

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
**Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова**

Кафедра общей химической технологии

Чабан Н.Г.

Основные химические производства.
(для студентов V курса факультета “ Мененджмент, экология и
экономика” по направлению № 060800 “Экономика и организация
производства”)

Учебное пособие.

2009

УДК 66,0

Основные производства.

Учебное пособие. Чабан Н.Г. –М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008.- 25 с.

Учебное пособие предназначено для студентов V курса дневного отделения факультета “Менеджмент, экология и экономика” по специальности № 060800 “Экономика и организация производства”. В пособие представлены основные химические производства. Химизм процессов, оптимальные условия их проведения, технологические схемы, конструкции основных аппаратов.

Рекомендовано Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. М.В. Ломоносова в качестве учебно-методического пособия.

Глава 1.

Производство водорода.

Области применения: в производстве аммиака, метанола, соляной кислоты, в металлургии, используется при гидрокрекинге и гидроочистке нефтепродуктов и т.д.

Промышленные способы получения водорода.

1). Физический – извлечение водорода из коксового газа методом глубокого охлаждения фракционно-термическая конденсация).

2). Электрохимический метод – электролиз воды. Чистота получаемого водорода – 99,8%. Недостаток метода – большой расход электроэнергии.

3). Химический метод – конверсия углеводородных газов. В качестве исходного сырья применяются: углеводородный газ –метан или углеводороды бензиновой фракции нефти.

Конверсия метана – это окисление метана при высокой температуре кислородом или кислородосодержащими соединениями: H_2O или CO_2 .

По используемому окислителю и технологическому оформлению можно выделить следующие варианты процесса получения водорода: каталитическая парокислородная конверсия, высокотемпературная кислородная конверсия, каталитическая пароуглекислотная конверсия.

Окисление метана при получении синтез-газа протекает по следующим основным суммарным реакциям:



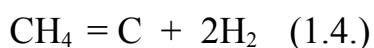


В реальных условиях ведения процесса реакции 1.1. и 1.3. являются обратимыми и эндотермическими, реакция 1.2. – необратимая и экзотермическая.

Первая ступень конверсии метана.



Помимо основной реакции возможно протекание побочной реакции разложения метана при температуре около 950⁰С:



Реакция (1.1.) в газовой фазе идет медленно ($E=62,2$ кКал/моль). Для ее ускорения процесс проводят гетерогенно на поверхности твердого никелевого катализатора. Никель напыляется на твердый носитель Al_2O_3 или MgO . Катализатор изготавливается в виде гранул, таблеток или колец и состоит из пористого носителя и активного компонента. Наличие катализатора позволяет не только увеличить скорость основной реакции, но и при соответствующем избытке окислителей исключить протекание побочной реакции.

Срок службы катализаторов конверсии при правильной эксплуатации достигает трех лет и более. Их активность снижается при действии различных каталитических ядов. Никелевые катализаторы наиболее чувствительны к действию сернистых соединений. Отравление происходит вследствие образования на поверхности катализатора сульфидов никеля, совершенно неактивных по отношению к реакции конверсии метана. Отравленный серой катализатор удается почти полностью регенерировать в определенных температурных условиях при подаче в реактор чистого газа. Активность зауглероженного

катализатора можно восстановить, обрабатывая его водяным паром. Поэтому перед конвектором метана газ подвергают сероочистке.

Никелевый катализатор работает в широком температурном интервале 600-1000⁰С.

Выбор температуры.

С увеличением температуры увеличивается выход, но чем выше температура, тем больше затраты электроэнергии, выше требования к термической устойчивости материалов, и, соответственно, становится более дорогой аппаратура.

Так как часть метана конвертируется во второй ступени воздухом, реакцию (1.1.) не нужно доводить до конца. Поэтому оптимальная температура процесса определяется не условиями равновесия, а кинетикой реакции.

Кроме того, следует отметить, что при температуре 950⁰С начинает интенсивно проходить побочная реакция разложения метана с образованием сажи. Теряется активность катализатора.

Поэтому, наиболее оптимальной температурой проведения первой стадии конверсии метана является 800⁰С. В первой стадии конвертируется около 90% метана.

Выбор давления.

Для смещения равновесия в сторону образования продуктов необходимо давление снижать, так как процесс идет с увеличением числа молей. Однако, на практике процесс конверсии метана проводят при давлении 4 МПа. Отрицательное действие давления на выход компенсируют повышенной температурой и избытком водяного пара.

Преимущества повышенного давления:

1). Поскольку последующие процессы, в которых используют водород, (производство аммиака и метанола) протекают при высоком

давлении (30 МПа), то повышение давления при конверсии метана в целом позволяет снизить затраты на компримирование.

2). При повышенном давлении увеличивается скорость реакции, растет производительность.

3). Снижаются капитальные затраты на строительство водородной установки (уменьшается объем водородной установки, объем трубопроводов, число компрессоров). Используется магистральное давление трубопроводов.

4). При повышенном давлении улучшается возможность использования скрытой теплоты водяного пара.

5). Улучшается очистка от CO_2 .

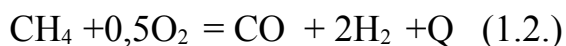
Выбор соотношения исходных компонентов.

Процесс конверсии метана проводят с избытком водяного пара. Избыток водяного пара выбирают с таким расчетом, чтобы скомпенсировать высокое давление, а также необходимостью его для последующего процесса конверсии CO .

$$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = (2-4)/1$$

Вторая стадия конверсии метана.

Поскольку полученный водород в дальнейшем пойдет в производство аммиака, вторым окислителем служит кислород.



Характеристика процесса: простой, обратимый, экзотермический, гетерогенно-каталитический.

Процесс конверсии метана кислородом проводят на никелевом катализаторе при температуре 900-1000⁰С.

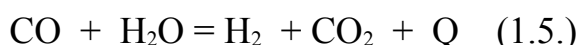
В схемах с двухступенчатой конверсией метана сначала протекает экзотермическая реакция с кислородом. Затем, по мере повышения температуры, начинает идти реакция (1.1.) с паром, так как в газовой смеси содержание пара велико (первая стадия конверсии проводится с большим избытком пара).



В результате процесса необходимо достичь высокой степени конверсии метана, чтобы остаточное его содержание не превышало 0,5%.

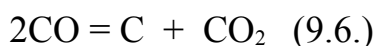
Конверсия оксида углерода.

Конверсия оксида углерода протекает по следующей реакции:



Характеристика реакции: сложная, экзотермическая, обратимая, гетерогенно-каталитическая.

Помимо основной, протекает побочная реакция разложения оксида углерода:



В соответствии с условиями термодинамического равновесия повысить степень конверсии CO можно удалением диоксида углерода из газовой смеси, увеличением содержания водяного пара или проведением процесса при возможно низкой температуре. Конверсия оксида углерода, как видно из уравнения реакции, протекает без изменения объема, поэтому повышение давления не вызывает смещения равновесия. Вместе с тем проведение процесса при повышенном давлении оказывается экономически целесообразным (см. преимущества повышенного давления).

Концентрация водяного пара в газе обычно определяется количеством, дозируемым на конверсию метана и оставшимся после ее протекания.

Соотношение пар : газ перед конверсией СО в крупных агрегатах производства аммиака составляет 0,4-0,5.

Проведение процесса при низких температурах – рациональный путь повышения равновесной степени превращения СО, но возможный только при наличии высокоактивных катализаторов.

В случае проведения процесса под давлением 2-3 МПа нижний температурный предел составляет 180-200⁰С. Снижение температуры ниже точки росы вызывает конденсацию влаги, что нежелательно.

Реакция конверсии СО сильно экзотермична, т.е. идет с выделением значительного количества тепла. Это вызвало необходимость проведения процесса в два этапа при разных температурных режимах.

Температурный режим на каждой стадии конверсии определяется свойствами применяемых катализаторов.

На первой ступени используется железохромовый катализатор, который выпускается в таблетированном и формованном видах и является активным в области температур 450-500⁰С. Для железохромового катализатора ядами являются сернистые соединения, соединения фосфора, бора, кремния, хлора.

На высокотемпературном железохромовом катализаторе обеспечивается высокая скорость конверсии СО. (60%)

Низкотемпературные катализаторы содержат с своем составе соединения цинка, меди, хрома. На поверхности этого катализатора процесс конверсии проводят в пределах 200-250⁰С и получают высокую степень конверсии СО.

Срок службы низкотемпературных катализаторов обычно не превышает двух лет. Одной из причин их дезактивации является рекристаллизация под действием температуры и реакционной среды. При конденсации влаги на катализаторе происходит снижение его механической прочности и активности.

Очистка конвертированного газа.

Конвертированный газ содержит: H_2 и N_2 в соотношении 3:1, CO_2 , остатки CO и метана, аргон.

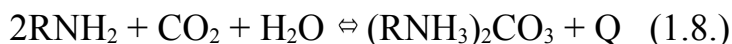
Очистка газа от CO_2 – проводится поглощением его жидкими абсорбентами: водой под давлением, горячим раствором поташа K_2CO_3 , раствором моноэтаноламина (МЭА).



Реакция обратимая, при повышении давления равновесие сдвигается вправо. Регенерация образовавшегося раствора бикарбоната калия проводится по обратной реакции при снижении давления.

Достоинство метода: отсутствие теплообменной аппаратуры, поглощение CO_2 и регенерация раствора идут при одной и той же температуре.

2). Моноэтаноламиновая очистка.



Прямая реакция идет при температуре $50^\circ C$, обратная при $150^\circ C$. На обратной реакции основана регенерация МЭА. Выделяющейся при регенерации газ содержит 99% CO_2 и является используемым отходом аммиачного производства (получение карбамида).

Очистка от CO .

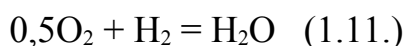
В современных агрегатах очистка от CO основана на промывке газа жидким азотом. В этом процессе одновременно с CO жидкий азот

растворяет метан и аргон, в результате получается азотоводородная смесь, тщательно очищенная от каталитических ядов и инертвов.

Метанирование.

Тонкую очистку азотоводородной смеси от CO и CO₂ на современных установках синтеза ведут каталитическим гидрированием этих соединений до метана в агрегате метанирования.

Процесс основан на следующих реакциях:



Технологическое оформление конверсии природного газа.

В настоящее время в азотной промышленности используются технологические схемы конверсии природного газа при повышенном давлении, включающие конверсию оксида углерода. Достоинством этих схем является уменьшение расхода энергии на сжатие конвертированного газа, объем которого существенно больше объема исходных газов, при этом уменьшаются габариты аппаратов и т.д.

Широкое применение в промышленности получил процесс двухступенчатой паровой и паровоздушной каталитической конверсии под давлением. На его основе созданы крупнотонажные агрегаты по энерготехнологической схеме с глубокой рекуперацией теплоты каталитических реакций конверсии CH₄ и CO.

На рис.1.1. приведена схема агрегата двухступенчатой конверсии метана и оксида углерода под давлением.

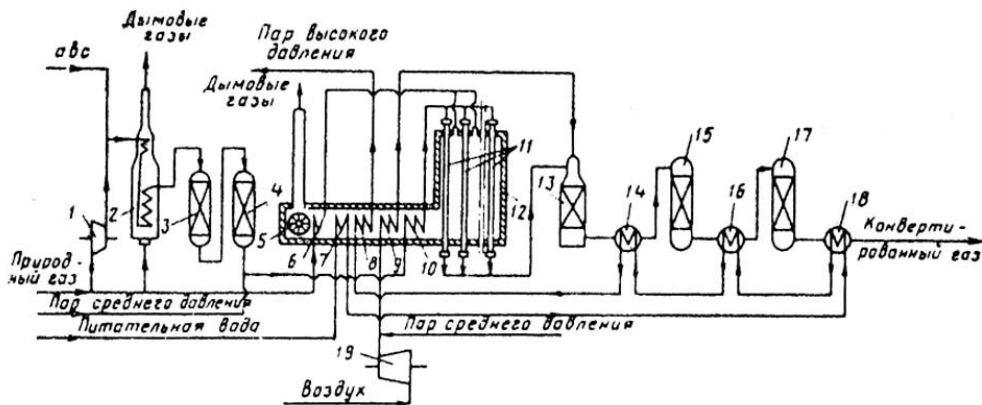


Рис.1.1. Схема агрегата двухступенчатой конверсии природного газа.

1-компрессор природного газа, 2 –огневой подогреватель, 3 – реактор гидрирования сернистых соединений, 4 –адсорбер, 5 –дымосос, 6, 7, 9, 10 –подогреватели природного газа, питательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей соответственно, 8 – пароперегреватель, 11 –реакционные трубы, 12 –трубчатая печь (конвектор метана первой ступени), 13 –шахтный конвектор метана второй ступени, 14, 16 –паровые котлы, 15, 17 –конвекторы оксида углерода первой и второй ступеней, 18 –теплообменник, 19 –компрессор воздуха.

Природный газ сжимают в компрессоре 1 до давления 4,6 МПа, смешивают с азотоводородной смесью ($авс : газ = 1:10$) и подают в огневой подогреватель 2. Далее нагретый газ подвергается очистке от сернистых соединений: в реакторе 3 на алюмокобальтмолибденовом катализаторе проводится гидрирование сераорганических соединений до сероводорода, а затем в адсорбере 4 сероводород поглощается сорбентом на основе оксида цинка.

Очищенный газ смешивается с водяным паром в отношении 1:3,7 и полученная парогазовая смесь поступает в конвекционную зону

трубчатой печи 12. В радиационной камере печи размещены трубы, заполненные катализатором конверсии метана, и горелки, в которых сжигается природный газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем теплота этих газов дополнительно рекуперирована в конвекционной камере, где размещены подогреватели парогазовой и паровоздушной смеси, перегреватель пара высокого давления, подогреватели питательной воды и природного газа.

Парогазовая смесь нагревается и под давлением распределяется сверху вниз по большому числу параллельно включенных труб, заполненных катализатором. Выходящая из трубчатого реактора парогазовая смесь содержит 9-10% метана. При температуре 850⁰С конвертированный газ поступает в конвектор метана второй ступени 13 – реактор шахтного типа. В верхнюю часть конвектора 13 компрессором 19 подается технологический воздух, нагретый в конвекционной зоне печи до 500⁰С. парогазовая и паровоздушная смеси поступают в реактор отдельными потоками. Затем газ направляется в котел-утилизатор 14, вырабатывающий пар давлением 10,5 МПа. Здесь реакционная смесь охлаждается с 1000 до 420⁰С и идет в конвектор СО первой ступени 15, где на железохромовом катализаторе протекает конверсия основного количества оксида углерода водяным паром. Выходящая из реактора при температуре 450⁰С газовая смесь содержит около 3,6% СО. В паровом котле 16, в котором также вырабатывается пар давлением 10,5 МПа, парогазовая смесь охлаждается до 225⁰С и подается в конвектор СО второй ступени 17, заполненный низкотемпературным катализатором, где содержание СО снижается до 0,5%.

