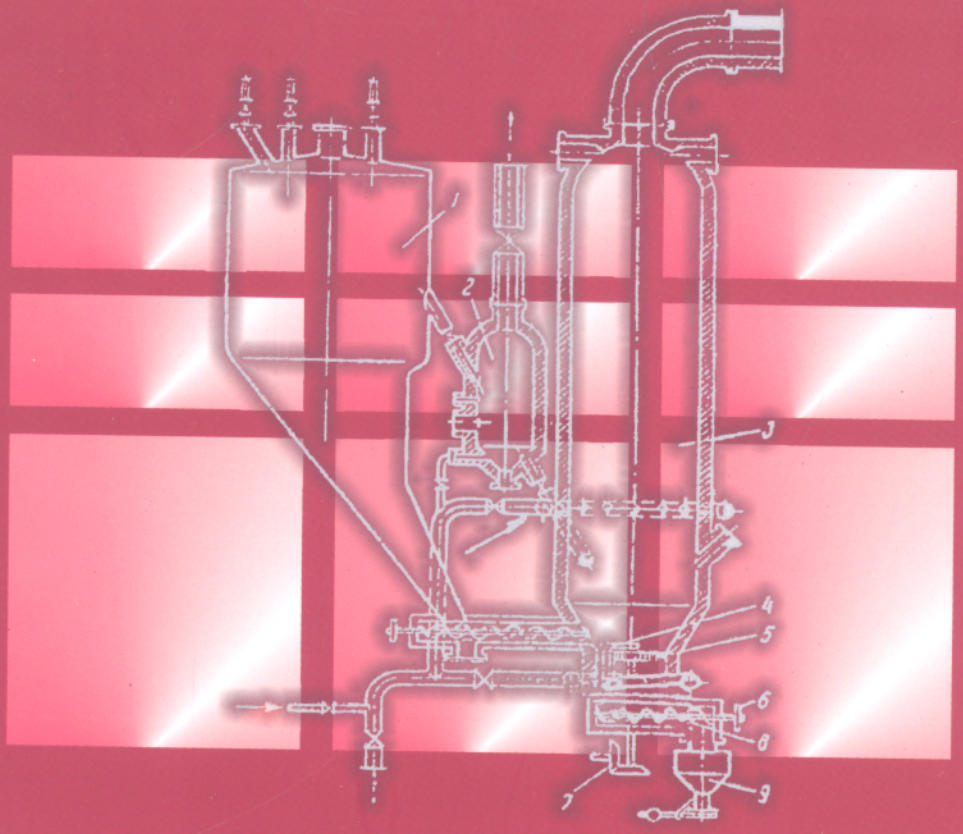
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

NGUYỄN HOA TOÀN
LÊ THỊ MAI HƯƠNG

CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ CỦA NITƠ

(CÔNG NGHIỆP ĐẠM)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

NGUYỄN HOA TOÀN
LÊ THỊ MAI HƯƠNG

CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ CỦA NITƠ
(CÔNG NGHIỆP ĐẠM)

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Tài liệu ***"Công nghệ các hợp chất vô cơ của nitơ"****, nội dung chủ yếu trình bày: Công nghệ tổng hợp amoniac – một hợp chất cơ bản củat nitơ, nguyên liệu quan trọng nhất cho sản xuất phân bón hoá học với nguyên tố dinh dưỡng là nitơ và phần sau đó trình bày công nghệ chế tạo các loại phân nitơ.*

Mở rộng ra, chúng tôi trình bày thêm các công nghệ thường gắn liền với amoniac, phân nitơ như axit nitric, metanol.

Về tên gọi tài liệu, đã có một thời kỳ dài dùng cụm từ "Cố định azot" và theo thói quen thường dùng từ "Đạm", "Cố định Đạm", "Phân Đạm".

Theo thuật ngữ Hoá học tạm thời của Ban Biên tập Hoá học (thuộc Trung tâm Biên soạn "Từ điển Bách khoa Hà Nội") chúng tôi dùng từ nitơ và tên tài liệu như trên, song chiếu cố đến thói quen, có ghi chú thêm từ "Đạm".

Tài liệu biên soạn trên cơ sở giáo trình chuyên ngành "Công nghệ hoá học các hợp chất vô cơ" của Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Đối tượng sử dụng là các sinh viên năm cuối thuộc chuyên ngành tại các trường Đại học và Cao đẳng. Có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho các cán bộ kỹ thuật, khoa học, quản lý trong lĩnh vực liên quan.

Rất mong nhận được những ý kiến đóng góp để có thể sửa chữa vào các dịp tái bản sau.

Các tác giả

MỞ ĐẦU

Hợp chất vô cơ của nitơ rất đa dạng, quan trọng nhất là axit nitric - một loại axit trong danh mục các loại hóa chất cơ bản và phân bón hóa học gốc nitơ, ta quen gọi là "phân đạm".

Axit nitric (HNO_3) là một sản phẩm trung gian trong quá trình chế tạo một số loại phân đạm, đồng thời cũng là một hóa chất cơ bản, dùng làm nguyên liệu trong quá trình sản xuất một loạt hóa phẩm khác.

Phân đạm cung cấp nitơ cho cây trồng; nitơ là một trong ba nguyên tố dinh dưỡng chủ yếu cho cây trồng N, P, K, bên cạnh 3 nguyên tố quan trọng khác cây trồng lấy từ thiên nhiên C, H, O.

Sáu nguyên tố này thuộc loại cây trồng cần với một lượng lớn nguyên tố dinh dưỡng chủ yếu, đa lượng.

Bên cạnh còn những nguyên tố dinh dưỡng loại thứ cấp - dùng với lượng ít hơn: Ca, Mg, S và những nguyên tố vi lượng cần cho cây trồng như: B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn... tuỳ nhu cầu của cây trồng và chủng loại đất trồng, bổ sung dưới dạng phân bón hóa học.

