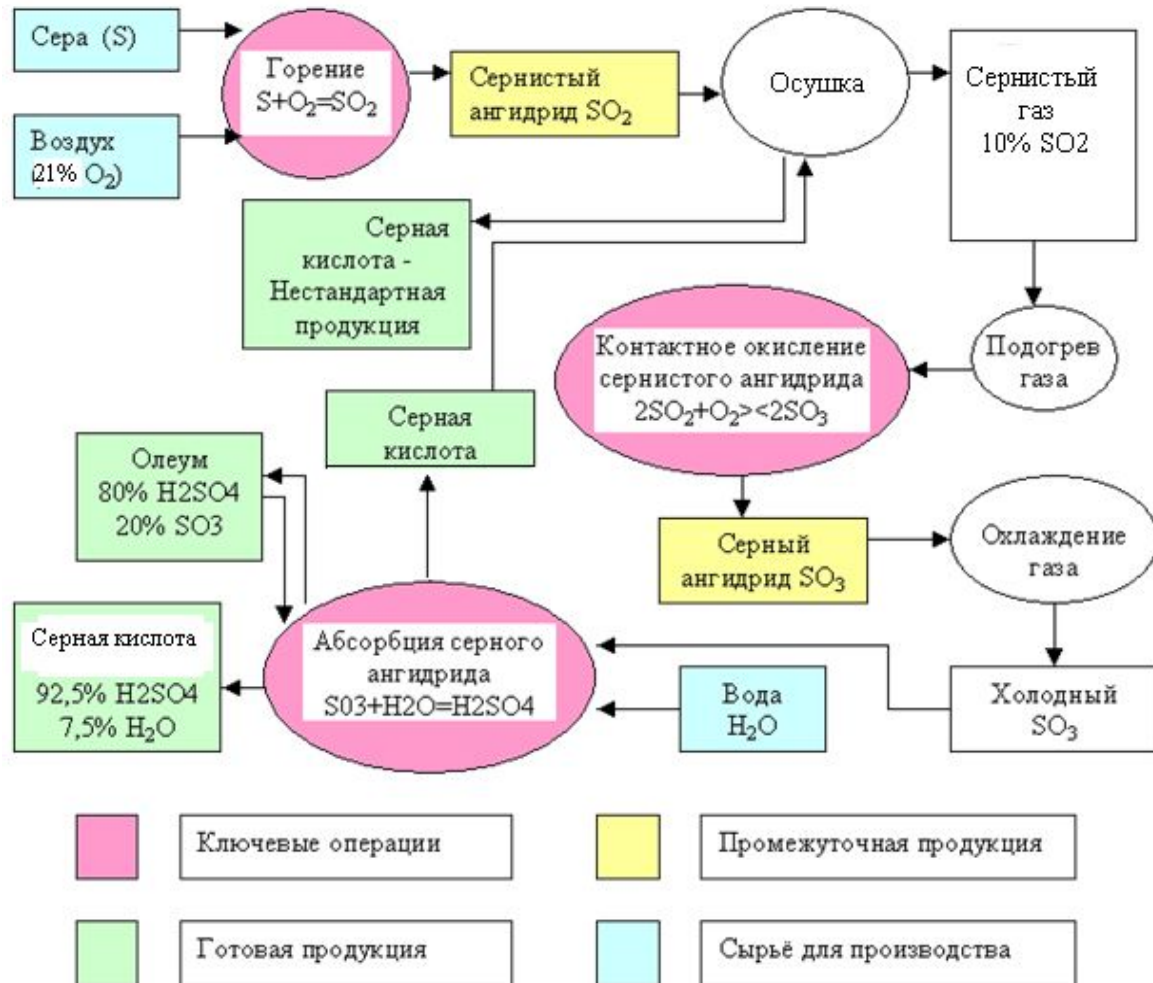
□ Абсорбция SO_3 серной кислотой:



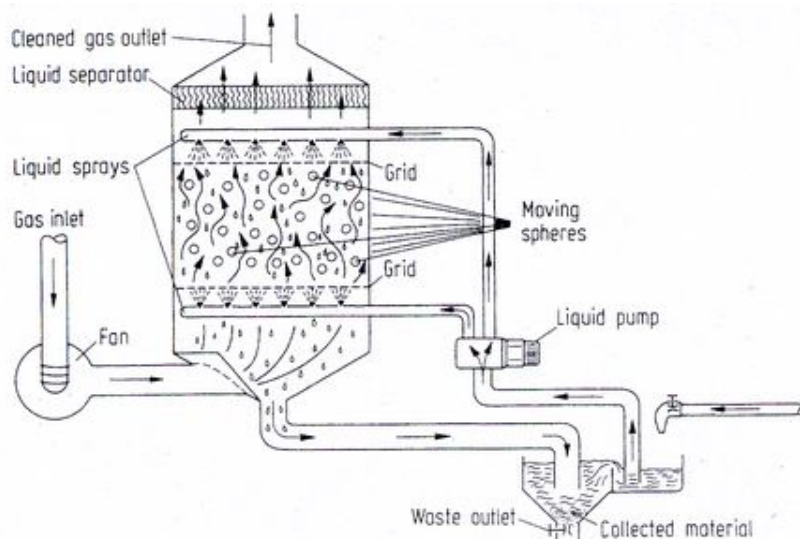
-
- Основная реакция - каталитическое окисление SO_2 в SO_3 - обратимая.
 - Степень конверсии SO_2 в SO_3 уменьшается с повышением температуры, при более низких температурах ($\leq 400^\circ\text{C}$, когда можно достичь ≈ 100 %-ного равновесия) скорость реакции слишком мала.
 - В настоящее время процесс проводят в 4-5 слойных каталитических колоннах – каталитических аппаратах.
 - В качестве катализатора до 30-ых годов 20-го века использовали оксиды железа и Pt.
 - В настоящее время применяют ванадиевый катализатор - 7 % V_2O_5 на поверхности алюмосиликата.
 - Контактные яды – соединения мышьяка

-
- SO_3 абсорбируется наилучшим образом не водой, а 98,3 %-ной серной кислотой.
 - Такой раствор имеет минимальное парциальное давление как SO_3 , так и H_2O над раствором.
 - Процесс проводится в двух последовательных колоннах, первую как правило орошают олеумом (18,5-20 % SO_3), вторую 98,3 %-ной H_2SO_4 .

Схема получения серной кислоты



- Газовые выбросы содержат в среднем 0,26 % (объемных) SO_2 и 460 мг/м³ H_2SO_4 -тумана.
- Для улавливания последних стали применять скрубберы со взвешенным слоем насадки, орошаемые водой или раствором аммиака. Но это ликвидация последствий.