Конвертированный газ на выходе из конвектора 17 имеет следующий состав (%): H₂ – 61,7; CO₂ – 17,4; СО – 0,5; N₂ + Ar – 20,1; CH₄ – 0,3.

После охлаждения и дальнейшей утилизации теплоты конвертированный газ поступает на очистку.

Аппаратурное оформление процесса.

1. Конвектор метана I ступени. Состоит из двух камер: топочной (радиационной) и конвекционной. В топочной камере печи размещаются реакционные трубы 3, заполненные никелевым катализатором, и горелки 4, в которых сжигается природный газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем теплота этих газов дополнительно используется в конвекционной камере, где размещены подогреватели парогазовой 10 и паровоздушной смеси 11, перегреватель пара высокого давления 12, подогреватель природного газа 9.

Конвектор метана II ступени. Представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смесительная камера 11. В нижней конусной части аппарата выложен свод 6, на который укладываются шары из глинозема 5, а на них никелевый катализатор 9 в форме колец. Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном 10, снаружи он имеет водяную рубашку 4, не допускающую опасных перегревов корпуса при дефектах футеровки.

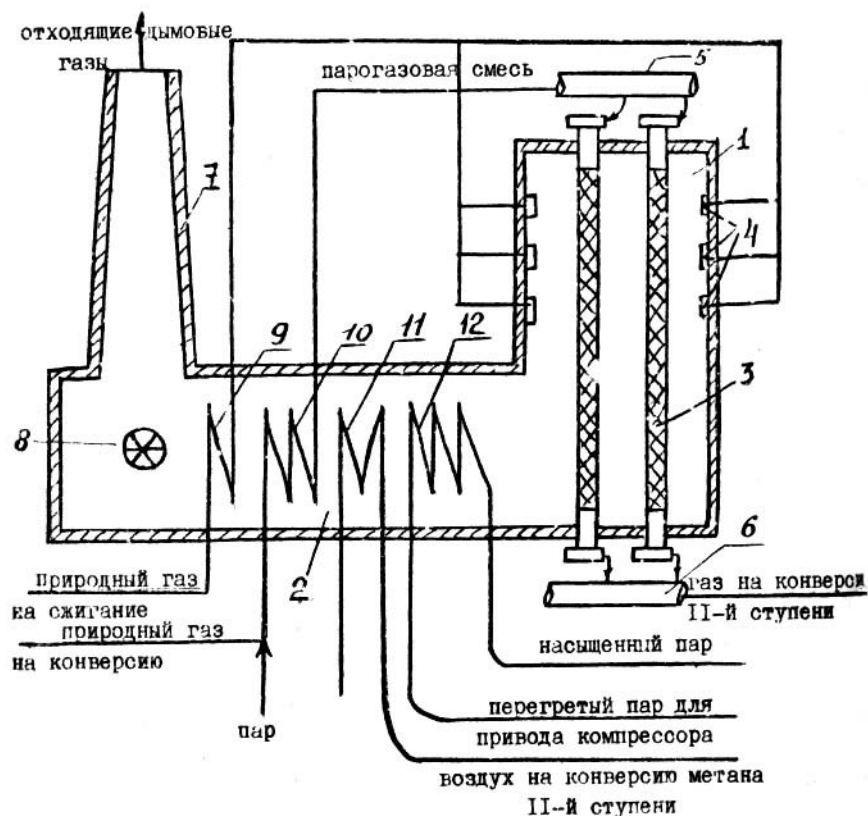


Рис.1.2. Схема трубчатой печи – конвектора метана I ступени:

1- топливная камера печи (реакционная зона), 2- конвекционная камера печи, 3- реакционные трубы с катализатором, 4- горелки, 5- газоподводящий коллектор, 6- газоотводящий коллектор, 7- выхлопная труба, 8- дымосос, 9- подогреватель природного газа, 10- подогреватель парогазовой смеси, 11- подогреватель воздуха, 12- перегреватель парового котла утилизатора.

Радиальный конвектор оксида углерода. В радиальных конвекторах катализатор располагают в корзинах, образованных коаксиально расположенными центральной трубой и обечайкой, рабочие поверхности которых перфорированы и покрыты сеткой со стороны катализатора. Между корпусом реактора и наружной обечайкой

катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому вводят сырье или отводят продукты реакции.

В радиальном конвекторе имеет место сложное движение потока одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу и центральной трубе) и радиальном (через слой катализатора).

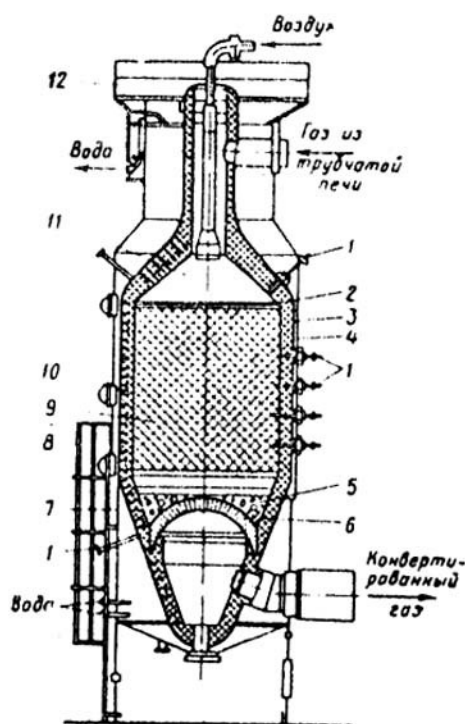


Рис.1.3. Шахтный конвектор метана (конвектор метана II степени).
1- термопары, 2- защитный слой, 3- корпус, 4- водяная рубашка, 5- шары из глинозема, 6- свод, 7- опора, 8- лестница, 9- катализатор, 10- футеровка, 11- смесительная камера, 12- верхняя площадка для обслуживания.

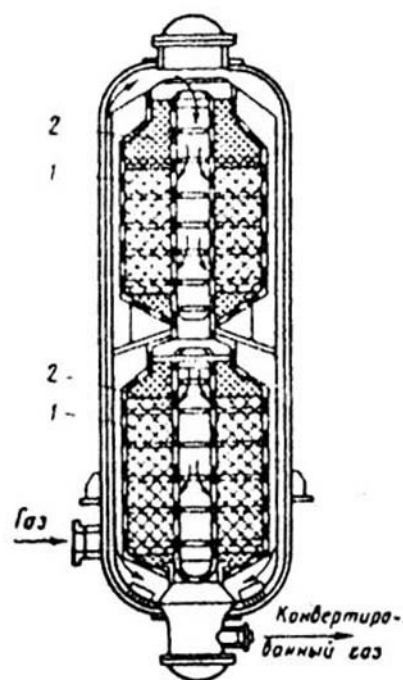


Рис.1.4.Радиальный конвектор оксида углерода. 1- основные слои катализатора, 2- запасные слои катализатора.

Глава 2.

Производство аммиака.

Аммиак – ключевой продукт различных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности и сельском хозяйстве.

Области применения: в производстве азотной кислоты, карбамида, взрывчатых веществ, минеральных удобрений, красителей, полимерных материалов и т.д.

Синтез аммиака из элементов осуществляется по уравнению реакции:



Реакция обратимая, экзотермическая, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ($\Delta H_{298} = -91,96$ кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической. Изменению энтропии в данном случае тоже отрицательно ($\Delta S_{298}^0 = -198,13$ кДж/моль·К) и не благоприятствует протеканию реакции. При отрицательном значении ΔS^0 повышение температуры уменьшает вероятность протекания реакции, так как при этом ΔG^0 становится все более положительной величиной.

Поэтому, чем выше температура, тем менее термодинамически вероятным будет процесс.

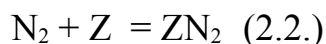
Поскольку процесс синтеза аммиака является обратимым, экзотермическим и идет с уменьшением числа молей, для смещения равновесия вправо необходимо снижать температуру и увеличивать давление.

Синтез аммиака не идет в газовой фазе даже при очень высоких температурах из-за высокой энергии активации. Для ее снижения процесс необходимо проводить на поверхности катализатора.

Наибольшей каталитической активностью обладают Fe, Os, W, Pt, Ru. В промышленности нашли применения железные катализаторы, получаемые сплавлением оксидов железа с активаторами (промоторами) и последующим восстановлением оксидов железа. В качестве активаторов применяют Al_2O_3 и K_2O для уменьшения роста кристаллов железа и для облегчения диффузии образовавшегося аммиака с поверхности катализатора соответственно.

Катализатор из активированного железа необратимо отравляется сернистыми соединениями и обратимо –кислородосодержащими соединениями. Поэтому перед синтезом свежая АВС подвергается тщательной очистке.

Таким образом, процесс является гетерогенно-каталитическим. Лимитирующая стадия – хемсорбция азота на поверхности катализатора.



$\text{ZN}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{Z}$ (2.3.), где Z – свободный центр поверхности катализатора.

Так как синтез аммиака идет в кинетической области, то для увеличения скорости процесса необходимо увеличивать температуру.

Катализатор – активированное железо, работает в узком температурном интервале 420-500⁰С, что и будет определять температуру синтеза.

Выбор давления.

Осуществляются три режима работы:

- 1). Низкое 10-20 МПа
- 2) Среднее 28-35 МПа
- 3) Высокое 45 –100 МПа.

Установки низкого давления применяются редко, из-за их малой экономичности и сложности схемы.

Преимущества аппаратов высокого давления: увеличивается концентрация аммиака в газе, растет производительность установок, проще схема. Однако, наряду с позитивными моментами, существуют и недостатки: увеличивается концентрация инертных примесей, большой расход электроэнергии, уменьшается срок службы катализатора.

Большинство установок в промышленности работают при среднем давлении – 30 – 32 МПа.

Повышение давления оказывает положительное влияние как на выход, так и на скорость процесса, так как скорость прямой реакции зависит от давления в степени 1,5, а скорость обратной реакции – в степени 0,5.

Выбор соотношения исходных компонентов.

Так как процесс синтеза аммиака является обратимым несмещенным, то избыток компонента не сможет существенно сместить равновесие реакции. И с другой стороны, лимитирующая стадия – хемсорбция азота, поэтому для увеличения скорости процесса он должен быть выбран, как реагент, используемый в избытке. А это приведет к накоплению инертных и снижению давления в системе, что в свою очередь снизит выход и скорость процесса.

Таким образом, целесообразно поддерживать стехиометрическое соотношение исходных компонентов, т.е. $N_2:H_2=1:3$

Для увеличения степени использования сырья процесс проводят по циркуляционной схеме вдали от положения равновесия с большими объемными скоростями. Повышение объемной скорости приводит к снижению выхода аммиака, но в целом ведет к увеличению интенсивности процесса.

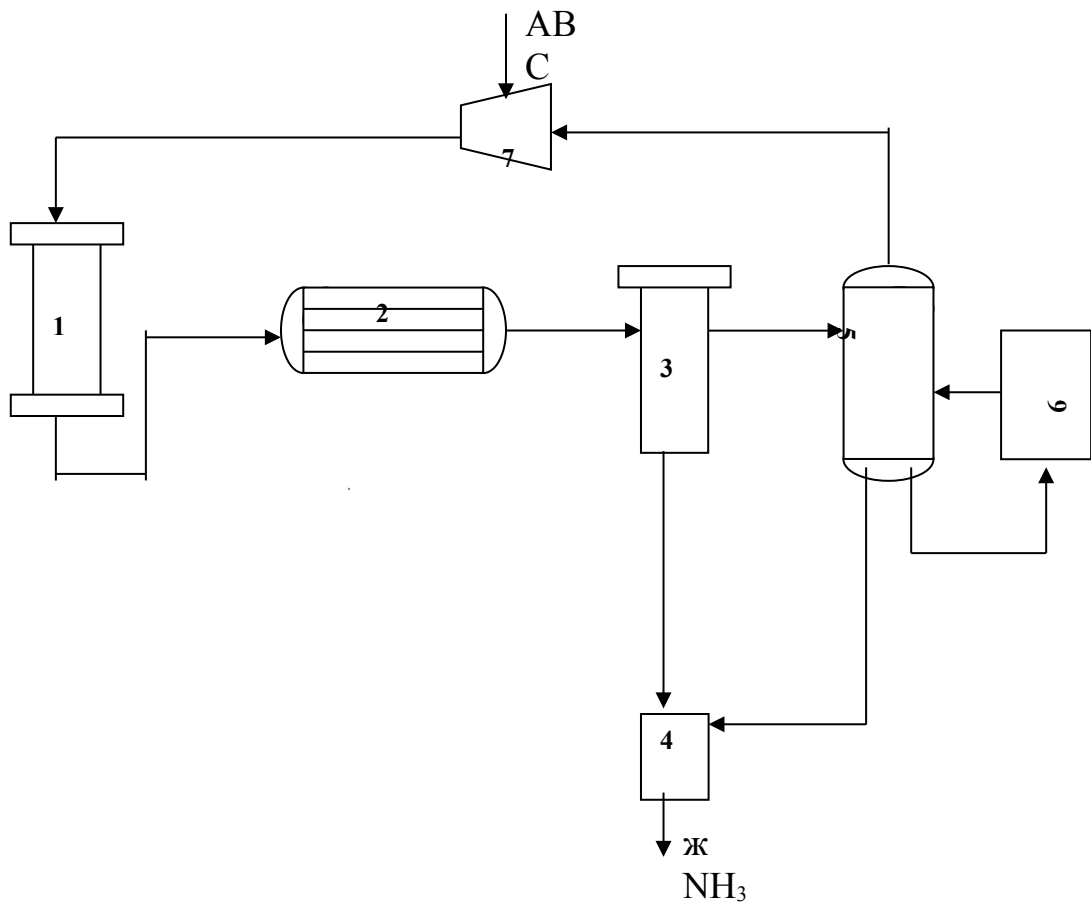
Для предотвращения накопления инертных в циркуляционном газе проводят отдувку – часть циркуляционного газа выбрасывают в атмосферу с таким расчетом, чтобы количество инертных, поступающих со свежим газом, было равно количеству инертных, удаляемых из системы отдувкой.

Для разрешения противоречия между выходом и скоростью, процесс проводят по линии оптимальных температур. Для этого в колонне синтеза предусмотрена подача холодного байпасного газа после каждого слоя катализатора.

Технологическое оформление процесса синтеза аммиака.

В современных агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности процесс ведут на плавленных железных катализаторах при температурах 420-500⁰С, давлении 25-32 МПа, объемной скорости 15-20 тыс.ч⁻¹.

На рис. 2.1. представлена упрощенная технологическая схема синтеза аммиака.