Tổng hợp NH_3 là cơ sở của công nghiệp đạm. NH_3 vừa là sản phẩm trung gian trong quá trình chế tạo các hợp chất vô cơ của đạm vừa là sản phẩm cuối cùng.

Công nghệ tổng hợp NH_3 được đưa vào sử dụng trong quy mô công nghiệp mới được chừng một thế kỷ. Song do nhu cầu lớn nên về cơ cấu nguyên liệu, về dây chuyền và thiết bị, về quy trình quy phạm, về hệ thống điều khiển điều chỉnh quá trình sản xuất v.v... đều đã có những thay đổi to lớn.

Về nguyên liệu: quá trình tổng hợp NH_3 dùng nguyên liệu chính là khí nitơ và hydro.

Nguồn gốc nitơ duy nhất và vô tận là không khí.

Nguồn hydro chủ yếu dựa vào hơi nước H_2O, và các loại hợp chất của cacbua hydro; phá liên kết của H_2O, của C_nH_m tách ra hydro. Giá thành H_2 chiếm 70% giá thành của NH_3.

Trước đây khoảng nửa thế kỷ, nguyên liệu chủ yếu là than các loại và than cok. Dùng than ở nhiệt độ cao, phá liên kết của H trong hơi nước.

Khoảng gần cuối thế kỷ trước, theo với sự phát triển của công nghiệp khai thác, chế biến khí thiên nhiên và dầu mỏ người ta chuyển sang sử dụng các loại nguyên liệu này - phá liên kết hydro trong cacbua hydro dễ hơn so với trong H_2O; đầu tư thấp, tiêu hao năng lượng thấp, nhất là loại cacbua hydro phí điểm thấp.

Những số liệu sau đây minh chứng cho xu thế đó (tuy chỉ có giá trị tham khảo).

Nguồn nhiên liệu (nguyên liệu)				
	Khí thiên nhiên	Naphta	Dầu nặng	Than
Đầu tư cơ bản (lấy khí thiên nhiên làm chuẩn để so sánh)	1,00	1,15	1,60	2
Tổng nguyên liệu tiêu hao (Gcal/tấn NH_3) * hệ 1500 tấn/ngày	7,0	7,6	8,5	9,8

Gần đây do giá khí thiên nhiên, dầu tăng cao; trữ lượng dầu mỏ lại hạn hẹp trong khi lượng khai thác và sử dụng lại quá lớn, ngày càng tăng; trữ lượng than lại lớn cho nên nhiều nước lại quan tâm quay trở lại với than, với dầu nặng.

Số liệu thống kê về cơ cấu nhiên liệu trong sản xuất NH_3 của thế giới trong 30 năm qua có thấy điều đó (ở đây dùngtừ nhiên liệu - đồng nghĩa với nguyên liệu chính)

Loại nhiên liệu	Cơ cấu nhiên liệu, %					
	Năm 1971	1975	1980	1985	1990	2000
Khí thiên nhiên	60	62	71,5	71	69,5	68
Naphta	20	19	15,0	13	8,5	6,5
Dầu FO	4,5	5	7	8,5	10	12
Than	9	9	5,5	6,5	7,5	10,5
Nhiên liệu khác	6,5	5	1	1	4,5	3

Tuy vậy 50% cơ sở đi từ than là của Trung Quốc, phần nửa là ở Ấn Độ. Song cũng còn tuỳ tình trạng nguyên liệu của các nước để xác định hướng đi cho công nghiệp đạm.

Dưới đây đề cập đến các phương hướng sản xuất nguyên liệu cho tổng hợp NH_3: khí N_2 và khí H_2.

1. Công nghệ chế tạo khí N_2

Công nghệ làm lạnh sâu, phân ly không khí lấy N_2. Sản phẩm song hành với nitơ là oxy, ngoài ra còn có thể lấy các khí trơ: Ar, Kr, Xe, Ne; hoặc lấy cả heli.

2. Các công nghệ chế tạo hỗn hợp khí nitơ và hydro

Ngoài phương án chế tạo riêng rẽ nitơ và hydro, sau đó hỗn hợp thành hệ H_2 và N_2 với tỷ lệ xác định, phương án thường dùng là công nghệ khí hóa than, dùng hỗn hợp hơi nước với không khí hoặc không khí giàu oxy phản ứng với than ở nhiệt độ cao.

3. Các công nghệ chế tạo hydro

1- Công nghệ điện phân nước - dành riêng cho những nước điện năng giá rẻ.

2- Những công nghệ đi từ than (than nâu, than đá, than cok) gọi là công nghệ khí hóa than; dùng hơi nước, hoặc hỗn hợp hơi nước với oxy phản ứng với than ở nhiệt độ cao.

3- Những công nghệ đi từ nguồn khí thiên nhiên, hoặc những khí thải giàu metan. Hoặc dùng hơi nước; hoặc dùng oxy, oxy hóa không hoàn toàn trong sự có mặt của xúc tác (hoặc không xúc tác - dưới tác dụng của nhiệt) chuyển metan thành H_2 và CO và sau đó từ CO sản xuất tiếp hydro.

4- Những công nghệ dùng biện pháp làm lạnh sâu tách hydro khỏi hỗn hợp khí giàu hydro như: khí nóc lò cok; khí thải trong quá trình chưng dầu mỏ, quá trình sản xuất etylen, quá trình điện phân dung dịch muối chế tạo NaOH.

5- Những công nghệ đi từ các sản xuất các sản phẩm dầu mỏ; các loại có phí điểm thấp như khí hóa lỏng (LPG) với thành phần chính là butan, propan; phí điểm cao hơn như naphta (trong miền 40 ÷ 130°C, với phân tử lượng bình quân 88 và tỷ lệ nguyên tử H : C = 2,23 - tương đương 84,4% và 15,7% hydro); cao hơn nữa như dầu nặng có phí điểm cao hơn naphta như dầu nhiên liệu FO, dầu diezel, dầu cặn...