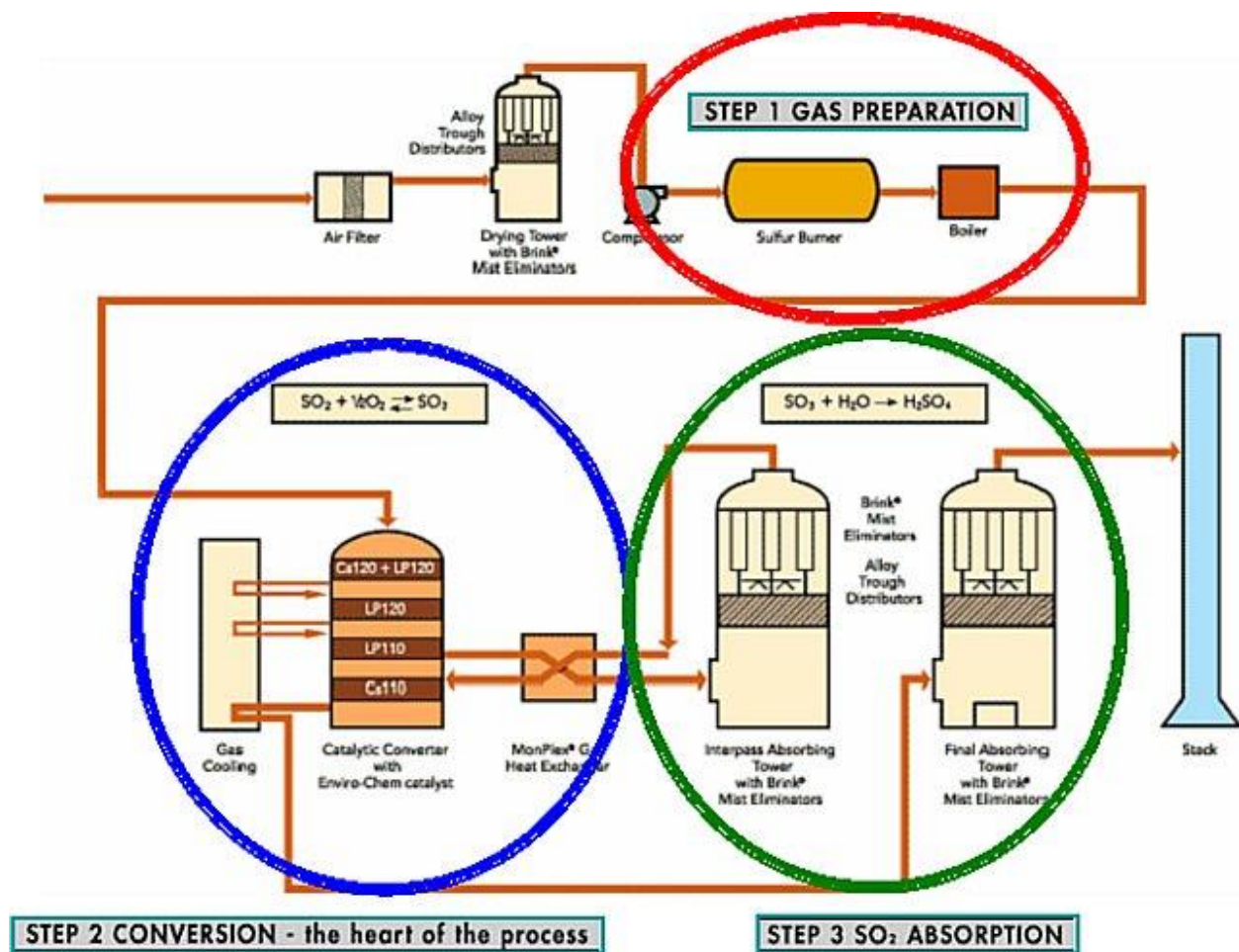


■ **FIGURE 9.10** Floating bed scrubber, such as might be used to control sulfur dioxide and sulfuric acid mists. (Courtesy of European Plastic Machinery Mfg., A/S, Copenhagen.)

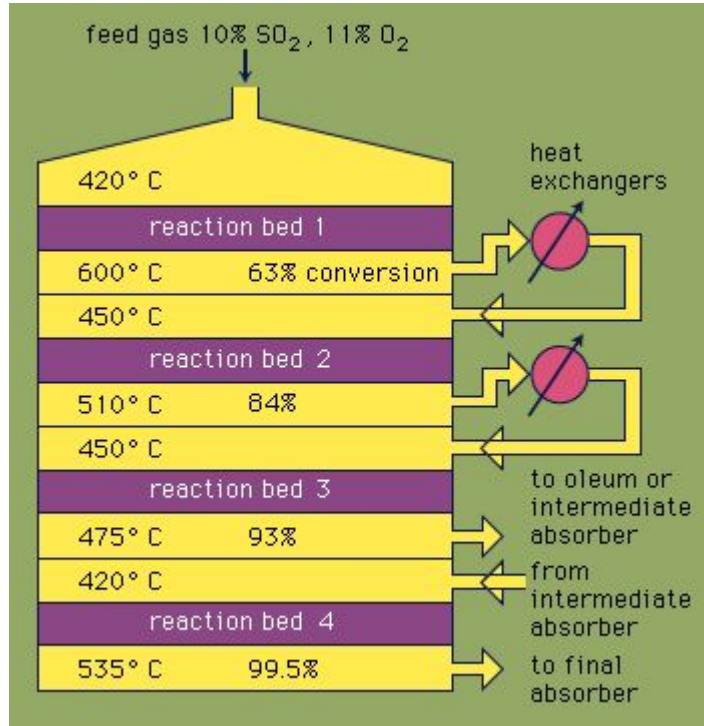
Получение серной кислоты с промежуточной абсорбцией

- С точки зрения принципа малоотходной технологии наибольший интерес представляет схема с промежуточной абсорбцией. В этом случае газ после прохождения через 3-ий слой катализатора в контактной колонне выводят и направляют в колонну абсорбции с 98%-ной H_2SO_4 , а потом направляют обратно в контактную колонну перед 4-ым слоем катализатора.
- Цель – выделить возможно большее количество SO_3 до последней ступени катализатора, достигая тем самым сильный сдвиг направо равновесия реакции окисления SO_2 в SO_3 . Степень конверсии оксида серы достигает в этом случае до 99,8-99,95 %.

Схема получения серной кислоты с промежуточной абсорбцией



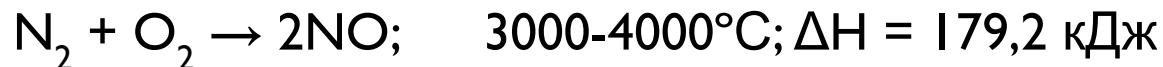
Контактный аппарат



Азотная промышленность

- Производство аммиака
- Производство азотной кислоты
- Исторически известны три метода связывания азота и приведения его в форму, усвояемую растениями:

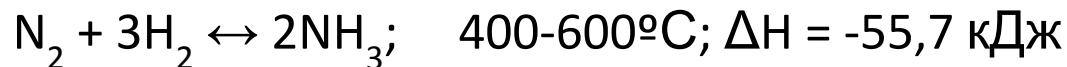
- Электродуговой метод (60000 кВт·ч/т)



- Цианамидный метод (12000 кВт·ч/т)



- Синтез аммиака (4000 кВт·ч/т)



-
- Пристли (Priestly) и Кавендиш (Cavendish) в Англии пропускали искры тока через воздух и получили нитраты, растворяя оксиды азота в щелочном растворе.
 - Первый завод с применением электрической дуги ввели в строй в Ниагаре (США) в 1901 г.
 - В 1905 г. запустили промышленный процесс в Норвегии:
$$\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$
 - Цианамидный процесс в промышленном масштабе внедрили в 1905 г. в Италии.