Error: Reference source not found

2.1. Упрощенная технологическая схема синтеза аммиака:

1 – колонна синтеза, 2 – теплообменник, 3 – сепаратор, 4 – сборник жидкого аммиака, 5 – конденсационная колонна, 6 – испаритель, 7 – компрессор.

Газообразная азото-водородная смесь поступает в компрессор (7) и сжимается до 30 МПа. Затем поступает в колонну синтеза (1), где при температуре 450—500⁰С идет реакция (2.1.). Из колонны синтеза выходит смесь, содержащая: азот, водород и аммиак.

Дальнейшие действия необходимо направить на отделение образовавшегося аммиака от непрореагировавшей азото-водородной смеси. Это можно сделать, превратив аммиак в жидкость.

Поэтому смесь направляют в теплообменник (2), где она охлаждается.

В сепараторе (3) жидкий аммиак отделяется и поступает в сборник жидкого аммиака (4).

Газообразная смесь: H_2 , N_2 , NH_3 проходит конденсационную колонну (5) и поступает в испаритель жидкого аммиака (6). В межтрубном пространстве испарителя кипит автономный жидкий аммиак при температуре -5^0C . Газообразная смесь в испарителе охлаждается, в результате чего весь газообразный аммиак превращается в жидкий. Для отделения жидкого аммиака от непрореагировавшего азота и водорода смесь возвращают в нижнюю часть конденсационной колонны (5), где расположено сепарационное устройство. Жидкий аммиак отделяется и стекает в сборник жидкого аммиака (4). Непрореагировавшая азото-водородная смесь идет на рециркуляцию.

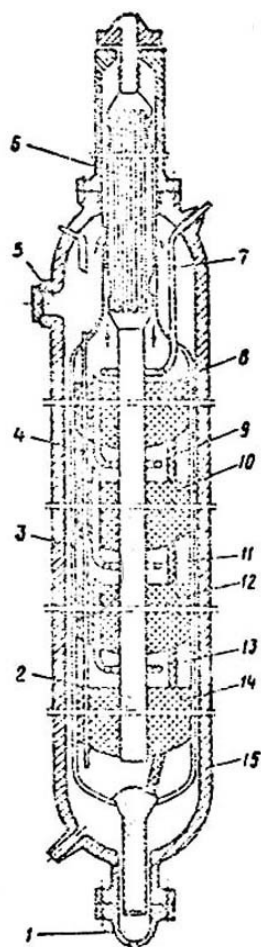
Для поддержания в циркуляционном газе постоянного содержания инертных производится отдувка. Часть циркуляционного газа выбрасывается в атмосферу с таким расчетом, чтобы количество инертных примесей, поступающее со свежим газом, было равно количеству инертных, удаляемых из системы отдувкой.

На рис. (2.2) и (2.3.) представлены основные аппараты технологической схемы синтеза аммиака.

Оборудование агрегата.

Колонна синтеза. В агрегатах мощностью 1360 т/сут получили распространение аксиальные четырехполочные насадки с предварительным теплообменником и трехполочные с выносным теплообменником. На рис.2.2. показана четырехполочная колонна с аксиальными насадками.

Рис.2.2. Четырехполочная колонна синтеза аммиака:



1 –люк для выгрузки катализатора, 2 –центральная труба, 3 –корпус катализаторной коробки, 4 –термопарный чехол, 5 –загрузочный люк, 6 – теплообменник, 7, 9, 11, 13 –ввод байпасного газа, 15 –корпус колонны.

Основной поток газа поступает в колонну снизу, проходит по кольцевой щели между корпусом колонны 15 и кожухом катализаторной коробки 3 и поступает в межтрубное пространство теплообменника 6. Здесь синтез газ нагревается конвертированным газом до 420-440⁰С и проходит последовательно четыре слоя катализатора 8, 10,

12, 14, между которыми подается холодный байпасный газ. После четвертого слоя катализатора газовая смесь при 500-515⁰С поднимается по центральной трубе 2, проходит по трубкам теплообменника 6, охлаждаясь при этом до 320-350⁰С, и выходит из колонны.

Конденсационная колонна. (Рис.2.3.). Представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоит из теплообменника и сепаратора, размещенного под теплообменником. Охлаждаемый газ идет по межтрубному пространству теплообменника, а газ после сепарации аммиака – по трубам.

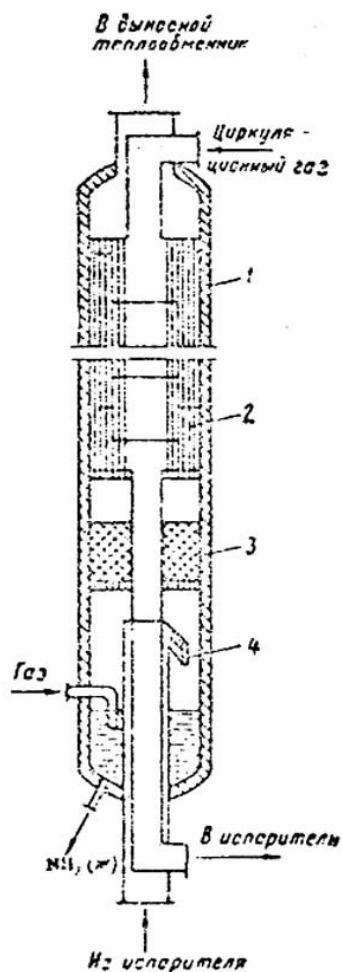


Рис.2.3. Конденсационная колонна:

1 –корпус, 2- теплообменник, 3 – отбойник, 4 –сепарационное устройство.

Газ, охлажденный в испарителе, через нижний штуцер поступает в сепарационное устройство 4, в котором создается вращательное движение, при этом частицы жидкости отделяются от газового потока, собираются в нижней части аппарата и непрерывно выводятся. Газ поднимается вверх, проходит

отбойник 3 и, проходя трубное пространство, отдает свой холод. Свежий газ, входящий через боковой штуцер в нижней части аппарата, барботирует через слой жидкого аммиака, освобождаясь от паров воды и CO₂

Перспективные направления развития производства аммиака.

1. Увеличение единичной мощности аппарата.
1. Создание энерготехнологических схем.
2. Синтез низкотемпературного катализатора.

Глава 3

Производство азотной кислоты

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Она образует растворимые в воде соли (нитраты), обладает нитрующим и окисляющим действием по отношению органических соединений, в концентрированном виде пассивирует черные металлы. Все это обусловило широкое использование азотной кислоты в народном хозяйстве и оборонной технике.

Области применения: в производстве удобрений, нитролаков, пластических масс, лекарственных препаратов, красителей и т.д.

Сырье для производства азотной кислоты.

Сырьем для производства азотной кислоты служат аммиак, воздух и вода. Синтетический аммиак обычно загрязнен примесями: катализаторная пыль, смазочные масла (при сжатии поршневыми компрессорами). Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака.

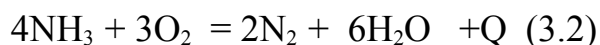
Тонкой очистке аммиачно-воздушная смесь подвергается в фильтре с поролитовыми трубками.

Атмосферный воздух, применяемый в производстве азотной кислоты, забирается на территории завода или вблизи от него. Этот воздух загрязнен газообразными примесями и пылью. Поэтому он подвергается тщательной очистке во избежание отравления катализатора окисления аммиака. Очистку проводят в скруббере, орошаемом водой, затем в двухступенчатом фильтре.

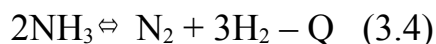
Вода, применяемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей.

Производство азотной кислоты состоит из трех стадий: I-стадия – каталитическое окисление аммиака, II-стадия – окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV), III-стадия – абсорбция диоксида азота.

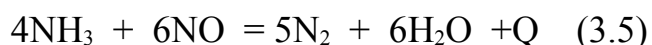
I-стадия.-каталитическое окисление аммиака.



Кроме реакций (1-3) в контактном аппарате возможно протекание других побочных реакций, снижающих селективность процесса. Так, например, при повышении времени контактирования больше оптимального, возможна термическая диссоциация аммиака:



При повышении линейной скорости аммиачно-воздушной смеси, низкой температуре, отравлении катализатора происходит проскок аммиака, что приводит к образованию элементарного азота:



Таким образом, процесс окисления аммиака до оксида азота (II) является сложным, т.к. наряду с целевым получают побочные продукты.

О равновесном состоянии основной реакции (1) можно судить по величине константы равновесия, которая при температуре 900⁰С равна 10⁵³. Известно, что для обратимых реакций константы равновесия имеют значения в пределах 10⁻² – 10². Наиболее вероятные побочные реакции 2-3 также имеют значения констант равновесия намного превышающие величину 10². Поэтому процесс окисления аммиака до оксида азота (II) – необратимый.

Энергетическая характеристика: процесс окисления аммиака до оксида азота (II) имеет отрицательный тепловой эффект, идет с выделением теплоты, т.е. является экзотермическим.

Выбор оптимальных условий проведения процесса.

1. Катализатор.

Реакция (11.1) в объеме не идет даже при высоких температурах из-за большой величины энергии активации. Для реализации этой реакции необходимы катализаторы, активно адсорбирующие кислород. В промышленности чаще всего применяют платиново-родиевые катализаторы. Окисление аммиака на этих катализаторах протекает очень быстро, время контактирования – 10⁻⁴ сек, выход при этом составляет 98%.

Неплатиновые катализаторы, состоящие из оксидов железа и хрома, также дают высокие выходы (около 96%), но скорость реакции уменьшается в 100 раз.

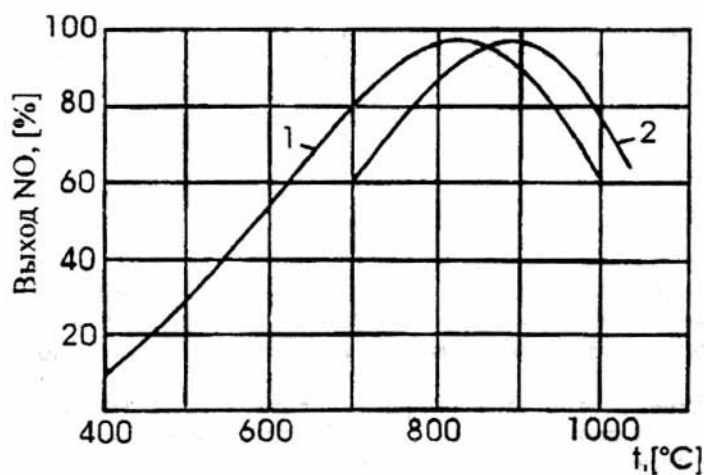
Таким образом, процесс окисления аммиака до оксида азота (II) является гетерогенно-каталитическим, идет во внешнедиффузионной области. Лимитирующая стадия – диффузия аммиака к поверхности катализатора.

Помимо активности, катализатор должен обладать селективностью, так как состав конечных продуктов будет определяться соотношением скоростей реакций 3.1 – 3.3.

2. Температура.

На платиновом катализаторе зависимость выхода NO от температуры имеет максимум, рис. 3.1.

Рис. 3.1. Зависимость практического выхода оксида азота (II) от температуры:



1 –при давлении 0,1 МПа, 2 –при давлении 0,8 МПа.

Такой характер кривой определяется влиянием температуры на возможность протекания побочных реакций.

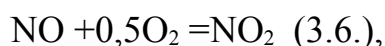
При низких температурах, примерно до 500°C, когда количество адсорбированного кислорода сравнительно невелико, окисление аммиака протекает в основном с образованием элементарного азота. С повышением температуры до 700-800°C выход NO возрастает, так как увеличивается доля активных центров катализатора, занятых кислородом, и растет скорость диффузии исходных веществ к поверхности катализатора. При дальнейшем повышении температуры

происходит десорбция кислорода и резко возрастают скорости побочных реакций.

3. Давление.

Давление в процессе окисления аммиака связано с температурой. Чем выше давление, тем требуется более высокая температура для достижения одного и того же выхода (рис.11.1.).

Проведение процесса под давлением имеет ряд преимуществ: повышается скорость процесса, увеличивается интенсивность катализатора, значительно возрастает скорость реакции:



которая является лимитирующей в производстве азотной кислоты.

В промышленности процесс окисления аммиака до оксида азота (II) проводят при давлении – 0,8 МПа.

4. Соотношение исходных компонентов.

При стехиометрическом соотношении кислорода к аммиаку равном 1,25 в смеси будет содержаться 14,4 об.% аммиака, что соответствует области взрывоопасных концентраций. Кроме этого, при таком соотношении часть активных центров катализатора не заполняется кислородом, что будет способствовать протеканию побочных реакций с образованием элементарного азота.

В промышленности отношение кислорода к аммиаку поддерживается в пределах 1,7-1,9.

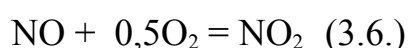
Повышение соотношения выше 1,9 незначительно сказывается на выходе оксида азота (II), но приводит за счет введения азота воздуха к снижению концентрации NO в нитрозных газах.

Таким образом, процесс окисления аммиака до оксида азота (II) является: сложным, необратимым, экзотермическим, гетерогенно-каталитическим. Оптимальные условия проведения: катализатор –

платиново-родиевый, температура -900°C , давление $-0,8$ МПа, O_2/NH_3 в пределах 1,7-1,9.

Вторая стадия получения азотной кислоты – окисление оксида азота (II).

Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака содержат оксид азота (II), азот, кислород и пары воды. При переработке нитрозных газов в азотную кислоту необходимо окислить оксид азота (II) до диоксида.



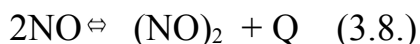
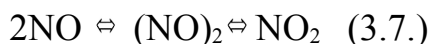
Реакция окисления обратима, протекает с уменьшением объема и сопровождается выделением теплоты. Следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье снижение температуры и повышение давления способствуют смещению равновесия реакции вправо, т.е. в сторону образования целевого продукта.

При температурах ниже 100°C равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования NO_2 . При более высокой температуре равновесие реакции смещается в левую сторону и при температурах выше 700°C образование диоксида азота практически не происходит. В связи с этим в горячих нитрозных газах, выходящих из контактного аппарата, диоксид азота отсутствует, и для его получения газовую смесь необходимо охладить до температуры ниже 100°C .

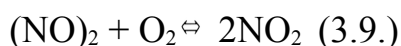
Окисление оксида азота(II) – самая медленная стадия производства азотной кислоты. Поэтому увеличение скорости этой стадии особенно необходимо для увеличения скорости всего производства.

Реакция окисления NO в NO_2 ускоряется при понижении температуры, а с повышением температуры замедляется почти до полного прекращения. Для объяснения этого явления предложено несколько гипотез, одна из которых, наиболее признанная, заключается в

том, что окисление NO в NO₂ идет через образование промежуточного продукта – димера оксида азота (II).