Tuỳ tình hình đặc điểm của nhiên liệu, hoặc dùng phương án khí hóa nhiên liệu lỏng rồi focming xúc tác trên H_2O, hoặc oxy hóa không hoàn toàn hoặc có mặt hoặc không có mặt xúc tác như đối với công nghệ đi từ khí.

Những công nghệ đi từ than, cùng nhóm với các công nghệ chế biến khác từ than: cok hóa than; tổng hợp nhiên liệu và các hợp chất hữu cơ cơ bản dạng khí hoặc lỏng từ than bằng phương pháp gián tiếp hoặc trực tiếp hydro hóa than, được xếp chung vào một nhóm ngành lớn "hóa học than".

Những công nghệ tương tự đối với dầu mỏ, khí thiên nhiên, xếp vào nhóm ngành "hóa học dầu mỏ và khí thiên nhiên".

Tài liệu này đề cập đến những công nghệ được dùng rộng rãi nhất trong công nghiệp "đạm".

Có thể thấy: Để chế tạo phân "đạm", nguồn "đạm" vẫn là nitơ trong không khí - một nguyên tố "trơ", ở dạng "tự do". Bằng công nghệ thích hợp chuyển nitơ ở dạng tự do sang dạng hợp chất, dạng nitơ cố định trong một liên kết hóa học. Bởi vậy thường gọi đây là công nghệ cố định nitơ, nhất là trong các tài liệu cũ.

Tài liệu được biên soạn như một giáo trình môn học kỹ thuật công nghiệp dành cho các học viên bậc đại học thuộc ngành "kỹ thuật hóa học", và cũng có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho các cán bộ kỹ thuật trong ngành. Cũng do vậy nội dung trình bày đặt nặng ở phần những nguyên lý hóa lý cơ bản của công nghệ; nhẹ hơn ở phần những vấn đề cụ thể của sản xuất như cấu trúc dây chuyền, thiết bị, những khống chế kỹ thuật cụ thể.

Chương I

CÔNG NGHỆ KHÍ HOÁ THAN

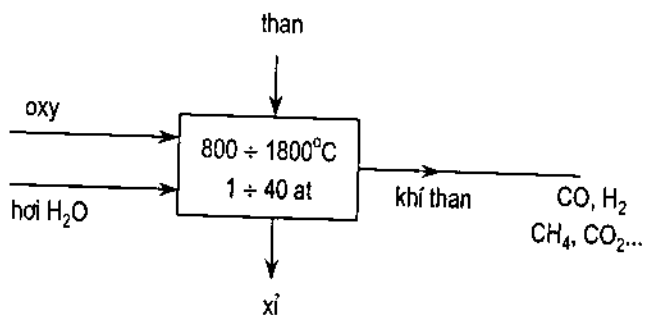
I. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

1. Phân loại công nghệ

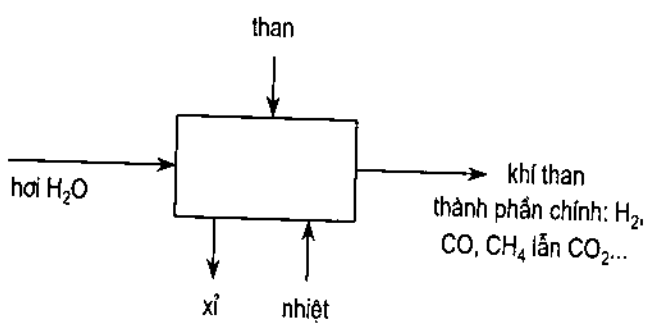
Khí hóa than là quá trình dùng oxy (hoặc không khí, hoặc không khí giàu oxy, hoặc oxy thuần, hơi nước hoặc hydro, nói chung gọi là chất khí hóa, phản ứng với than ở nhiệt độ cao chuyển nhiên liệu từ dạng rắn sang dạng nhiên liệu khí; nhiên liệu này được gọi chung là khí than với thành phần cháy được chủ yếu là CO, H_2, CH_4... dùng làm nhiên liệu khí dân dụng, trong công nghiệp. Trong tài liệu này, chủ yếu đề cập đến lĩnh vực sử dụng làm nguyên liệu cho tổng hợp NH_3, tổng hợp CH_3OH...

Có thể tóm tắt sơ đồ của các quá trình khí hóa than được sử dụng phổ biến hiện nay như sau:

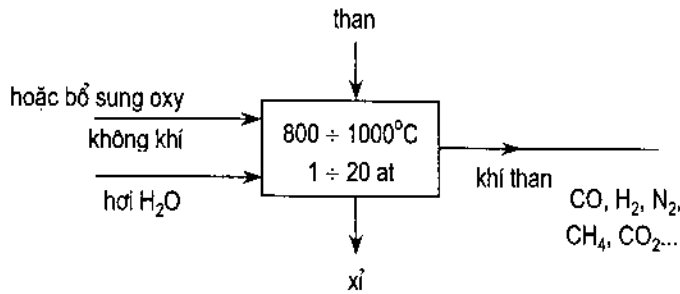
a. Khí hoá than ướt liên tục tự cung cấp nhiệt, sản phẩm chính là H_2, CO



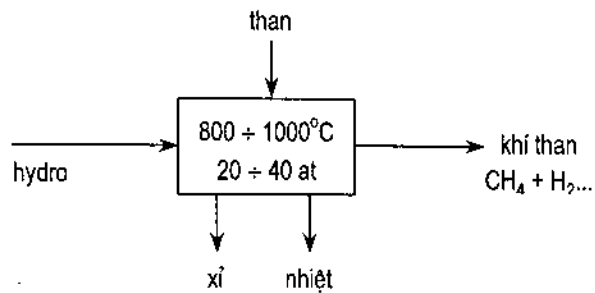
b. Khí hoá than ướt cung cấp nhiên liệu từ ngoài