-
- Немецкие химики Фриц Габер и Вальтер Нернст (Haber & Nernst) работали над теоретическими основами синтеза аммиака NH_3 10 лет и были в 1918 г. награждены Нобелевской премией по химии «за синтез аммиака из составляющих его элементов».
 - Карл Бош (K. Bosch) – создатель промышленного способа синтеза аммиака
 - Первый завод синтеза аммиака (20-25 т NH_3 в сутки, 200-225 атм) запустили в 1913 г. в Германии.



F. Haber



K. Bosch

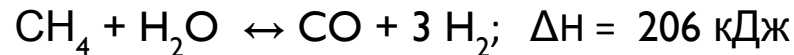
Синтез аммиака

- Для синтеза NH_3 надо иметь смесь N_2 и H_2 со стехиометрическим соотношением $1\text{N}_2 : 3\text{H}_2$.
- Водород можно получить 4-мя способами:
 - Конверсией метана (CH_4)
 - Конверсией CO , полученной при газификации твердого топлива (водяной газ)
 - Из коксового газа ($\sim 59\% \text{H}_2$)
 - Электролизом воды
- Источником азота является воздух

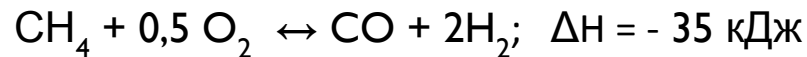
Получение водорода

- Конверсия метана

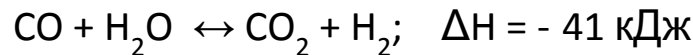
- I ступень



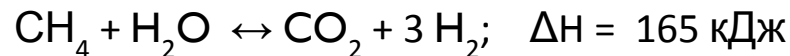
- II ступень



- Конверсия CO



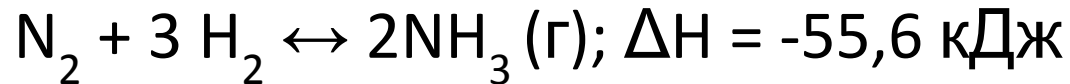
- Суммируя процесс конверсии метана с водяным паром:



- Условия конверсии метана: 800-1000°C в присутствии Ni-Al₂O₃ катализатора при давлении 30 атм. Остаточное содержание метана в газе 0,5%
- Условия конверсии CO: в присутствии Zn-Cr-Cu катализатора, температура 200-400°C, давление 30 атм. Остаточное содержание CO в газе 0,2-0,4 %.



Синтез аммиака



- Выход NH_3 увеличивается значительно при повышенных давлениях.
- Катализатором является металлическое дисперсное железо.
- В качестве промоторов (веществ, увеличивающих активность катализатора) добавляют оксиды Al, Zr, Si.

-
- Технологические схемы разделяют на:
 - низкого давления (100-200 атм)
 - среднего давления (200-350 атм)
 - высокого давления (500-1000 атм)
 - Наиболее распространены схемы среднего давления

 - Принципиальное различие схем состоит в сепарации (выделении) аммиака.
 - При низком и среднем давлении нужно 2-ступенчатое охлаждение (холодной водой и жидким аммиаком).
 - При высоком давлении достаточно водяного охлаждения.