Реакция образования димера обратимая и экзотермическая. Для смещения равновесия вправо необходимо снижать температуру.



Скорость процесса выражается формулой: $r = k \cdot P_{(\text{NO})_2} \cdot P_{\text{O}_2}$ (3.1)

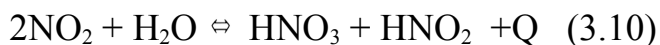
Т.е. скорость процесса зависит от концентрации димера, а концентрация димера увеличивается с понижением температуры.

Процесс окисления NO в NO₂ проводят при температуре 10-50⁰С.

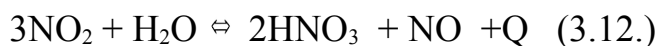
Таким образом, процесс получения диоксида азота является простым, обратимым, экзотермическим, гомогенным. Его проводят при температуре 10-50⁰С, давлении –0,8 МПа, с избытком кислорода.

Третья стадия получения азотной кислоты - абсорбция диоксида азота.

Абсорбция протекает по схеме:



Суммарное взаимодействие NO₂ с водой можно представить уравнением реакции:



Процесс абсорбции – гетерогенный, состоит из следующих стадий:

1). Диффузия оксидов азота из газовой фазы в жидкую.

2). Химическое взаимодействие оксидов азота с водой с образованием азотной и азотистой кислот.

3). Разложение азотистой кислоты и перенос оксида азота (II) в газовую фазу.

Лимитирующая стадия процесса – диффузия.

Скорость процесса абсорбции диоксида азота можно определить по формуле:

$$r = kF\Delta, \text{ где } \Delta - \text{ движущая сила процесса, равная } P_{NO_2}^e - P_{NO_2}^*$$

Для увеличения движущей силы процесса необходимо снижать парциальное давление диоксида азота над жидкостью (подбор поглотителя) и снижать температуру, так как процесс абсорбции диоксида азота – экзотермический.

В качестве абсорбента используют воду, так как над ее поверхностью нет паров NO_2 . Процесс проводят при температуре $40^{\circ}C$, так как это температура разложения азотистой кислоты.

Для увеличения движущей силы процесса также применяют противоток.

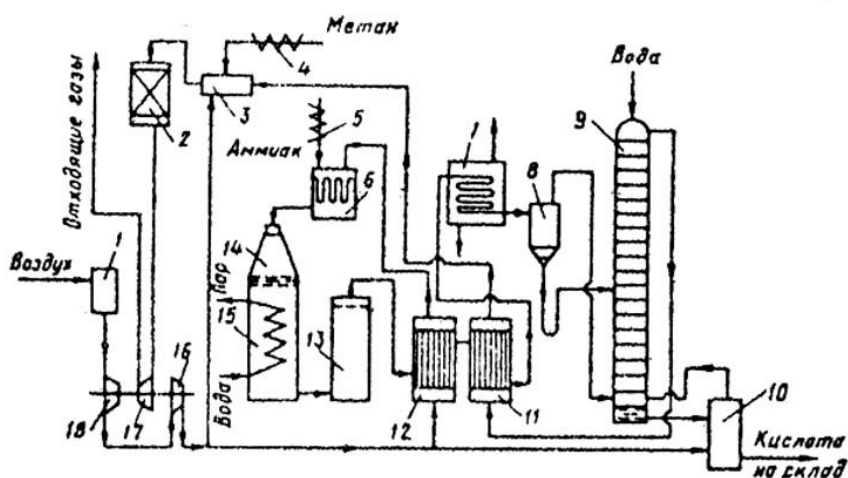


Рис. 3.2. Схема производства азотной кислоты под давлением.

1 –фильтр воздуха, 2 –реактор каталитической очистки, 3 –топочное устройство, 4 –подогреватель метана, 5 –подогреватель аммиака, 6 –смеситель аммиака и воздуха, 7 –холодильник-конденсатор, 8 –сепаратор, 9 –абсорбционная колонна, 10 –продувочная колонна, 11 –подогреватель отходящих газов, 12 –подогреватель воздуха, 13 –сосуд для окисления нитрозных газов, 14 –контактный аппарат, 15 –котел-утилизатор, 16, 18 –двухступенчатый турбокомпрессор, 17 –газовая турбина.

Атмосферный воздух очищается в фильтре 1, последовательно сжимается в компрессорах 18 и 16 до 0,716 МПа и поступает в подогреватель воздуха 12, где нагревается до 250-270⁰С теплотой нитрозных газов. Подогретый воздух поступает в смеситель 6, куда также подают предварительно нагретый в подогревателе 5 аммиак. Затем аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат 14, где происходит каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II).

Конверсия аммиака протекает на платинородиевых сетках при температуре 870-900⁰С. Затем нитрозные газы поступают в котел-утилизатор 15, расположенный под контактным аппаратом. В котле за счет охлаждения нитрозных газов до 170⁰С происходит испарение химически очищенной деаэрированной воды, питающей котел-утилизатор. При этом получают пар с давлением 1,5 МПа и температурой 230⁰С, который выдается потребителю.

После котла-утилизатора нитрозные газы поступают в окислитель нитрозных газов 13. Он представляет собой полый аппарат, в верхней части которого установлен фильтр из стекловолокна для улавливания

платинового катализатора. Частично окисление нитрозных газов происходит в котле-утилизаторе (40%). В окислителе нитрозные газы нагреваются до 300-335⁰. Эта теплота используется в подогревателе воздуха 12. Охлажденные в теплообменнике 12 нитрозные газы поступают для дальнейшего охлаждения в теплообменник 11. Затем нитрозные газы направляют в холодильник-конденсатор 7, охлаждаемый оборотной водой. При этом конденсируются водяные пары и образуется слабая азотная кислота. Нитрозные газы отделяют от сконденсировавшейся азотной кислоты в сепараторе 8, из которого азотную кислоту направляют в абсорбционную колонну 9 на 6-7 тарелку, а нитрозные газы – под нижнюю тарелку абсорбционной колонны. Сверху в колонну подают охлажденный паровой конденсат. Образующаяся в верхней части колонны азотная кислота низкой концентрации перетекает на нижележащие тарелки. За счет поглощения оксидов азота концентрация кислоты постепенно увеличивается и на выходе достигает 55-58%, причем содержание растворенных в ней оксидов достигает 1%. Поэтому кислота направляется в продувочную колонну 10, где подогретым воздухом из нее отдувают оксиды азота, и отбеленная азотная кислота поступает на склад. Воздух после продувочной колонны подается в нижнюю часть абсорбционной колонны 9.

Степень абсорбции оксидов азота достигает 99%. Выходящие из колонны хвостовые газы с содержанием оксидов азота до 0,11% проходят подогреватель 11 и поступают в топочное устройство (камера сжигания) 3 установки каталитической очистки. Здесь газы нагреваются за счет горения природного газа, подогретого предварительно в подогревателе 4, и направляются в реактор с двухслойным катализатором 2, где первым слоем служит оксид алюминия, с нанесенным на него палладием, вторым слоем – оксид алюминия.

Очистку осуществляют при 760⁰С. Очищенные газы поступают в газовую турбину 17 и выбрасываются в атмосферу.



Выбрасываемые в атмосферу газы не наносят вред окружающей среде.

Конструкции контактных аппаратов.

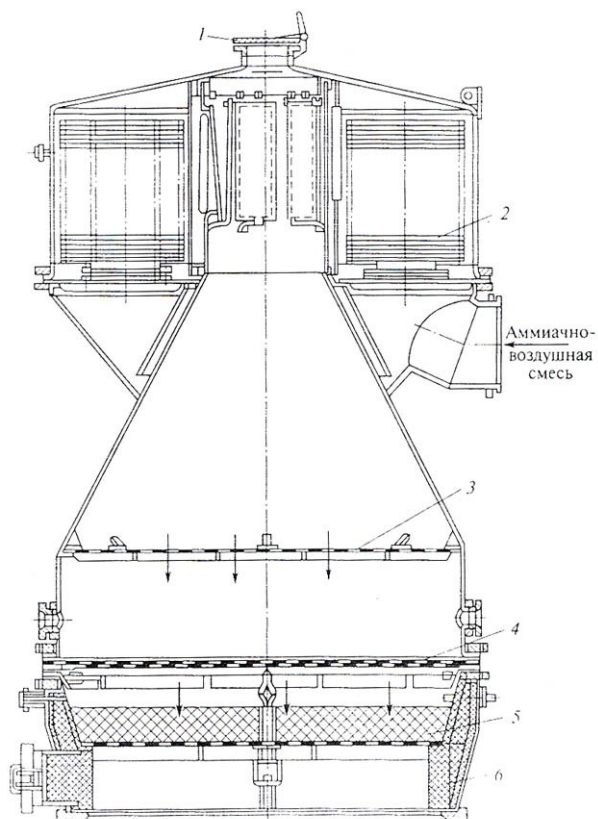


Рис.3.3. Контактный аппарат, совмещенный с картонным фильтром.
1- аварийная мембрана, 2- картонные фильтры, 3-распределительная решетка, 4- катализаторные сетки, 5- слой колец, 6- жаростойкая футеровка.

Контактный аппарат работает под атмосферным давлением, аммиачно-воздушная смесь подается сверху. Для тонкой очистки аммиачно-воздушной смеси в верхней части аппарата расположен картонный фильтр 2. Катализаторные сетки 4 опираются на колосники. Ниже на распределительной решетке 3 расположен слой металлических колец 5, выполняющих роль аккумулятора теплоты, а также служат для улавливания наиболее крупных частиц платины, уносимых газом.

Наиболее распространено улавливание платины фильтрованием нитрозных газов. Для этого используют механические фильтры разнообразных конструкций и фильтрующие материалы. В основном фильтры набивают непрерывным стекловолокном. В настоящее время разработаны массы на основе оксида кальция, которые химически связывают пары платины. При этом способе улавливания сорбент устанавливается непосредственно в контактном аппарате за катализаторными сетками и работает у условиях окисления аммиака.

Сочетание химического связывания (массой на основе оксида кальция) и применение обычных механических фильтров с насадкой из волокнистых материалов позволяет довести степень улавливания платины до 85-90%.

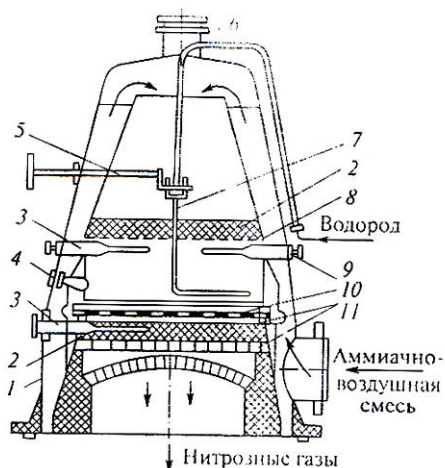


Рис.3.4. Контактный аппарат, работающий под давлением 0,716 МПа. 1- корпус, 2- кольца Рашига, 3- термопары, 4- смотровое окно, 5- поворотный механизм, 6- взрывная пластина, 7- трубка для разогрева катализатора, 8- распределительная решетка, 9- пробоотборник, 10- катализаторные сетки, 11- колосники.

Контактный аппарат состоит из двух частей: верхней в виде усеченного конуса и нижней цилиндрической. Между конусообразной и цилиндрической частями в специальной кассете расположены 12 платиновых катализаторных сеток. Кассета с катализаторными сетками установлена на решетке из концентрических колец. Под ними на колосниковой решетке размещен слой керамических колец, уложенных правильными рядами. Слой колец, с одной стороны, частично улавливает платину, с другой – стабилизирует тепловой режим на катализаторных сетках.

Аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат сбоку, огибает внутренний конус и сверху подается на катализаторные сетки. Верхний штуцер аппарата перекрыт предохранительной взрывной пластиной, которая разрывается в случае внезапного повышения давления внутри аппарата.

Для снижения потерь платины перспективным является проведение процесса окисления аммиака в двухступенчатом катализаторе, в котором первой ступенью служат катализаторные сетки, второй – оксиды металлов.

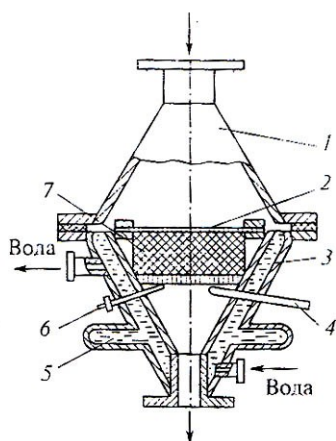


Рис.3.5. Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором, работающий под давлением 0,54 МПа: 1- верхний конус, 2- платиновые сетки, 3- нижний конус, 4-трубка для отбора проб, 5- водяная рубашка, 6- термопара, 7- неплатиновый катализатор.

На платиноидных сетках осуществляется первая ступень окисления аммиака. Неплатиновый катализатор загружают в катализаторную корзину из жаропрочной стали. На опорные ребра, приваренные к корпусу аппарата, укладывают литую колосниковую решетку из жаропрочной стали. Поверх решетки размещают нихромовые сетки, которые перекрывают все зазоры между корпусом и корзиной, во избежание проскока аммиака и уноса потоком газа таблеток катализатора. В качестве неплатинового катализатора используют железохромовый катализатор.

Глава 4

Производство серной кислоты.

Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это тем, что она самая дешевая из всех кислот, а также ее свойствами. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны. Она применяется при получении минеральных удобрений, кислот, солей, взрывчатых веществ, в металлургической, текстильной, пищевой промышленности и т.д.

Химическая промышленность выпускает три вида товарной кислоты:

- башенная кислота - 75%
- контактная кислота - 92,5%
- Олеум - 20% свободного SO_3

Сырьем в производстве серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых могут быть получена сера или непосредственно оксид серы (IV).

Природные залежи самородной серы невелики. Чаще всего сера находится в природе в форме сульфидов или сульфатов металлов, а также входит в состав нефти, каменного угля. Природного и попутного газов.

Таким образом, сырьевые источники производства серной кислоты достаточно многообразны, хотя до сих пор в качестве сырья используют элементарную серу и железный колчедан. Ограниченное использование

таких видов сырья, как топочные газы тепловых электростанций и газы медеплавильного производства, объясняется низкой концентрацией в них оксида серы (IV). Причем доля колчедана в балансе сырья уменьшается, а доля серы возрастает.

Основные этапы получения серной кислоты.

Получение серной кислоты из самородной серы состоит из трех стадий: 1- получение диоксида серы обжигом элементарной серы, 2- окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI), 3- абсорбция триоксида серы.

1.Получение обжигового газа из серы.



При сжигании серы протекает необратимая экзотермическая реакция с выделением очень большого количества теплоты: $\Delta H = -362,4$ кДж/моль.

Сначала серу расплавляют, потом сжигают. Процесс гомогенный, т.к. теплоты реакции горения серы достаточно для ее испарения.