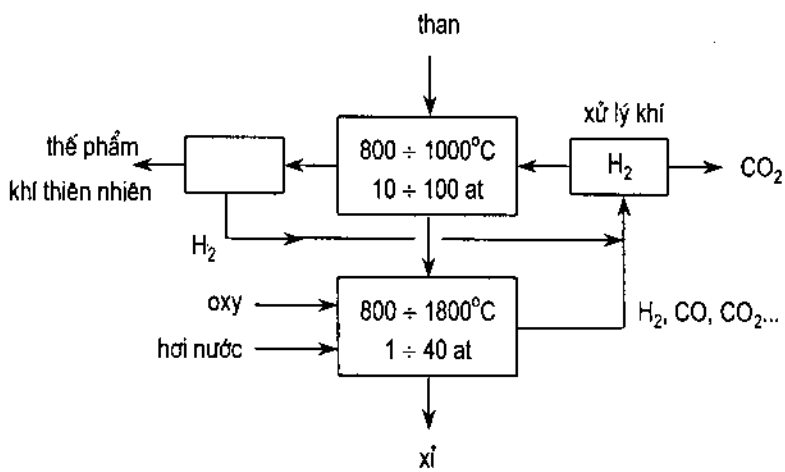
c. Khí hóa than ẩm tự cung nhiệt (nếu bổ sung oxy), cung nhiệt từ ngoài (nếu không bổ sung oxy)



d. Hydro hóa than tạo nhiên liệu CH_4



e. Dây chuyền chế tạo khí thay thế khí thiên nhiên kết hợp khí hóa than bằng hơi nước bổ sung oxy với hydro hóa. Hoặc cũng có thể tách khâu hydro hóa than khỏi dây chuyền bằng cách khí hóa trên chất khí hóa là hơi nước với oxy, sau đó chuyển hóa trên xúc tác tạo CH_4



Trong phạm vi chế tạo khí than cho tổng hợp hóa học - chủ yếu dùng dây chuyền (a) hoặc (b), chế tạo khí CO, H_2 sau đó chuyển thành H_2 trong phản ứng chuyển hóa. Ta được khí than gồm H_2 (khí than ướt); hoặc dây chuyền (c), chế tạo khí than ẩm với hỗn hợp khí H_2 và N_2. (khí than ẩm) - cung cấp nguyên liệu cho tổng hợp NH_3; hoặc dùng để chế tạo hỗn hợp khí với tỷ lệ CO/H_2O xác định. Phục vụ cho tổng hợp metanol.

Tuỳ chất khí hóa, quá trình khí hóa, ta có thể thu được những hỗn hợp khí, thành phần chủ yếu là CO, CO_2, H_2, N_2 với nhiệt trị khác nhau. Ví dụ khí nhiên liệu có nhiệt trị khoảng: 9,6 ÷ 6,7 MJ/m^3; cho tổng hợp: 5 ÷ 6 MJ/m^3; làm nhiên liệu cho luyện kim: 8,4 ÷ 12,6 MJ/m^3, khí metan tổng hợp: 25 ÷ 38 MJ/m^3... (còn gọi là khí thiên nhiên tổng hợp).

Đứng về thành phần khí sản phẩm, thường có các loại sau:

- Khí nguyên liệu cho tổng hợp NH_3 — $H_2 : N_2 = 3 : 1$
  với thành phần: $CO + CO_2 < 10$ ppm
  $CH_4 < 0,5\%$ thể tích
- Khí nguyên liệu cho tổng hợp metanol: $H_2 : CO \approx 2$
  $(H_2 - CO_2) : (CO + CO_2) \approx 2$
- Khí nguyên liệu cho tổng hợp hóa học: $H_2 : CO = 1$
- Khí nguyên liệu hydro cho hydro hóa: $H_2 = 95 \div 98\%$
  $CO + CO_2 < 200$ ppm
  $N_2 + CH_4 = 2 \div 5\%$
- Nhiên liệu dạng khí cho luyện kim: $H_2 + CO \approx 95 \div 98\%$; $H_2 : CO = 3,5$
  $CO_2 + H_2O < 3\%$
  $(H_2O + CO_2)100 / (H_2 + CO + CO_2 + H_2O) = 5 \div 10$
- Khí nguyên liệu cho tổng hợp metan: $(H_2 + CO_2) / (CO + CO_2) = 3$
- Khí nguyên liệu cho tổng hợp cacbua hydro: $H_2 / CO = 0,5 \div 2$

Tuỳ thành phần chất khí hóa, có các loại: chất khí hóa là H_2O hoặc H_2O có bổ sung oxy, có khí than ướt; chất khí hóa là H_2O và không khí (hoặc không khí có bổ sung nitơ), ta có khí than ẩm; hoặc chỉ có không khí, ta được khí than khô; hoặc chỉ có hydro ta được khí thay thế khí thiên nhiên - loại khí thiên nhiên tổng hợp.

Đối với một dây chuyền khí hóa người ta quan tâm đến hiệu suất khí hóa, cho dù dùng làm nhiên liệu hay khí tổng hợp.

Hiệu suất khí hóa được đặc trưng bằng lượng nhiệt thu được khi đốt cháy hoàn toàn thể khí thu được, so với lượng nhiệt toả ra khi đốt toàn bộ nhiên liệu rắn dùng để sản xuất ra lượng khí đó.