Технологическая схема производства аммиака

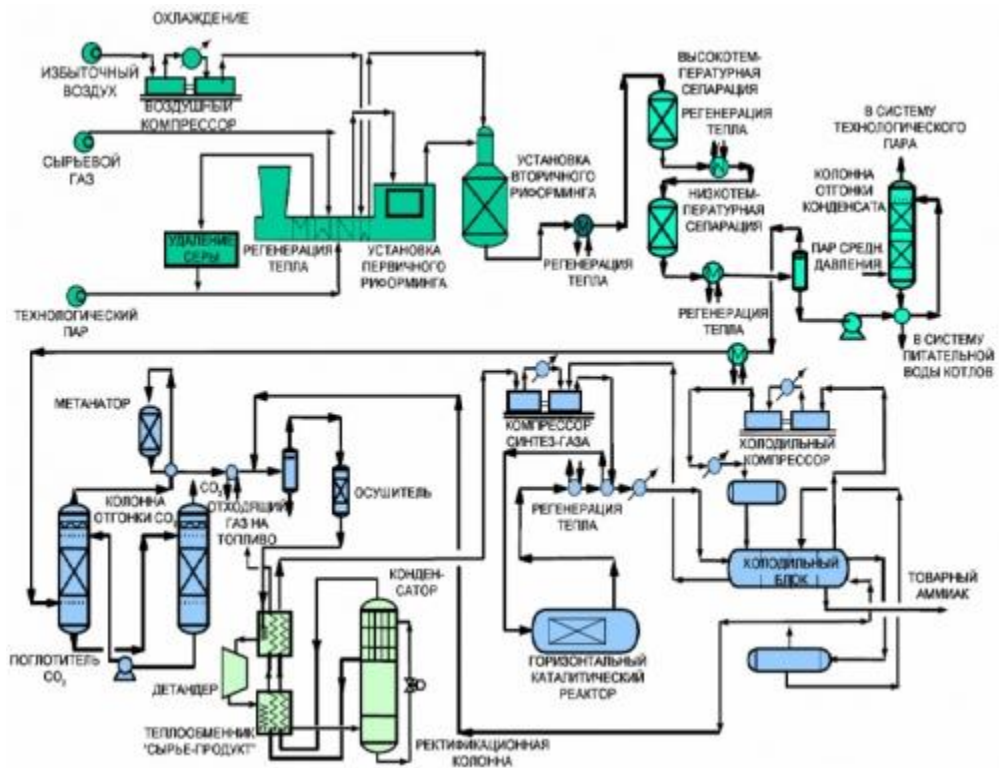


Схема конверсии природного газа

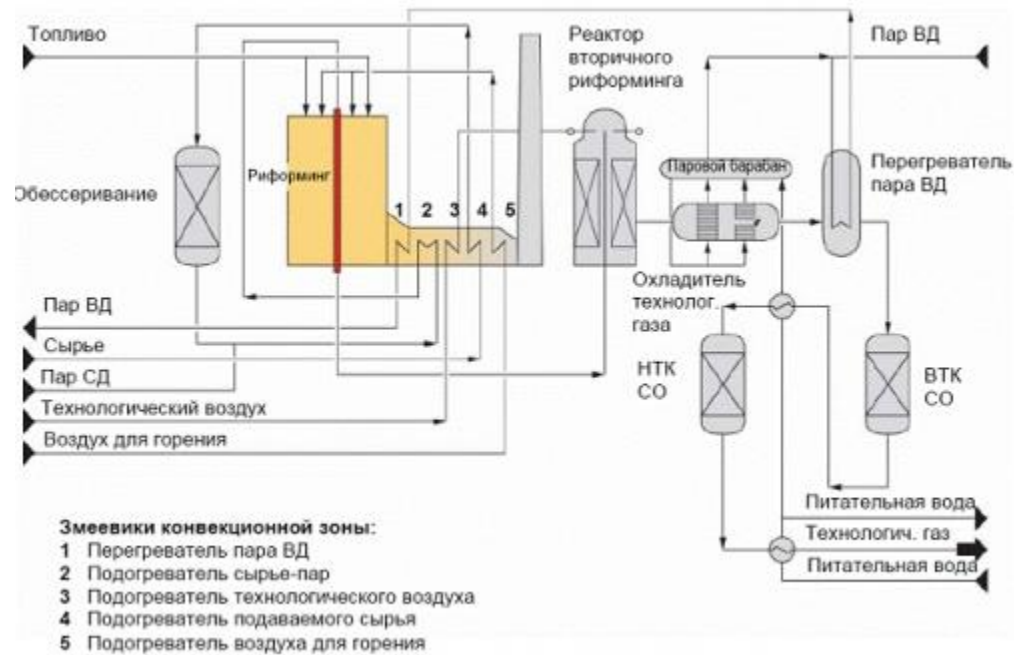


Схема очистки конгаза от CO₂

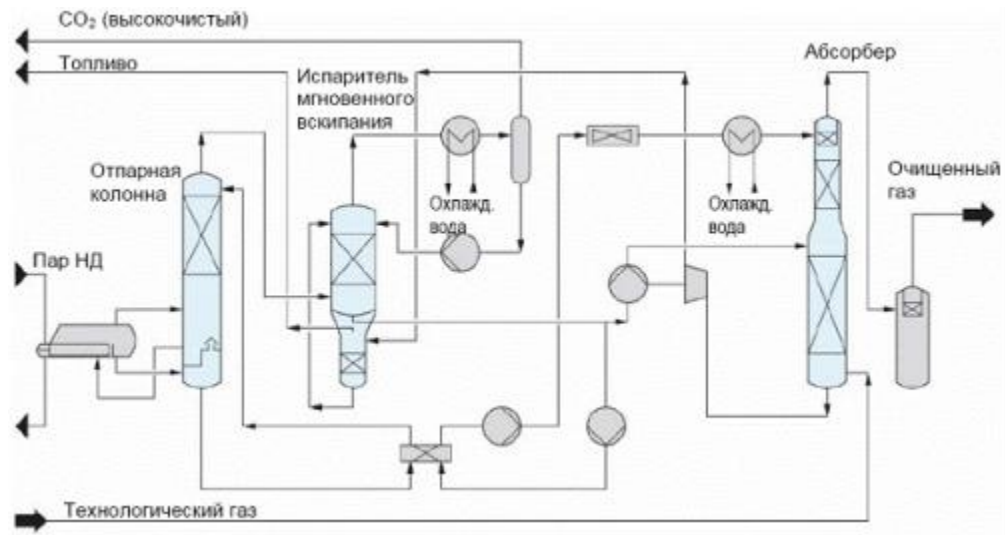


Схема синтеза аммиака (рецикл)

- Степень превращения АВС в аммиак невысокая (16-30 %). Непрореагировавшие N_2 и H_2 рециркулируют.
- Периодически проводится продувка системы для удаления инертных примесей (CH_4 ; Ar).

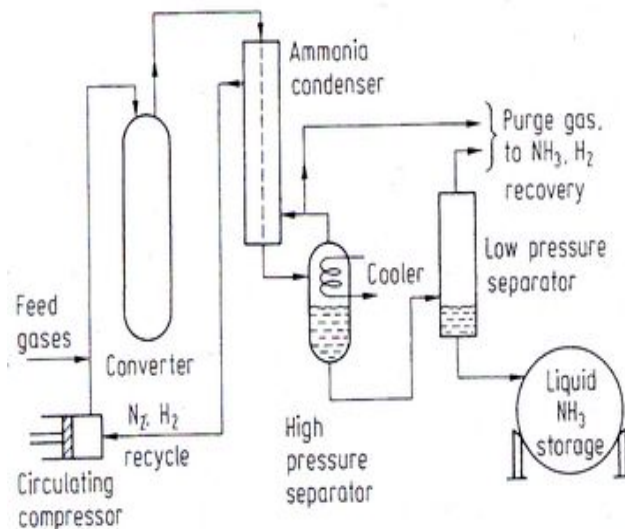


FIGURE 11.4 Simplified flowsheet of the gas recycle and product recovery systems for ammonia synthesis, from the gas mixture leaving the converter.