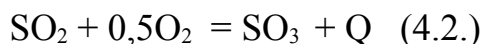
Процесс сжигания можно проводить в печах двух типов: форсуночные и циклонные.

Концентрация диоксида серы зависит от соотношения серы и воздуха. Воздух берут в избытке для снижения температуры в печи.

Процесс проводят при температуре 1300°C и получают обжиговый газ, содержащий 13-14% SO_2 .

Из печи обжиговый газ поступает в котел-утилизатор и далее в последующие аппараты.

2. Контактное окисление оксида серы (IV).



Реакция окисления сернистого газа в серный простая, обратимая, экзотермическая.

С термодинамической точки зрения для смещения равновесия в сторону образования продукта необходимо: снижать температуру, увеличивать давление, использовать избыток одного из компонентов, а также выводить продукт из зоны реакции.

С кинетической точки зрения для увеличения скорости процесса необходимо повышать температуру. Однако, даже при высоких температурах реакция в газовой фазе не идет из-за высокой энергии активации. Для ее снижения процесс окисления сернистого газа в серный проводят на поверхности твердого катализатора.

Выбор оптимальных условий проведения процесса.

1. Катализатор.

Процесс окисления диоксида серы с заметной скоростью для различных катализаторов начинается при определенной температуре – температуре зажигания. Реакция ускоряется в присутствии платины ($E=70$ кДж/моль) при температуре 250°C , оксида железа (III) ($E=150$ кДж/моль) при температуре 550°C , оксида ванадия (V) при температуре не ниже 400°C ($E=90$ кДж/моль).

Платиновый катализатор обладает наибольшей активностью, однако дорог и быстро отравляется ядами (мышьяком, селеном, хлором). Оксид железа (III) – малоактивный катализатор.

Ванадиевая контактная масса, например, марки БАВ имеет примерный состав: $V_2O_5 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot 2KCl \cdot 12SiO_2$ /

Активными компонентами ванадиевых катализаторов являются сульфо- и пиросульфованадаты калия, которые в условиях проведения реакции находятся в расплавленном состоянии на поверхности кремнеземистого носителя. Формы контактной массы – гранулы, кольца. Рабочий интервал температур 400-650⁰С. При температурах выше 650⁰С активность катализатора уменьшается из-за разрушения активного комплекса $V_2O_5K_2S_2O_7$ до кристаллического пентаоксида ванадия, который катализатором не является. При температурах ниже 400⁰С возможно образование каталитически неактивного соединения – сульфата ванадила $VOSO_4$.

Гетерогенно-каталитический процесс окисления диоксида серы в триоксид состоит из следующих стадий:

- 1). Перенос газообразных веществ из объема к поверхности катализатора (внешняя диффузия).
- 2). Диффузия реагирующих веществ внутри пор катализатора (внутренняя диффузия).
- 3). Абсорбция SO_2 и O_2 на катализаторе.
- 4). Химическое взаимодействие исходных веществ с участием катализатора.
- 5). Десорбция SO_3 .
- 6). Диффузия SO_3 внутри зерна катализатора к его поверхности (внутренняя диффузия).
- 7). Отвод продукта реакции в газовую фазу (внешняя диффузия).

Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. В выбранных условиях общая скорость окисления серы (IV) определяется скоростью химической реакции, т.е. протекает в кинетической области.

2. Температура.

Температура выбирается в пределах работы катализатора. Для получения высокого выхода оксида серы (VI) необходима минимальная температура- 400°C , так как реакция обратимая и экзотермическая. Однако скорость процесса при этой температуре мала даже в присутствии катализатора.

Выбор температурного режима, обеспечивающего высокую скорость обратимой экзотермической реакции, довольно сложен, так как изменение температуры различно сказывается на равновесном выходе продукта и на средней скорости процесса.

Если вести процесс при постоянной температуре 600°C , то реакция идет быстро, но, в соответствии с состоянием равновесия, выход целевого продукта уменьшается.

Если вести процесс при постоянной температуре 400°C , получим высокий выход, однако скорость процесса будет чрезвычайно мала.

Для обеспечения высокой интенсивности процесса необходимо проводить окисление оксида серы (IV) при меняющемся температурном режиме.

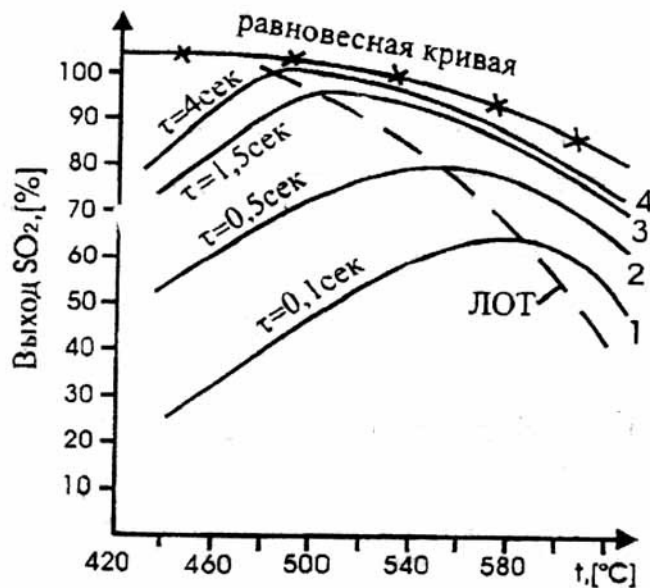


Рис.4.2. Зависимость практического выхода SO_3 от температуры при различном времени контактирования.

На рис.4.2 приведен график зависимости равновесного и практических выходов от температуры. С увеличением времени контактирования максимумы на кривых смещаются в сторону более низких температур. Кривую, соединяющую эти максимумы, называют линией оптимальных температур (ЛОТ). При проведении процесса по линии оптимальных температур окисление оксида серы (IV) протекает с максимально возможными скоростями в каждый момент. Понижение температуры к концу процесса с 600 до 400°C позволяет получить высокий выход продукта.

3. Давление.

Процесс идет с уменьшением объема, поэтому для смещения равновесия вправо необходимо давление увеличивать. В зависимости от выбранной температуры эффективность воздействия давления различна. При низких температурах, когда равновесные степени

контактирования оксида серы (IV) высокие, давление незначительно сказывается на смещении равновесия. При высоких температурах, когда окисление происходит далеко не полностью, давление может стать одним из решающих факторов, обеспечивающих высокую степень контактирования. Повышенное давление имеет значение для агрегатов большой единичной мощности.

В обычных условиях процесс проводят при давлении 0,1 МПа, так как смещения равновесия добиваются другими путями. Степень превращения SO_2 составляет в среднем 99,5-99,8%.

4. Соотношение исходных компонентов.

При стехиометрическом соотношении превращение протекает недостаточно полно. Для смещения равновесия в сторону продукта реакции необходимо брать в избытке один из компонентов. Наиболее оптимальным является следующий состав газовой смеси: 11% O_2 , 7% SO_2 , 82% N_2 , т.е. кислород подают в избытке. Если взять избыток диоксида серы, то произойдет перегрев катализатора, что может вывести его из строя.

Таким образом, процесс окисления оксида серы(IV) в оксид серы (VI) является: простым, обратимым, экзотермическим, гетерогенно-каталитическим. Для получения максимальных выхода и скорости процесса его проводят по линии оптимальных температур (ЛОТ).

Конструкция контактного аппарата должна обеспечить возможность проведения каталитического окисления диоксида серы в условиях оптимального технологического режима. В контактном аппарате расположены пять слоев катализатора. Сначала газ проходит первые три слоя, причем, для реализации линии оптимальных температур он выводится после прохождения каждого слоя в выносные теплообменники для охлаждения.

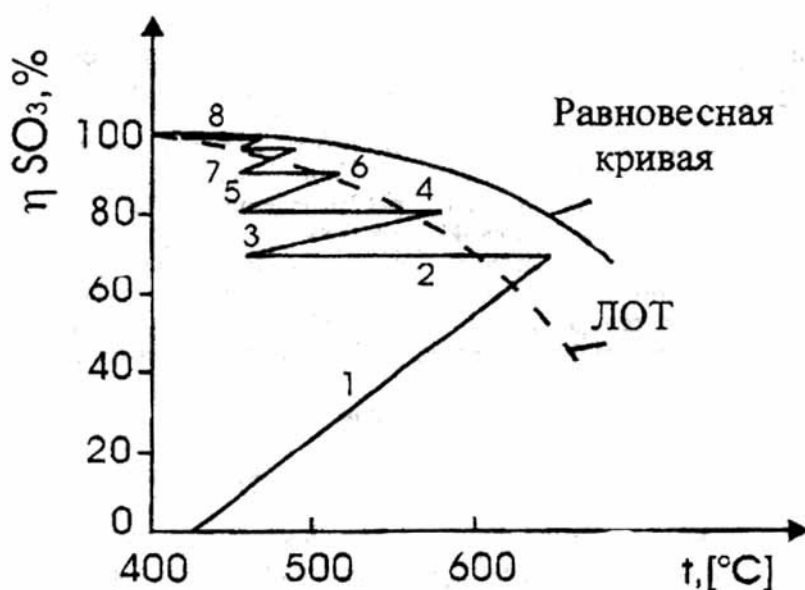


Рис. 4.3. Изменение температуры и выхода при четырехступенчатом контактировании в аппарате со стационарными слоями катализатора:

1, 3, 5, 7 –слои катализатора, 2, 4, 6, 8 – промежуточные теплообменники.

После третьего слоя газ попадает в моногидратный абсорбер и затем подается на 4 и 5 слои катализатора. Т.е. процесс окисления диоксида серы проводят по методу двойного контактирования, (рис.4.4.)

Вывод продукта из зоны реакции смещает равновесие в сторону образования целевого продукта.

3. Абсорбция триоксида серы.

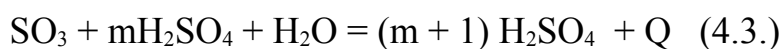
Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным способом является абсорбция триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту.

Абсорбция SO_3 является гетерогенным процессом и скорость его равна: $r = kF(P_{SO_3}^2 - P_{SO_3}^*)$, где $P_{SO_3}^2$ - давление газа, $P_{SO_3}^*$ - парциальное давление, давление паров SO_3 над растворителем.

Для увеличения движущей силы процесса необходимо, чтобы парциальное давление паров SO_3 было минимальным. Однако в качестве абсорбента нельзя использовать растворы, над поверхностью которых велико равновесное парциальное давление паров воды. В этом случае еще не растворенные молекулы SO_3 будут реагировать с молекулами воды в газовой фазе с образованием паров серной кислоты и быстро конденсироваться в объеме с образованием мельчайших капель серной кислоты, диспергироваться в инертной газовой среде – азоте, т.е. с образованием сернокислотного тумана.

Оптимальным абсорбентом является 98,3% серная кислота – моногидрат, соответствующий азеотропному составу. Над поверхностью такой кислоты практически нет ни паров воды, ни паров SO_3 .

Протекающий при этом процесс можно условно описать уравнением:



Использование в качестве поглотителя менее концентрированной кислоты может привести к образованию сернокислотного тумана, а над 100%-ной серной кислотой в паровой фазе довольно велико равновесное парциальное давление SO_3 , поэтому он будет абсорбироваться не полностью.

При высоких температурах над 98,3%-ной серной кислотой может быть значительным парциальное давление самой кислоты, что также будет снижать степень абсорбции SO_3 . Ниже 100°C равновесное давление паров серной кислоты очень мало и поэтому может быть достигнута практически 100%-ная степень абсорбции.

Таким образом, для обеспечения высокой степени поглощения следует поддерживать в абсорбере концентрацию серной кислоты, близкую к 98,3%, а температуру ниже 100°C .

Технологическая схема производства серной кислоты из серы по методу двойного контактирования (ДК) изображена на рис.12.4.

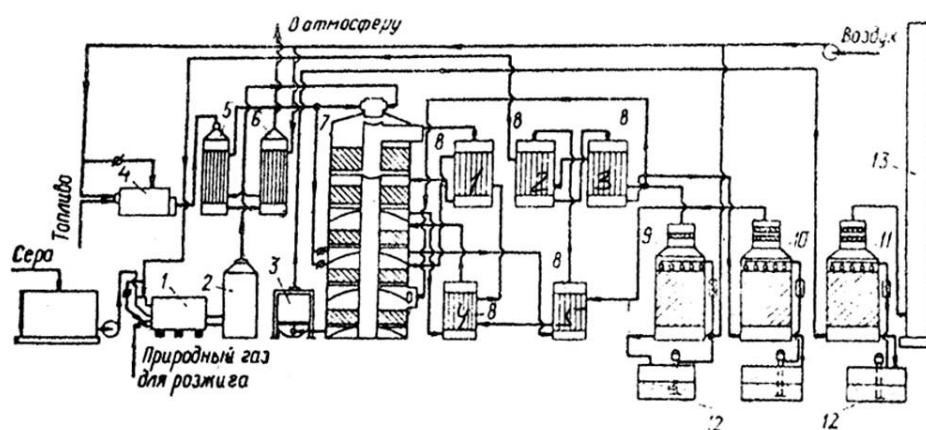


Рис.4.4. Схема производства серной кислоты из серы по методу ДК.

1 –серная печь, 2 –котел-утилизатор, 3 –экономайзер, 4 –пусковая топка, 5, 6 –теплообменники пусковой топки, 7 –контактный аппарат, 8 – теплообменники, 9 –сушильная башня, 10, 11 – первый и второй моногидратные абсорберы, 12 –сборники кислоты, 13 –выхлопная труба.

Серу подают в печь 1, пропуская через плавитель, где она плавится. Также в печь 1 подают воздух, осушаемый в сушильной башне 9, орошаемой 93% серной кислотой. Воздух предварительно нагревается в теплообменниках-8.2, 8.3. Из печи 1 газ (SO_2) поступает в котел-утилизатор 2, где охлаждается до 440°C и направляется в контактный аппарат 7. Воздух нагревается в топке 4, в теплообменниках 5 и 6 и направляется в контактный аппарат. В контактном аппарате размещены пять слоев катализатора.

Для реализации линии оптимальных температур газ после каждого слоя катализатора необходимо охладить. С этой целью предусмотрена система теплообменников 8.

Таким образом, газовая смесь (SO_2 и воздух) после первого слоя катализатора направляется в теплообменник 8.1, затем на второй слой катализатора. После второго слоя газ охлаждается в теплообменнике 8.4 и поступает на третий слой катализатора. После третьего слоя газ, пройдя теплообменники 8.5, 8.2, 8.3, направляется в первый моногидратный абсорбер 10, который орошается 98,3% серной кислотой. После первого моногидратного абсорбера газ поступает на четвертый слой катализатора в контактном аппарате, предварительно пройдя теплообменники 8.3, 8.2 и 8.5. После четвертого слоя вводят дополнительно воздух для охлаждения и интенсификации процесса. После четвертого слоя газ поступает на пятый слой, выходит из контактного аппарата и направляется для подогрева воды в экономайзер 3 и уже оттуда попадает во второй моногидратный абсорбер 11, где происходит окончательное поглощение триоксида серы. Выхлопные газы отводятся из второго моногидратного абсорбера через выхлопную трубу 13. Товарная серная кислота – 92,5% постоянно выводится из сушильной башни 9.