Ví dụ dùng 1 đơn vị khối lượng than có nhiệt trị là Q_c thu được một thể tích khí than là V, nhiệt trị của khí là Q_g (còn gọi là nhiệt thế của khí), hiệu suất khí hóa $\eta_1 = \frac{V.Q_g}{Q_c}$.

(V thường tính theo khí khô).

Cũng còn một cách tính khác: hiệu suất nhiệt, bằng tổng nhiệt trong khí mang ra so với tổng nhiệt mang vào. Ví dụ:

$$\eta_2 = \frac{V.Q_g + Q_5 + (Q_6 + Q_7 + Q_8)K}{Q_c + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}$$

Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 - phần nhiệt lý do than, hơi nước, không khí mang vào lò khí hóa và những nguồn khác;

Q_5 , Q_6 , Q_7 , Q_8 - phần nhiệt hàm của dầu cok thu được ở đỉnh lò sau ngưng tụ, nhiệt lý của khí than khô, phần hơi nước, phần các dầu cok trong khí than - chưa ngưng tụ hết;

K - hệ số thu hồi nhiệt qua hệ thống giảm nhiệt độ (ví dụ: từ nồi hơi nhiệt thừa), so với tổng nhiệt mang ra.

2. Những thông số đặc trưng cho than, sử dụng trong công nghệ khí hóa than

Thường quan tâm đến các thông số chủ yếu sau:

a. Thành phần than: Trong than thường gồm các nguyên tố, sắp xếp theo trật tự sau:

- Thành phần hữu cơ trong than (ký hiệu: O): gồm các nguyên tố C, H, O, N và lưu huỳnh hữu cơ - tính theo % khối lượng gốc hữu cơ.

- Thành phần cháy trong than (ký hiệu: C): gồm các nguyên tố kể trên và S ở dạng sunfua kim loại - tính theo % khối lượng gốc cháy.

- Thành phần khô (ký hiệu: k): gồm các nguyên tố kể trên cộng với xỉ: A - tính theo % khối lượng gốc khô.

- Thành phần ẩm hay thành phần làm việc (ký hiệu: *l*): bao gồm thành phần khô, cộng với hàm ẩm trong than, W - tính theo % khối lượng gốc ướt, hay đây chính là thành phần than đưa vào khí hóa.

Mối quan hệ chuyển đổi như sau:

Thành phần	Hệ số chuyển đổi			
	L	K	C	O
TP làm việc (l)	1	$\frac{100}{100 - W^l}$	$\frac{100}{100 - W^l - A^l}$	$\frac{100}{100 - S^l - A^l}$
TP khô (k)	$\frac{100 - W^l}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^k}$	$\frac{100}{100 - S^k - A^k}$
TP cháy (c)	$\frac{100 - W^l - A^l}{100}$	$\frac{100 - A^k}{100}$	1	$\frac{100}{100 - S^l}$
TP hữu cơ (o)	$\frac{100 - S^l - W^l - A^l}{100}$	$\frac{100 - S^k - A^k}{100}$	$\frac{100 - S^c}{100}$	1

b. Nhiệt trị của than: Chỉ lượng nhiệt toả ra khi đốt cháy hoàn toàn một đơn vị khối lượng than. Tính theo công thức của Mendeleev:

Có nhiệt trị ở mức cao: $Q_1 = \left[81C^l - 300H^l - 26\left(O^l - S^l\right)\right]$ 4,187 kJ/kg

Và ở mức thấp: $Q_2 = \left[81C^l - 246H^l - 26\left(O^l - S^l\right) - 6\left(W^l + 9^l\right)\right]$ 4,187 kJ/kg

c. Kích thước than: Chỉ kích thước cục than đưa vào lò trực tiếp ảnh hưởng tới trở lực, qua đó ảnh hưởng tới chế độ hoạt động của lò khí hóa.

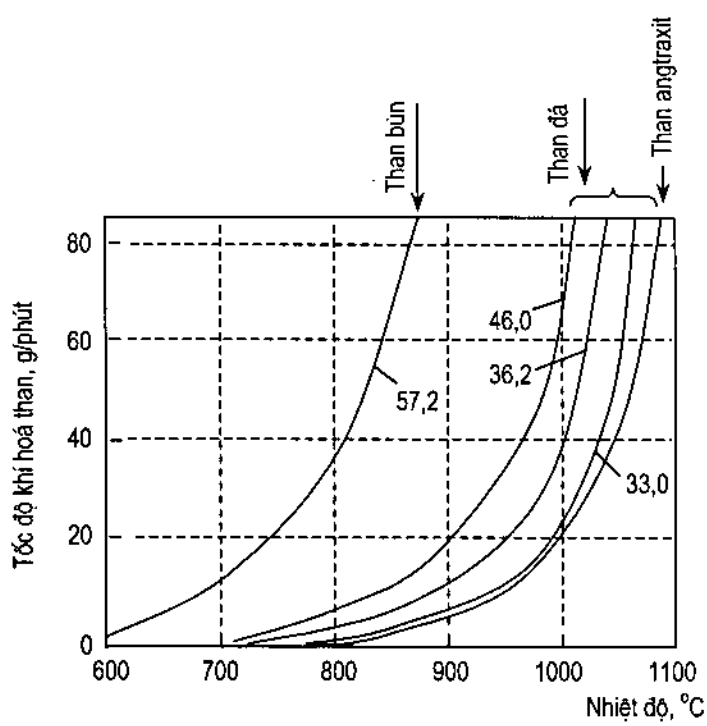
d. Cường độ của than: Chỉ độ bền cơ học, nhằm tránh vỡ vụn trong quá trình vận chuyển than và đưa vào lò.

e. Độ ổn định nhiệt: Chỉ khả năng bị vỡ vụn khi đưa từ miền nhiệt độ thấp vào miền nhiệt cao trong lò.

g. Xỉ tro và nhiệt độ nóng chảy của xỉ: Các muối vô cơ trong than qua quá trình khí hoá than, chuyển sang dạng xỉ với thành phần chủ yếu là SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O, CaO, MgO, Na_2O, K_2O... Hệ xỉ này, ứng với một thành phần nhất định, có một nhiệt độ nóng chảy nhất định - chính nhiệt độ này quyết định nhiệt độ trong lò làm việc khí hóa.

h. Hoạt tính của than: Chỉ hoạt tính hóa học của than, thường đặc trưng qua tốc độ phản ứng giữa một trong các thành phần CO_2, H_2O với than, thể hiện qua hệ số phân huỷ của chúng (α_{CO_2} hoặc α_{H_2O}) trong một điều kiện xác định.