Колонна синтеза аммиака (аппарат высокого давления)

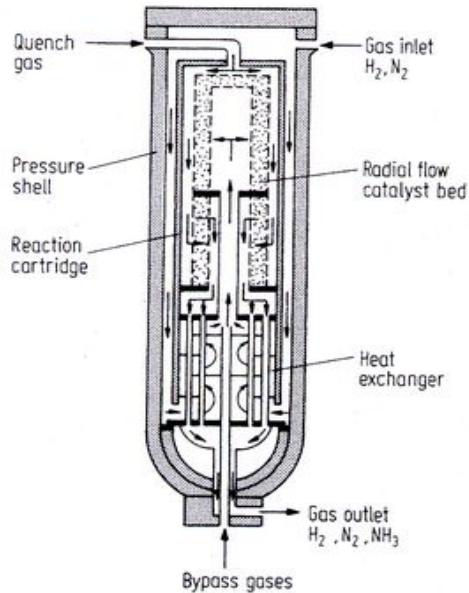


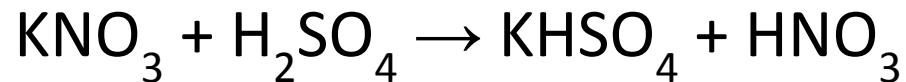
FIGURE 11.3 Diagram showing design features of a large-scale ammonia synthesis converter. The quench and bypass inlets for feed gas inputs, by foregoing heat exchange before entering the catalyst beds, provide one means of temperature control on reacting gases. The fraction of “inerts” in the feed gas stream is another (see text).



Так как реакция синтеза NH_3 сильно экзотермична, то в реакторе организуют теплообмен между поступающим и прореагировавшим газом. Реактор толстостенный (до 190 мм), из специальной нержавеющей стали. $H = 20$ м; $D = 2,8$ м.