Важнейшими тенденциями развития производства серной кислоты являются: повышение концентрации SO_3 в технологических газах, циклическая система производства, разработка низко-температурных катализаторов, использование теплоты реакций на всех стадиях для выработки водяного пара.

Глава 5.

Производство нитрата аммония.

Нитрат аммония находит широкое применение в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Производство нитрата аммония основано на реакции нейтрализации азотной кислоты газообразным аммиаком с последующим упариванием полученного раствора нитрата аммония.

Нейтрализация. Нейтрализация азотной кислоты аммиаком – это необратимый гетерогенный процесс, протекающий с выделением теплоты по уравнению:



Реакция идет в диффузионной области. Скорость процесс лимитируется диффузией аммиака к поверхности жидкости.

Количество тепла, выделяющееся при нейтрализации складывается из теплового эффекта реакции и теплоты растворения образовавшегося нитрата аммония.

Подогрев компонентов (азотной кислоты и газообразного аммиака) улучшает перемешивание системы, ускоряет процесс нейтрализации и повышает концентрацию NH_4NO_3 .

Упаривание. В результате нейтрализации образуется водный раствор нитрата аммония. При этом за счет теплового эффекта реакции нейтрализации часть воды испаряется в виде пара. Интенсивность испарения зависит от величины теплового эффекта и температуры процесса. Поэтому концентрация образующегося раствора определяется как концентрацией азотной кислоты, так и температурой.

С ростом концентрации азотной кислоты возрастает концентрация образующегося раствора NH_4NO_3 и увеличивается количество выделяющегося пара.

Для испарения воды и концентрирования раствора нитрата аммония можно использовать как внешнее тепло, подводимое к системе, так и теплоту нейтрализации, выделяющуюся в самом процессе.

Использование теплоты нейтрализации для упаривания раствора позволяет: снизить затрату внешнего тепла, обеспечить за счет отвода тепла из системы оптимальный температурный режим процесса нейтрализации и избежать опасных перегревов, исключить применение сложных охлаждающих установок.

В промышленности для получения для получения раствора нитрата аммония используют азотную кислоту с концентрацией 60-65% и поддерживают температуру около 70⁰С.

Технологическая схема производства нитрата аммония.

Технологический процесс производства нитрата аммония состоит из следующих основных стадий: нейтрализация азотной кислоты газообразным аммиаком, выпаривание раствора нитрата аммония, кристаллизация и гранулирование плава.

Газообразный аммиак из подогревателя 1 и азотная кислота из подогревателя 2 при температуре 80-90⁰С поступают в аппарат ИТП 3. Для уменьшения потерь аммиака вместе с паром реакцию ведут в избытке кислоты. Раствор нитрата аммония из аппарата 3 нейтрализуется в донейтрализаторе 4 аммиаком и поступает на упаривание в выпарной аппарат 5. Полученный плав, содержащий 99,7-99,8% селитры при температуре 175⁰С проходит фильтр 21 насосом 20 подается в напорный бак 6, а затем в прямоугольную грануляционную башню 16.

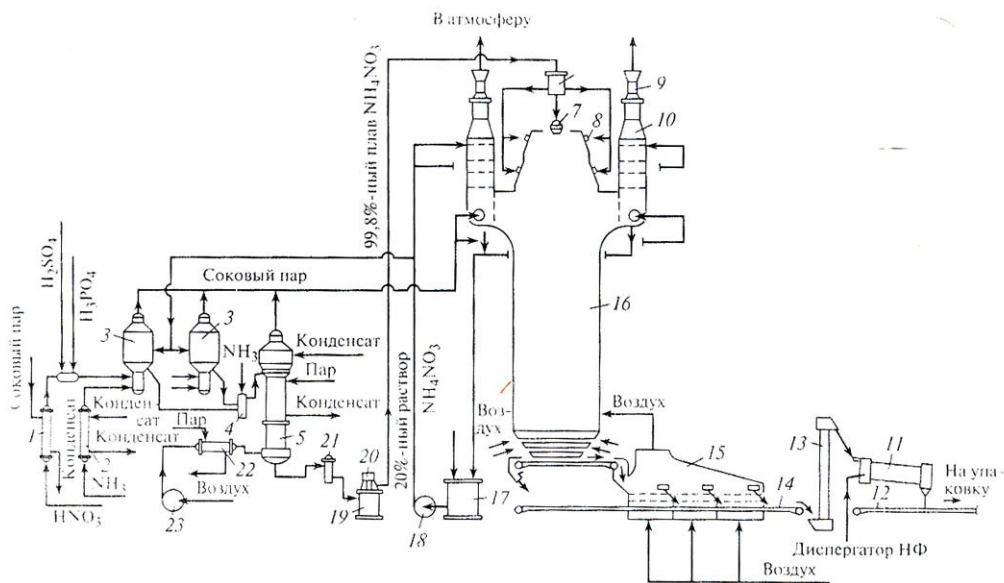


Рис.5.1. Технологическая схема производства аммиачной селитры.

1- подогреватель аммиака, 2- подогреватель азотной кислоты, 3- аппарат ИТН (с использованием теплоты нейтрализации), 4- донейтрализатор, 5- выпарной аппарат, 6- напорный бак, 7,8- грануляторы, 9,23- вентиляторы, 10- промывной скруббер, 11- барабан, 12,14- транспортеры, 13- элеватор, 15- аппарат кипящего слоя, 16- грануляционная башня, 17- сборник, 18,20- насосы, 19- бак для плава, 21- фильтр для плава, 22- подогреватель воздуха.

В верхней части башни расположены грануляторы 7 и 8, в нижнюю часть которых подают воздух, охлаждающий падающие сверху капли селитры. Во время падения капель селитры с высоты 50-55 метров при обтекании их потоком воздуха образуются гранулы, которые охлаждаются в аппарате кипящего слоя 15. Это прямоугольный аппарат, имеющий три секции и решетку с отверстиями. Под решетку вентиляторами

подают воздух. Создается псевдооживленный слой гранул селитры, поступающих по транспортеру из грануляционной башни. Воздух после охлаждения попадает в грануляционную башню.

Гранулы аммиачной селитры транспортером 14 подаются на обработку поверхностно-активными веществами во вращающийся барабан 11. Затем готовое удобрение транспортером 12 направляют на упаковку.

Воздух, выходящий из грануляционной башни, загрязнен нитратом аммония, а соковый пар из нейтрализатора содержит нерореагировавший аммиак и азотную кислоту, а также частицы унесенной аммиачной селитры. Для очистки этих потоков в верхней части грануляционной башни расположены шесть параллельно работающих промывных скрубберов тарельчатого типа 10, орошаемых 20-30% раствором селитры, которая подается насосом 18 из сборника 17. Часть этого раствора отводится в нейтрализатор ИТН для промывки сокового пара, а затем подмешивается к раствору селитры, и, следовательно, используется для выработки продукции. Очищенный воздух отсасывается из грануляционной башни вентилятором 9 и выбрасывается в атмосферу.

Аппаратурное оформление.

Аппарат ИТН – имеет высоту 10 метров и состоит из двух частей: нижней реакционной и верхней сепарационной. В реакционной части находится перфорированный стакан 1, в нижней части которого имеются отверстия для циркуляции раствора. Несколько выше отверстий внутри стакана размещен барботер 2 для подачи газообразного аммиака, над ним – барботер 3 для подачи азотной кислоты. Реакционная парожидкостная

смесь выходит из верхней части реакционного стакана. Часть раствора выводится из аппарата ИТН и поступает в донейтрализатор, а остальная часть (циркуляционная) вновь идет вниз. Выделившийся из парожидкостной смеси соковый пар отмывается на колпачковых тарелках 6 от брызг раствора аммиачной селитры и паров азотной кислоты 20% раствором селитры, а затем конденсатом сокового пара.

Теплота реакции (5.1.) используется для частичного испарения воды из реакционной смеси (отсюда и название аппарата ИТН). Разница в температурах в различных частях аппарата приводит к более интенсивной циркуляции реакционной смеси.

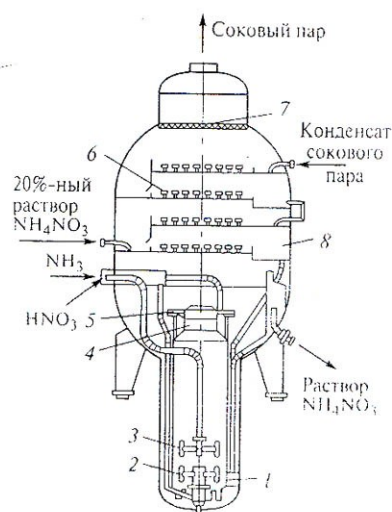


Рис.5.2. Аппарат ИТН: 1- реакционный стакан, 2- барботер аммиака, 3- барботер азотной кислоты, 4- диффузор, 5- завихритель, 6- колпачковая тарелка, 7- брызгоотбойник, 8- промыватель.

Комбинированный выпарной аппарат имеет высоту 16 метров и состоит из двух частей. В нижней части происходит упаривание раствора, проходящего через трубки, обогреваемые перегретым паром, нагретым до

180⁰С воздухом. Верхняя часть аппарата служит для очистки выходящей из аппарата паровоздушной смеси и частичного упаривания поступающего в аппарат нитрата аммония. Из выпарного аппарата выходит плав нитрата аммония концентрацией 99,7% с температурой около 180⁰С.

Грануляционная башня имеет высоту около 65 метров. Через отверстия в нижней части в башню поступает наружный воздух и воздух из охладителя гранул. Поступающий в верхнюю часть башни плав нитрата аммония диспергируется с помощью трех виброакустических грануляторов, в которых струя плава превращается в капли. При падении капель с высоты около 50 метров они затвердевают и превращаются в гранулы.

Глава 6.

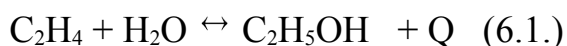
Производство этилового спирта.

Этиловый спирт по объему производства занимает первое место среди всех других органических продуктов. С каждым годом спирт, получаемый из синтетического сырья, все более и более заменяется синтетическим.

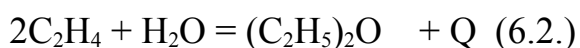
Синтетический спирт из этилена в несколько раз дешевле пищевого и требует меньших затрат труда.

Этиловый спирт широко применяется в различных отраслях промышленности: для получения синтетического каучука, ацетальдегида, уксусной кислоты, искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ и т.д.

Этиловый спирт получают прямой гидратацией этилена:



Помимо основной реакции, протекают побочные:



Таким образом процесс получения этанола: сложный, обратимый, экзотермический.

Чтобы сдвинуть равновесие в сторону гидратации этилена необходимо понижение температуры и повышение давления, так как процесс идет с уменьшением числа молей.

Однако, при температуре ниже 280°C скорость гидратации очень мала, а применение давления свыше 8 МПа экономически не рентабельно.

В качестве катализатора используется фосфорная кислота, нанесенная на широкопористые носители: силикагель или алюмосиликат. Носители, обладающие широкими порами, облегчают протекание диффузии реагентов внутрь зерен пористого катализатора.

В результате обширных исследований и промышленных испытаний установлены следующие условия синтеза этанола: 1) температура $280\text{--}290^\circ\text{C}$, 2) давление 6-8 МПа, 3) концентрация этилена в циркулирующем газе 80-85%(объемн.), 4) молярное отношение воды к этилену 0,6-0,7 : 1, 5) концентрация фосфорной кислоты на поверхности катализатора не ниже 83%, 6) объемная скорость 1800-2500 ч⁻¹.

Перечисленные условия позволяют получить водноспиртовой раствор концентрацией спирта 15-16% при конверсии этилена за один проход 4-6%. Для увеличения степени использования сырья процесс проводят по циркуляционной схеме вдали от положения равновесия с большими объемными скоростями.

Для предотвращения накапливания инертнов в циркуляционном газе проводят отдувку.

Этилен смешивается с водяными парами и вся смесь направляется в теплообменник (1) и затем в печь (2), откуда парогазовая смесь при 280⁰С поступает в гидрататор (3), который заполнен катализатором.

Образовавшаяся в результате реакции смесь продуктов последовательно отдает теплоту в теплообменнике (1) и затем окончательно охлаждается в холодильнике (5). Полная отмывка газа от паров спирта идет в промывной колонне (6).

Непрореагировавший этилен после сжатия смешивается со свежим этиленом и вновь направляется в гидрататор.

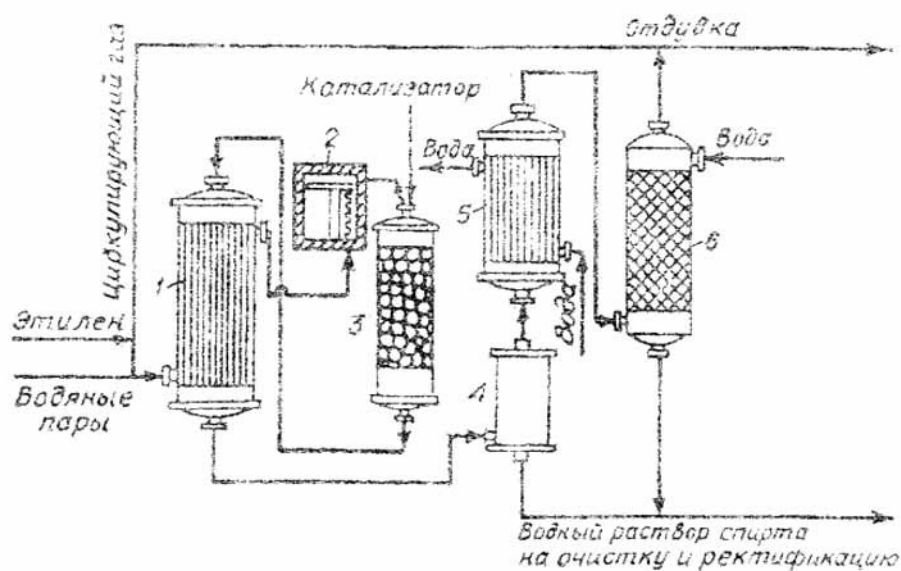


Рис.6.1. Технологическая схема производства этилового спирта прямой гидратацией этилена:

1 –трубчатый теплообменник, 2 –печь, 3 –гидрататор, 4 –сборник, 5 –холодильник, 6 –промывная колонна с насадкой.