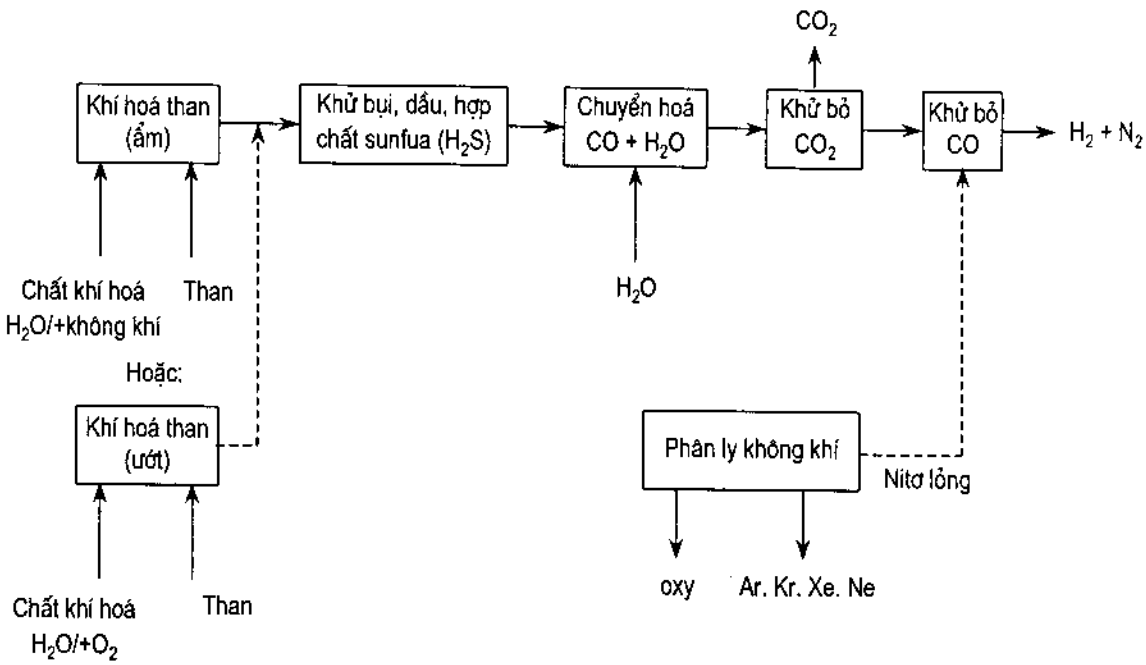
Hình 1.1 cho ta một sự so sánh về hoạt tính của các loại than với kích thước hạt 0,1 ÷ 0,2 mm dưới áp suất 1 MPa.



Hình 1.1. Các chỉ số cho biết thành phần % chất bốc - theo tổng số gốc cháy

3. Công nghệ chuẩn bị nguyên liệu cho tổng hợp NH_3 từ khí hóa than

Có thể hình dung từ than đến nguyên liệu $H_2 + N_2$, cung cấp cho quá tình tổng hợp NH_3, dây chuyền trải qua những bước chính sau:



Hoặc than khí hóa bằng chất khí hóa gồm hơi nước và không khí (hoặc không khí giàu oxy), chuyển thành nhiên liệu khí; qua khử các hợp chất của lưu huỳnh - chủ yếu là H_2S, chuyển hóa CO trên xúc tác với sự có mặt của hơi nước; qua khử bỏ CO_2; qua khử bỏ CO, đôi khi còn tiếp tục qua khử vi lượng CO, CO_2 rồi vào tổng hợp NH_3. Hoặc dùng chất khí hóa gồm hơi nước và oxy, sản phẩm chủ yếu là H_2 và CO, sau đó tiếp tục khử tạp chất như dây chuyền trên.

Bên cạnh đó có một trạm phân ly không khí, sản phẩm nitơ tiếp tục hoá lỏng phun vào tháp rửa CO, một mặt tách CO, một mặt bổ sung N_2 vào khí H_2, trở thành hỗn hợp nguyên liệu cho tổng hợp NH_3.

4. Những phản ứng cơ bản trong quá trình khí hóa than

Trong khuôn khổ của quá trình chế tạo khí nguyên liệu cho tổng hợp NH_3, ở đây chỉ đề cập đến quá trình sử dụng chất khí hóa là không khí hoặc không khí giàu oxy, hơi nước.

Quá trình khí hóa than diễn ra song song hai loại phản ứng, phản ứng hệ không đồng nhất khí rắn - giữa than và chất khí hóa; phản ứng hệ đồng nhất - chủ yếu là giữa sản phẩm thể khí của quá trình khí hoá. Và cũng thường chỉ xét đến phản ứng với nguyên tố chủ yếu trong nhiên liệu: cacbon. Trong quá trình khí hóa, than trải qua hai giai đoạn: chưng khô và khí hóa. Quá trình chưng khô than diễn ra được coi như giai đoạn chuẩn bị - nâng nhiệt độ

của than từ nhiệt độ thường tới nhiệt độ vùng phản ứng. Người ta không quan tâm đến các phản ứng hóa học xảy ra ở đây. Thường xảy ra các quá trình sau:

Quá trình sấy: bay hơi nước.