Производство азотной кислоты

- Начиная со средневековья азотную кислоту получали из селитры (KNO_3) и серной кислоты.

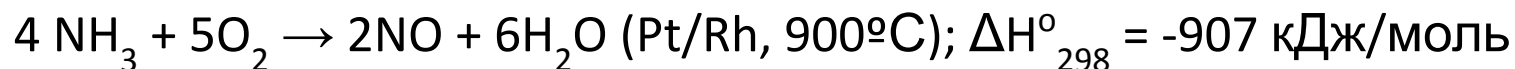


- В 19-ом веке KNO_3 заменили селитрой из Чили NaNO_3 :



Основные стадии производства HNO_3

- I стадия – окисление аммиака



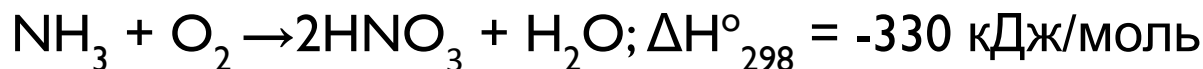
- II стадия – окисление NO



- III стадия – абсорбция NO_2

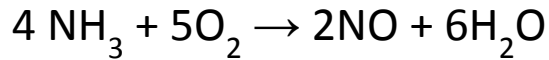


- Суммарная реакция:



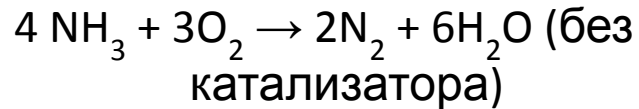
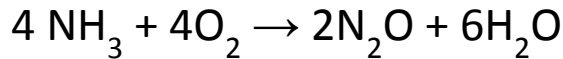
- Все реакции необратимы. Концентрация полученной кислоты зависит от применяемого давления и от противодавления NO над раствором кислоты.

Окисление аммиака

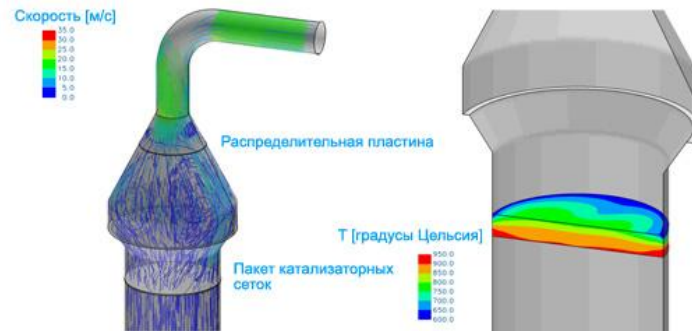
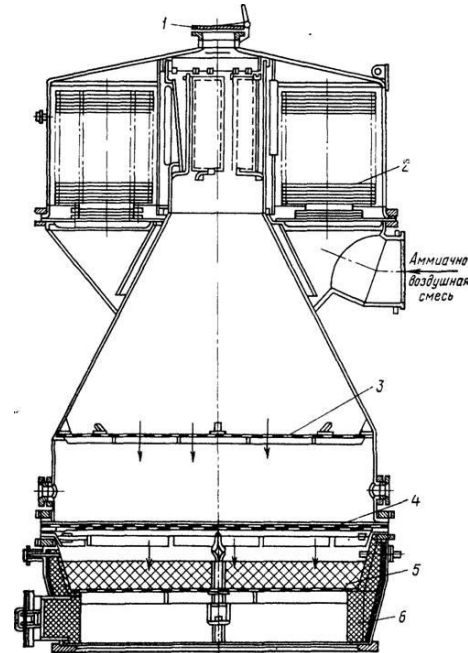


(Pt/Rh, 900°C); $\Delta H^\circ_{298} = -907$ кДж/моль

- Побочные реакции, снижающие выход первой стадии:



- Окисление NH_3 проводят при температуре 800-900°C на поверхности Pt/Rh катализатора (пакеты из 15-20 сеток).
- Оптимально время контакта $(1-2) \cdot 10^{-4}$ с. Реакция очень быстрая. Время контакта воздушно-аммиачной смеси с катализатором не должно превышать 1 мс, иначе образовавшийся NO разлагается.
- Выход NO 94-95%.



Окисление NO до NO₂

- Самая медленная и аномальная по отношению к температуре: повышение температуры снижает скорость! Причина в том, что реакция проходит в две ступени:



- Повышение температуры снижает по первой реакции выход димера (NO)₂ и тем самым скорость второй, самой медленной стадии.

Абсорбция NO_2



- Процесс осуществляют в насадочных или тарельчатых колоннах со значительными межтарелочными объемами.