Жидкая фаза из сборника 4 и промывной колонны 6 представляет собой 15%-ный водный раствор этанола, содержащий примеси

диэтилового эфира, ацетальдегида и низкомолекулярных полимеров этилена. Этот раствор подвергается ректификации в двух ректификационных колоннах. В первой отгоняют наиболее летучие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй – этиловый спирт в виде азеотропной смеси, содержащей 95% этанола и 5% воды. В кубе колонны остается вода, которую очищают в ионообменной установке и возвращают на гидратацию, организуя замкнутый рецикл по технологической воде. Это позволяет значительно снизить расход свежей воды, исключить сброс отработанной воды в стоки и сократить потери этанола.

Глава 7.

Производство метанола.

Метанол по значению и объемам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью.

Области применения: для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука, в качестве растворителя, для микробиологического синтеза и т.д.

Метанол впервые был обнаружен Р. Бойлем в 1661 году в продуктах сухой перегонки древесины (отсюда название метанола – древесный спирт). В чистом виде выделен в 18344 году Ж. Дюма и Э. Пелиго, установившими его формулу.

Промышленное производство метанола из водорода и оксида углерода (II) впервые было осуществлено в 1923 году и с тех пор непрерывно совершенствуется.

В нашей стране производство метанола впервые организовано в 1934 году в объеме 30 т в сутки на Новомосковском химическом комбинате из водяного газа газификацией кокса.

В качестве сырья для получения метанола могут использоваться: природный газ, синтез-газ производства ацетилена, газы нефтепереработки, твердое топливо.

Твердое топливо сохраняет в качестве сырья определенное значение. Разработка процесса газификации угля с целью получения синтез-газа, содержащего H_2 , CO , CO_2 , может изменить структуру сырьевой базы производства метанола, и неудобный для транспортировки уголь будет превращен в удобный для хранения, транспортировки и использования метанол.

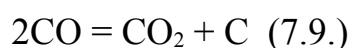
Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:



Реакции (5.4.) и (5.5.) – обратимы, экзотермичны и протекают с уменьшением объема.

С термодинамической точки зрения для смещения равновесия в сторону образования метанола необходимо проводить процесс при низких температурах и высоком давлении. Однако, для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. При этом выбирая температурный режим, следует учитывать образование побочных продуктов: метана, высших спиртов, кетонов и эфиров.

Приведем некоторые побочные реакции:



т.е. процесс получения метанола является сложным.

Побочные реакции обуславливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола.

Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т.е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основными компонентами которых являются оксид цинка или медь.

Катализаторы синтеза метанола весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому первой стадией процесса является очистка газа от сернистых соединений. Сернистые соединения отравляют цинк-хромовые катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы – необратимо. Необходима также тщательная очистка газа от карбонила железа, который образуется в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры. На катализаторе карбонил железа разлагается с выделением элементного железа, что способствует образованию метана.

Процесс получения метанола осуществляется либо на цинк-хромовом катализаторе при давлении 30 МПа, либо на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при давлении 5 МПа.

Цинк-хромовый катализатор работает в области температур 370-390°C, медьсодержащий – 220-280°C.

Таким образом, процесс получения метанола является гетерогенно-каталитическим. Лимитирующая стадия – адсорбция водорода на поверхности катализатора.

Для смещения равновесия реакции вправо процесс проводят с избытком водорода, при следующем соотношении исходных

компонентов- H_2 : $CO = 2,15-2,30$. Кроме того, водород ускоряет процесс, обладая высокой теплопроводностью, позволяет проводить процесс в узком температурном интервале, гидрирует продукты уплотнения на катализаторе, чем повышает срок его службы.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора.

С увеличением объемной скорости подачи сырья содержание метанола в газе снижается, однако за счет большего объема газа, проходящего в единицу времени через тот же объем катализатора, производительность последнего увеличивается. На практике процесс синтеза метанола осуществляют при объемных скоростях 20 000-40 000 $ч^{-1}$. Степень превращения CO за проход составляет 15-50%, при этом в контактных газах содержится только 4% метанола.

С целью возможно более полной переработки синтез-газа необходимо его возвращение в цикл после выделения метанола и воды.

При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси, что приводит к снижению давления в системе и повлечет за собой снижение выхода и скорости процесса. Поэтому концентрацию инертных примесей регулируют частичной отдувкой циркуляционного газа. Отдувка проводится с таким расчетом, чтобы количество инертных, поступающих со свежим синтез-газом, было равно количеству инертных, удаляемых с отдувкой.

Технологические схемы производства метанола.

Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой

технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходе из зоны катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс.

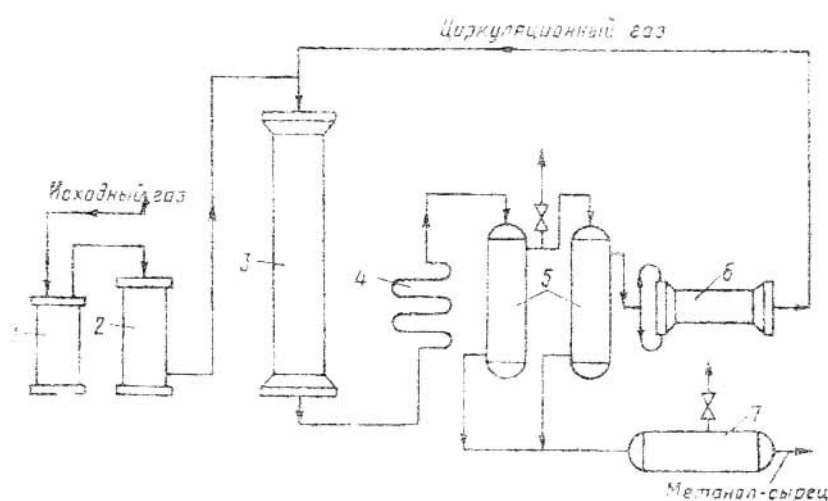


Рис 7.1. Схема агрегата синтеза с совмещенной насадкой колонны: 1, 2 –фильтры (масляный и угольный), 3 –колонна синтеза, 4 –холодильник-конденсатор, 5 –сепараторы, 6 –компрессор, 7 –сборник.

Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном фильтре 1 и в угольном фильтре 2, после чего смешивается с циркуляционным газом и поступает в колонну синтеза 3. Из колонны синтеза выходят метанол-сырец и непрореагировавший синтез газ ($H_2 + CO$). Смесь направляется в холодильник-конденсатор 4, где охлаждается до $30^{\circ}C$ и продукты синтеза конденсируются. Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным

компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и используют в качестве топлива.

Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны 3, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны. В теплообменнике газ нагревается до 330°C и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора.

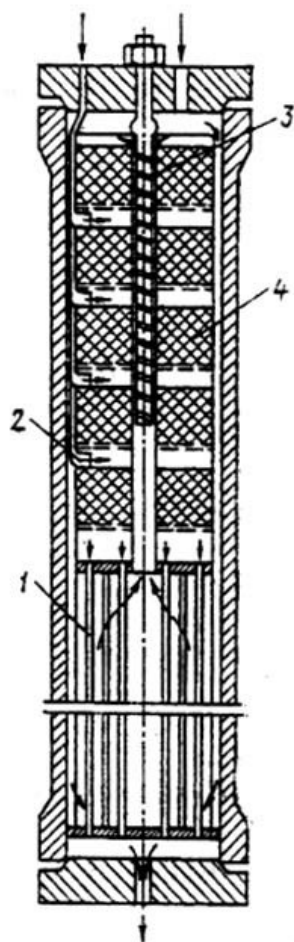


Рис.7.2. Колонна синтеза метанола:

1 –теплообменник, 2 –холодный байпас, 3 –электроподогреватель, 4 –катализатор.

После каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается до 130⁰С и выходит из колонны.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны, подача смешанного газа в колонну синтеза метанола через кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны, значительно снижает потери тепла в окружающую среду (принцип наилучшего использования энергии).

Процесс производства метанола при низком давлении включает практически те же стадии, но имеет некоторые особенности.

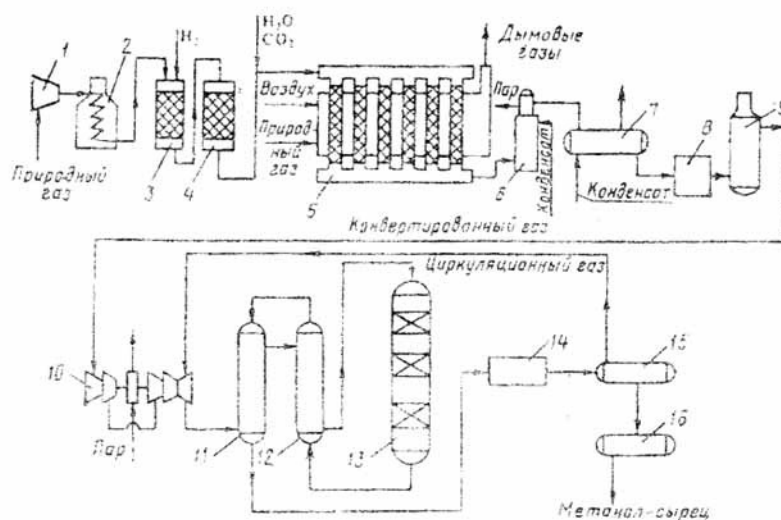


Рис.7.3. Схема производства метанола при давлении 5 МПа:

1, 10 –турбокомпрессоры, 2 –подогреватель природного газа, 3 – реактор гидрирования сернистых соединений, 4 –адсорбер, 5 –трубчатый конвектор, 6 –котел-утилизатор, 7, 11, 12 –теплообменники, 8, 14 – холодильники-конденсаторы, 9, 15 –сепараторы, 13 –колонна синтеза, 16 –сборник.

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 за счет сжигания в межтрубном пространстве природного газа и направляется на сероочистку в аппараты 3 и 4, где последовательно осуществляется каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3,3 : 0,24$. Смесь направляют в трубчатый конвектор 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при температуре 850-870⁰С. Теплоту, необходимую для конверсии, получают в результате сжигания природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280-290⁰С. Затем теплоту газа используют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35-40⁰. Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в компрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до 220-230⁰С. Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют с помощью холодных байпасов. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращается на синтез, продувочные газы отдают на сжигание в трубчатую печь.

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

Новые направления в развитии производства метанола

Расширение сферы применения метанола требует энергичных мер по совершенствованию его производства. Можно выделить несколько основных направлений, по которым намечено осуществлять техническое совершенствование процесса. Это укрупнение мощности единичного оборудования, использование бесконверсионной переработки синтез-газа, комбинирование синтеза метанола с производством других продуктов азотной промышленности, применение центробежных компрессоров. Надежность работы центробежных компрессоров, как наиболее сложного и ответственного машинного оборудования технологической линии, является в то же время критерием надежности и стабильности работы агрегата синтеза в целом.

Глава 8.

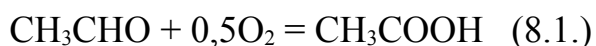
Производство уксусной кислоты окислением ацетальдегида.

Области применения: для получения лекарственных и душистых веществ, в производстве ацетата целлюлозы, в пищевой промышленности и т.д. Уксусная кислота- слабая (диссоциирует в водном растворе только частично). Тем не менее, поскольку кислотная среда подавляет жизнедеятельность организмов, ее используют при консервировании пищевых продуктов.

В природе уксусная кислота распространена в свободном виде или в виде солей и сложных эфиров в растениях (в зеленых листьях), в выделениях животных (моче, желчи), образуется при гниении и брожении (в кислом молоке, сыре, вине).

Уксусная кислота обладает большой коррозионной активностью, растворяет многие металлы, что необходимо учитывать при выборе материалов для аппаратуры.

В промышленности уксусную кислоту получают окислением ацетальдегида:



Это сложная, экзотермическая, гомогенная, необратимая, каталитическая реакция, протекающая в жидкой фазе.

Наряду с основной протекают побочные реакции:

$2\text{CH}_3\text{CHO} + 1,5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (8.2.) – образование метилацетата

$3\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (8.3.) – образование этилидендиацетата.

Процесс проводят в интервале температур 50-80⁰С. При температурах выше 80⁰С равновесие смещается в сторону исходных веществ, так как развивается высокая летучесть ацетальдегида.

Так как помимо основной реакции (1) протекают побочные (2,3), то необходимо создать условия для взаимодействия исходных компонентов по пути образования уксусной кислоты. Поскольку в рабочем интервале температур все реакции необратимы, то оптимальные условия проведения процесса должны обеспечить высокую скорость основной реакции по отношению к скоростям побочных реакций. Процесс необходимо проводить в присутствии селективного катализатора.

В производстве уксусной кислоты используют в качестве катализатора ацетат марганца $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в качестве растворителя водный раствор уксусной кислоты (циркулирующую уксусную кислоту), а в качестве окислительного газа – кислород воздуха.

Технологическая схема производства уксусной кислоты.

Производство уксусной кислоты окислением ацетальдегида состоит из следующих последовательных стадий:

- окисление ацетальдегида,
- выделение непрореагировавшего ацетальдегида из паро-газа,
- выделение уксусной кислоты из реакционной смеси и ее очистка.

Растворы катализатора и ацетальдегида в циркуляционной уксусной кислоте подаются из смесителей 1 и 2 в нижнюю часть окислительной колонны- реактора барботажного типа 3. Температурный режим в колонне поддерживается с помощью размещенных в ней охлаждающих змеевиков, по которым циркулирует вода. По всей высоте в колонну через несколько труб под давлением кислород, который барботирует через жидкость, заполняющую колонну. Парогазовая смесь, содержащая продукты окисления, выводится из колонны 3 через брызгоуловитель 4 и поступает в конденсатор 5, охлаждаемый рассолом, и из него в сепаратор 6. Из сепаратора конденсат, состоящий из уксусной кислоты и ацетальдегида, возвращается в окислительную колонну, а несконденсировавшиеся газы промываются водой. Их выпускают в атмосферу. Для предотвращения возможности взрыва парогазовая смесь, выходящая из колонны, разбавляется азотом, который подается в брызгоуловитель 4. Жидкая уксусная кислота, выходящая из брызгоуловителя колонны 3, делится на два потока. Один поток (циркуляционная кислота) направляется в смесители 1 и 2 для приготовления растворов катализатора и ацетальдегида. Второй поток поступает на ректификацию в колонну 7 для получения товарного продукта. Из нижней части колонны 7 выводится в виде кубового остатка раствор катализатора, поступающий на регенерацию.

Товарный продукт – 97,5-98,5% уксусная кислота.