Quá trình chưng khô: ở đây 50% oxy nguyên tố trong than kết hợp với H_2 tạo thành hơi nước. Phần oxy tạo thành CO_2: tuỳ thuộc loại than, với than gỗ: 30%, than béo 20%, than đá antraxit và cok 10%.

Với hydro: tham gia tạo thành C_2H_2 là 3 ÷ 5%.

Với nitơ: toàn bộ nitơ nguyên tố tạo thành phân tử nitơ.

Với sunfua: 80% sunfua chuyển dang dạng H_2S, còn 20% lưu lại theo xỉ.

Với hydro: phần hydro còn lại sau phản ứng hình thành H_2O, CH_4, C_2H_2, H_2S, chuyển thành hydro phân tử.

Với oxy còn lại: sẽ phản ứng với than tạo CO.

Với loại than antraxit, than cok... có thể bỏ qua các axit hữu cơ, rượu.

Kết quả của các phản ứng trên tạo thành khí sản phẩm của giai đoạn chuẩn bị, cộng với sản phẩm của giai đoạn khí hóa, ta được khí than.

Người ta không cần quan tâm đến tốc độ của các phản ứng này. Vì trong lò khí hóa điều cần khống chế của giai đoạn này là quá trình truyền nhiệt từ khí sản phẩm khí hóa đến cục than.

Quá trình khí hóa là quá trình cơ bản. Hàng loạt phản ứng xảy ra trong giai đoạn này, song chủ yếu là các phản ứng sơ cấp. Có thể coi như chủ yếu bao gồm các phản ứng giữa cacbon và oxy:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad + 394{,}1 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$2C + O_2 = 2CO \qquad + 110{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Giữa than và hơi nước:

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad - 135{,}0 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \qquad - 96{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

Những loại phản ứng thứ cấp của sản phẩm các phản ứng sơ cấp:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad + 283{,}7 \text{ kJ/mol} \qquad (5)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad + 245{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (6)$$

$$CO_2 + C = 2CO \qquad + - 173{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (7)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad + 38{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (8)$$

$$C + 2H_2 = CH_4 \qquad + 84{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (9)$$

$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 \qquad + 274{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (10)$$

Ngoài ra còn nhiều phản ứng phụ - đáng quan tâm là những phản ứng:

$$\frac{1}{2}S_2 + H_2 = H_2S \qquad + 20,1 \text{ kJ/mol}$$

$$2C + H_2 + N_2 = 2HCN \qquad - 131,05 \text{ kJ/mol}$$

và những phản ứng làm thay đổi thành phần của xỉ.

5. Khí than lý tưởng

Quá trình khí hoá than lý tưởng là quá trình phản ứng giữa C nguyên chất với chất khí hóa để hình thành các thành phần cháy được.

Trường hợp chất khí hóa là không khí. Phản ứng như sau:

$$2C + O_2 + 3,76N_2 = 2CO + 3,76N_2$$

Khi đó được khí sản phẩm có thành phần:

$$CO = \frac{2}{2+3,76} = 34,7\% \text{ và } N_2 \text{ bằng } 65,3\%$$

hiệu suất khí hóa:

$$\eta = \frac{283 \times 2}{393,6 \times 2} \approx 72\%$$

Lượng khí hình thành ứng với 1 kg C: 5,39 m^3

Nhiệt trị của khí than $\frac{2837}{5,39 \times 2 \times 12} = 2193$ kJ/m^3

Với khí than ướt - chất khí hóa là hơi nước. Phản ứng như sau:

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad - 135 \text{ kJ/mol}$$

Thành phần khí sản phẩm: CO = 50%, H_2 = 50%, hiệu suất η = 100%.

Lượng khí hình thành = 3,73 m^3/kg;

Nhiệt trị của khí than: $Q = \frac{283,7 + 245,3}{12 \times 3,73} = 11818,5$ kJ/m^3.

Với khí than ẩm, chất khí hóa là không khí và hơi nước. Xảy ra hai phản ứng đồng thời:

$$2C + O_2 + 3,76\,N_2 = 2CO + 3,76\,N_2 + 110,4 \text{ kJ/mol}$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 135,0 \text{ kJ/mol}$$

để tổng hiệu ứng nhiệt bằng không, tỷ lệ 2 phản ứng bằng 1,636;

hay sản phẩm khi đó thu được sẽ gồm 3,636 CO + 1,636 H_2 + 3,76 N_2;

thành phần khí sẽ là CO = 40,26%, H_2 = 18,11%, N_2 = 41,63%;

hiệu suất khí hóa η = 100%;

thể tích khí thu được = 4,63 m^3/kg than;

nhiệt trị của khí than = 7092,7 kJ/m^3 khí than.

Với khí than ướt, chất khí hóa là hơi nước - oxy, tương tự ta thu được 3,636 mol CO và 1,636 mol hydro.

Thành phần khí sản phẩm: CO = 68,95 và H_2 = 31,05;

Lượng khí thu được là 2,71 m^3/kg than;

Nhiệt trị: 12127 kJ/m^3.

Như vậy nhiệt trị khí than thu được thì quá trình khí hóa than khô là kém nhất. Tốt nhất là khí hóa than ướt pha oxy.

Những số liệu về quá trình khí hóa lý tưởng, chỉ nhằm giúp lấy một gốc chuẩn để so sánh các quá trình khí hóa trong thực tế sau này.

II. NGUYÊN LÝ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH KHÍ HOÁ

1. Vấn đề cân bằng của phản ứng

Về mặt lý thuyết - dựa trên công thức nhiệt động để tính hằng số cân bằng của các phản ứng chính trong quá trình khí hóa.