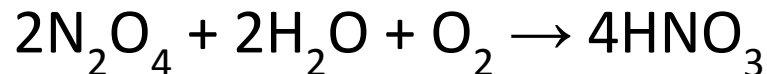
Технологические схемы

Технологические схемы производства разбавленной азотной кислоты разделяют на:

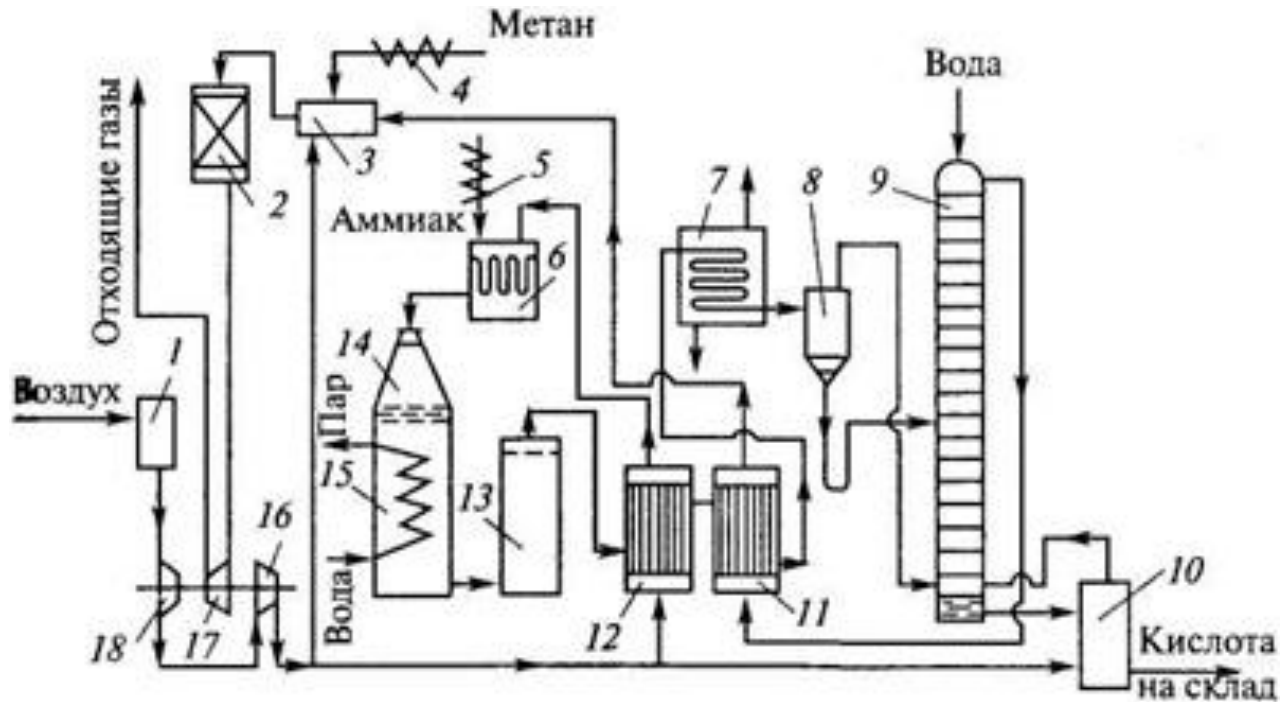
- схемы под атмосферным давлением. Для абсорбции нитрозных газов используют 3-4 насадочные башни и получают 47-50 % HNO_3 .
- схемы повышенного давления (10-12 атм). В качестве абсорбера используется одна тарельчатая колонна из нержавеющей стали; получают 52-65 % HNO_3 .
- комбинированные схемы (окисление NH_3 происходит под атмосферным давлением для сохранения катализатора, абсорбция NO_x под давлением (~ 10 атм); получают 60-62 % HNO_3 .

Получение концентрированной HNO_3

- Дистилляцией разбавленной азотной кислоты может быть получена азотная кислота азеотропного состава (69,2% HNO_3).
- Более концентрированную кислоту (до 100%) получают перегонкой растворов азотной кислоты с концентрированной H_2SO_4 или прямым синтезом - взаимодействием N_2O_4 с водой (или разбавленной азотной кислотой) и кислородом:



Технологическая схема получения HNO_3



Выбросы в окружающую среду

- По требованиям к защите окружающей среды концентрация NO_x в выходящем газе не должна превышать 200-300 ppm (vol).
- Фактически концентрация NO_x доходит до 2000-3000 ppm (vol).
- В настоящее время можно выбирать между следующими методами для снижения выбросов NO_x :
 - SCR – селективное каталитическое восстановление
 - NSCR – неселективное каталитическое восстановление
 - EA – удлиненная абсорбция (extended absorption).