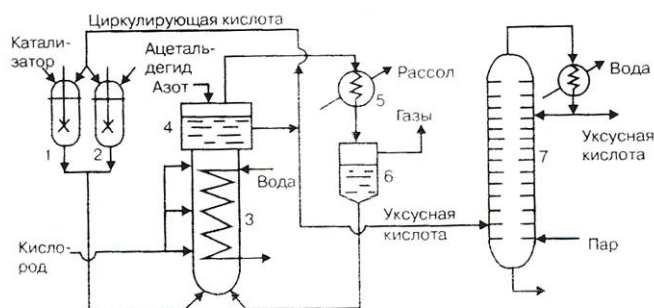


Рис.8.1. Технологическая схема производства уксусной кислоты.

1- смеситель катализаторного раствора, 2- смеситель раствора ацетальдегида, 3- окислительная колонна (реактор), 4- брызгоуловитель, 4- рассольный конденсатор, 6- сепаратор, 7- ректификационная колонна.

Аппаратурное оформление процесса.

Основной аппарат технологической схемы – окислительная колонна. Она представляет собой цилиндр с расширенной верхней частью, играющей роль брызгоуловителя, высотой 12 метров и диаметром 1 метр. Колонна изготовлена из алюминия или хромоникелевой стали, мало подверженных коррозии в уксуснокислой среде. Внутри колонна имеет полки, между которыми расположены змеевиковые холодильники для отвода реакционного тепла и несколько труб для подачи кислорода.

Глава 9.

Производство этилбензола.

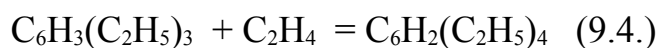
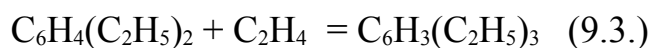
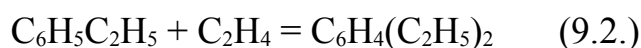
Области применения этилбензола: используется в производстве стирола, важного сырья для получения ряда полимеров, полистерола,

применяемого в автомобилестроении, электро-радиотехнической промышленности, при изготовлении бытовых товаров и упаковок, при производстве ионообменных смол- катализаторов процесса получения кислородсодержащих добавок при производстве реформулированных бензинов и т.д.

В промышленности этилбензол получают взаимодействием бензола с этиленом:



Одновременно с основной протекает ряд побочных реакций. Наибольшее значение имеют реакции последовательного алкилирования:



Для подавления побочных реакций (2-4) процесс проводят в избытке бензола (мольное отношение этилен:бензол = 0,4:1), при температуре около 100⁰С и давлении – 0,15 МПа.

Для ускорения основной реакции (1) процесс проводят в присутствии селективного катализатора. В качестве катализатора используют комплексное соединение AlCl_3 и HCl с ароматическими углеводородами, который находится в жидкой фазе.

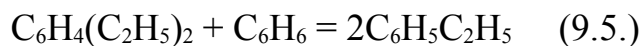
Процесс гетерогенно-каталитический, лимитирующая стадия:

диффузия этилена через пограничную пленку каталитического комплекса хлорида алюминия. Реакция алкилирования идет очень быстро.

При выбранных условиях конверсия этилена составляет 98-100%, основная реакция (1) –необратима, экзотермична.

Для увеличения степени использования сырья организован рецикл по бензолу.

Катализатор на основе хлорида алюминия способствует протеканию реакции переалкилирования диэтилбензола:



Поэтому небольшие количества диэтилбензола возвращают в реактор-алкилатор на переалкилирование.

Реакция переалкилирования способствует практически полному превращению этилена и бензола в этилбензол.

На процессы алкилирования и переалкилирования оказывают влияния следующие главные факторы: концентрация катализатора (хлористый алюминий), промотора (соляная кислота), температура, время контактирования, мольное соотношение этилена и бензола, давление.

Технологическая схема производства этилбензола.

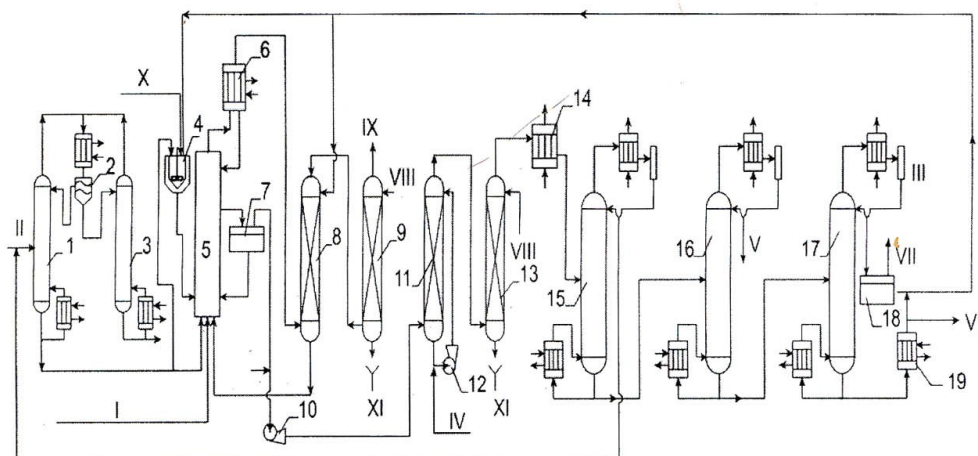


Рис 9.1. Технологическая схема производства этилбензола с использованием катализатора на основе $AlCl_3$.

1,3,15-17 - ректификационные колонны, 2- флорентийский сосуд, 4- реактор приготовления катализатора, 6- конденсатор, 7- сепаратор жидкость-жидкость, 8,9,11,13- скрубберы, 10,12- насосы, 14- подогреватель, 18- вакуум-приемник, 19- холодильник полиалкилбензолов, I – этилен, II – бензол, III- диэтилбензолы, IV- раствор щелочи, V- этилбензол, VI- полиалкилбензолы, VII- к вакуумной линии, VIII- вода, IX- газы на факел, X- этилхлорид и хлорид алюминия, XI- сточные воды.

В двухколонном агрегате гетероазеотропной ректификации, состоящем из ректификационной колонны 1, отгонной колонны 3 и флорентийского сосуда 2, происходит осушка исходного бензола. Из куба колонны 1 выводится обезвоженный бензол, часть которого поступает в аппарат 4 для приготовления катализаторного раствора, а остальная часть в качестве реагента, - в реактор 5. В колонну 1 поступает как свежий, так и рециркулирующий бензол. Верхние паровые потоки колонн 1 и 3 представляют гетероазеотропные смеси бензола и воды. После конденсации в конденсаторе и расслаивания во флорентийском сосуде 2 верхний слой – обводненный бензол, поступает в колонну 1, а нижний слой-вода, содержащая бензол, направляется в колонну 3.

Каталитический комплекс готовится в аппарате с мешалкой 4, в который подают бензол, а также хлорид алюминия, этиленхлорид и полиалкилбензолы. Реактор заполняют катализаторным раствором, а затем в ходе процесса для подпитки подают катализаторный раствор, так как он частично выводится из реактора для регенерации, а также с реакционной водой.

Реактором алкилирования служит колонный аппарат 5, отвод тепла реакции в котором осуществляется за счет подачи охлажденного сырья и испарения бензола. Катализаторный раствор, осушенный бензол и этилен подают в нижнюю часть реактора 5. После барботажа из реактора выводят непрореагировавшую парогазовую смесь и направляют ее в конденсатор 6, где прежде всего конденсируется бензол, испарившейся в реакторе. Конденсат возвращают в реактор, а несконденсированные газы, содержащие значительные количества бензола и HCl поступают в нижнюю часть скруббера 8, орошаемого полиалкилбензолами для улавливания бензола. Раствор бензола в полиалкилбензолах направляют в реактор, а несконденсированные газы поступают в скруббер 9, орошаемый водой для улавливания соляной кислоты. Разбавленную соляную кислоту направляют на нейтрализацию, а газы – на утилизацию тепла.

Катализаторный раствор вместе с продуктами алкилирования поступает в отстойник 7, нижний слой которого (катализаторный раствор) возвращается в реактор, верхний слой (продукты алкилирования) с помощью насоса 10 направляется в нижнюю часть скруббера 11. Скрубберы 11 и 13 предназначены для отмывки хлороводорода и хлорида алюминия, растворенных в алкилате. Скруббер 11 орошается раствором щелочи, который перекачивается насосом 12. Для подпитки в рециркуляционный поток щелочи подают свежую щелочь в количестве, необходимом для нейтрализации HCl. Далее алкилат поступает в нижнюю часть скруббера 13, орошаемого водой, которая вымывает щелочь из алкилата. Водный раствор щелочи направляют на нейтрализацию, а алкилат через подогреватель 14 – на ректификацию в колонну 15. В ректификационной колонне 15 в дистиллят выделяется гетероазеотроп бензола с водой. Бензол направляется в колонну 1 для обезвоживания, а кубовый остаток – на

дальнейшее разделение в ректификационную колонну 16 для выделения в качестве дистиллята этилбензола. Кубовый продукт колонны 16 направляют в ректификационную колонну 11 полиалкилбензолов на две фракции. Верхний продукт направляют в аппарат 4 и реактор 5, а нижний продукт выводят из системы в качестве целевого продукта.

Аппаратурное оформление процесса.

Процесс алкилирования бензола этиленом в присутствии катализатора на основе $AlCl_3$ является жидкофазным и протекает с выделением теплоты. Для проведения процесса можно предложить три типа реактора. Наиболее простым является трубчатый аппарат (рис.9.2.), в нижней части которого размещена мощная мешалка, предназначенная для эмульгирования катализаторного раствора и реагентов. Такой тип аппарата часто используется для организации периодического процесса.

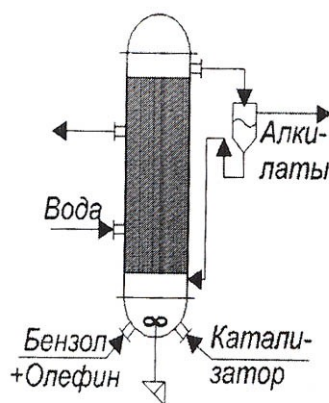


Рис.9.2. Трубчатый реактор.

Реагенты: бензол и этилен, а также катализаторный раствор подают в нижнюю часть реактора. Эмульсия поднимается вверх по трубам, охлаждаясь за счет воды, подаваемой в межтрубное пространство. Продукты синтеза (алкилаты), непрореагировавший бензол и этилен, а

также катализаторный раствор выводится из верхней части реактора и поступают в сепаратор. В сепараторе происходит отделение катализаторного раствора от остальных продуктов (алкилата). Катализаторный раствор возвращается в реактор, а алкилаты направляются на разделение.

Для обеспечения непрерывности процесса применяют каскад из 2-4 трубчатых реакторов.

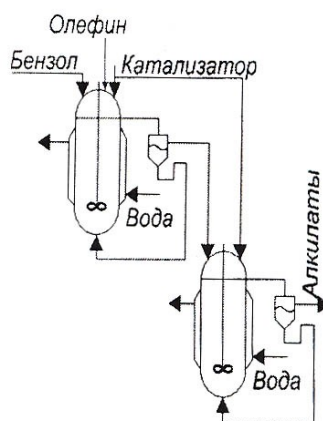


Рис. 9.3. Каскад из двух реакторов.

Катализаторный раствор подают в оба реактора, реагенты – в верхнюю часть первого реактора. Оба реактора представляют пустотелые аппараты с мешалками. Тепло отводится с помощью воды, подаваемой в “рубашки”. Реакционная масса из верхней части первого реактора поступает в сепаратор, из которого нижний (катализаторный) слой возвращается в реактор, а верхний – поступает в следующий реактор. Из

верхней части второго реактора реакция масса также поступает в сепаратор. Нижний (катализаторный) слой из сепаратора поступает в реактор, а верхний слой (алкилаты) направляются на разделение.

Непрерывное алкилирование бензола этиленом можно проводить в барботажных колоннах.

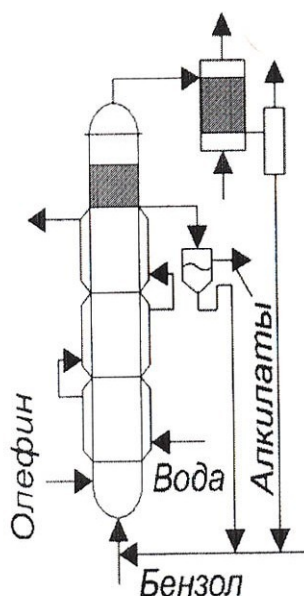


Рис.9.4. Реактор колонного типа.

Внутренняя поверхность колонн защищена кислотоупорными плитками. Верхняя часть колонн заполнена кольцами Рашига, остальная часть- катализаторным раствором. Бензол и этилен подают в нижнюю

часть колонны. Газообразный этилен, барботируя через колонну, интенсивно перемешивает реакционную массу. Конверсия реагентов зависит от высоты катализаторного слоя. Частично тепло отводится через “рубашку”, разделенную на секции, а остальная часть тепла – за счет нагрева реагентов и испарения избыточного количества бензола. Пары бензола вместе с другими газами поступают в конденсатор, в котором конденсируется главным образом бензол. Конденсат возвращают в реактор, а несконденсированные вещества выводят из системы для утилизации. В этом случае можно установить автотермический режим, варьируя давление и количество отходящих газов.

Процесс целесообразно проводить при давлении 0,15-0,20 МПа и незначительном количестве отходящих газов. В этом случае температура не превышает 100⁰С и уменьшается смолообразование.

Катализаторный раствор вместе с продуктами алкилирования и непрореагировавшим бензолом выводят из верхней части колонны (перед насадкой) и направляют в сепаратор. Нижний (катализаторный) слой возвращают в колонну, а верхний (алкилатный) слой направляют на разделение.

Список литературы.

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. Учебник для вузов, - М.: ИКЦ “Академкнига”, 2002, 560 с.

2. Ксензенко В.И. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. Учебник для вузов. – М.: “КолосС”, 2003, 328 с.

3. Соколов Р.С. Химическая технология. В двух томах. Учебное пособие для вузов, - М.: ГИЦ “Владос” , 2000, т.1- 367 с., т.2 – 449 с.

4. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г., Общая химическая технология. Учебник для вузов, - М.: ИКЦ “Академкнига”, 2005, 524 с.

5. Баранов Д.А., Кутепов А.М. Процессы и аппараты. Учебник для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования. – М.: Академа, 2005, 302 с.

Содержание.

	Стр.
Глава 1. Производство водорода.....	3.....
Глава 2. Производство аммиака.....	16.....
Глава 3. Производство азотной кислоты.....	24.....
Глава 4. Производство серной кислоты из серы.....	37....
Глава 5. Производство аммиачной селитры.....	48.....
Глава 6. Производство этанола.....	54.....
Глава 7. Производство метанола.....	57.....
Глава 8. Производство уксусной кислоты.....	65.....
Глава 9. Производство этилбензола.....	68....
Список литературы.....	77.