Hầu hết các công thức thực nghiệm đều dựa trên cơ sở thí nghiệm trên graphit. Tuy vậy vẫn có thể sử dụng để tính toán nồng độ khí sản phẩm ở trạng thái cân bằng (bảng 1.1). Thường coi như hệ gồm N_2, CO, CO_2, H_2, CH_4 và H_2O. Có thể dựa vào các phương trình sau để xác định thành phần cân bằng này.

1- Phương trình xác định hằng số cân bằng của phản ứng:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad Kp_1 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \qquad (1)$$

2. Của phản ứng:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad Kp_2 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \qquad (2)$$

3. Của phản ứng:

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \qquad Kp_3 = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \qquad (3)$$

Ba phản ứng trên được coi như phản ứng hai chiều chủ yếu trong quá trình khí hóa.

4. Phương trình cân bằng tổng áp suất của hệ:

$$P = p_{N_2} + p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{CH_4} + p_{H_2O} \qquad (4)$$

5. Nếu $p^o_{H_2O}$, $p^o_{CO_2}$ chỉ áp suất riêng phần của các cấu tử tương ứng trong chất khí hóa, đưa vào thiết bị phản ứng và biết H_2O^o sẽ phân huỷ tạo H_2, CH_4 cộng với phần chưa phân huỷ; O_2^o tạo thành CO_2, CO và một phần thành H_2O, ta có

$$A = \frac{p^o_{H_2O}}{2p^o_{O_2} + p^o_{H_2O}} = \frac{2p_{CH_4} + p_{H_2O} + p_{H_2}}{2p_{CO_2} + p_{H_2O} + p_{CO}} \quad (5)$$

6. Toàn bộ nitơ trong chất khí hóa chuyển nguyên vẹn sang sản phẩm:

$$B = \frac{p^o_{N_2}}{2p^o_{O_2} + p^o_{H_2O}} = \frac{p_{N_2}}{2p_{CO_2} + p_{H_2O} + p_{CO}} \quad (6)$$

Nếu gọi $\beta = \frac{p^o_{H_2O}}{p^o_{O_2}}$ và $\alpha = \frac{p^o_{N_2}}{p^o_{O_2}}$ và chất khí hóa là không khí với hơi nước. Áp suất thổi gió bằng áp suất hệ P, nghĩa là:

$$P = p^o_{H_2O} + p^o_{O_2} + p^o_{N_2} \quad (7)$$

Hệ phương trình này cho phép rút ra thành phần cân bằng của hệ trong quan hệ với thành phần chất khí hóa, hoặc ngược lại. Giá trị hằng số cân bằng của ba phản ứng trên có thể tra theo bảng 1.1. Trong trường hợp chuyển đổi đơn vị đo lường của giá trị hằng số cân bằng, có thể gần đúng coi như khí lý tưởng để áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng.

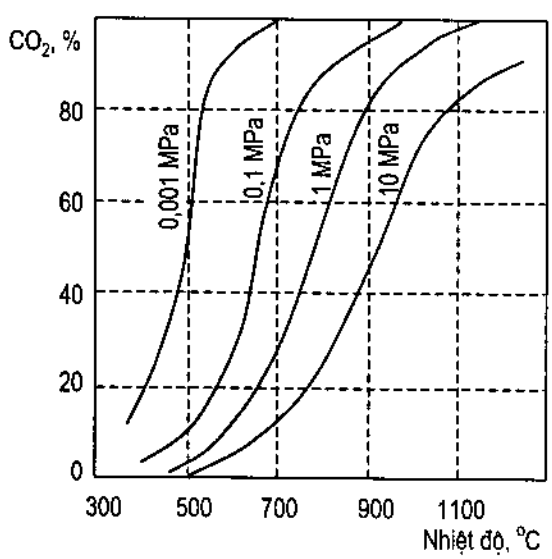
Phương trình cuối cùng là:

$$\beta.p_{CO} + (3\beta + 2\alpha + 2)p_{H_2} + \frac{2\beta + 2\alpha + 2}{K_{p_1}.K_{p_2}}.p_{CO}.p_{H_2} + (4\beta + 4\alpha + 4).K_{p_3}.p^2_{H_2} = 2\beta P \quad (8)$$

chọn một giá trị của p_{H_2} thay vào phương trình 8, tính ra p_{CO}, thay vào (1) tìm p_{CO_2}, từ (3) tìm p_{CH_4} v.v...

Chính xác hơn, tính qua fougat và hệ số fougat; tính hệ số fougat qua áp suất tỷ đối và nhiệt độ tỷ đối như thường gặp trong tính toán nhiệt động. Trong khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới cân bằng của phản ứng - có thể tập trung sự quan tâm vào một phản ứng hai chiều, chiếm vai trò quan trọng nhất trong quá trính khí hoá: phản ứng $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$.

Nguyên nhân do: phản ứng (2) xảy ra ở mức độ không đáng kể trong điều kiện không có xúc tác, nhiệt độ cao của vùng khí hóa; phản ứng (3) xảy ra với một tốc độ rất thấp ở áp suất thường;



Hình 1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất tới nồng độ CO ở trạng thái cân bằng

thêm nữa tốc độ phản ứng (2) rất chậm; mong muốn có hàm lượng CO cao trong nhóm hợp chất của cacbon trong khí sản phẩm, bởi CO tương ứng với H_2 sau phản ứng chuyển hóa. Những tính toán dựa trên nguyên lý cân bằng cho kết quả biểu diễn trên hình 1.2. Đây là kết quả cho biết mối quan hệ định lượng. Như vậy đứng về mặt cân bằng của hệ, nếu coi phản ứng khử CO_2 tạo CO trên C là phản ứng khống chế thì nên tận lượng nâng cao nhiệt độ khí hóa đến giới hạn nhiệt độ nóng chảy của xỉ. Ở cùng một giới hạn của nhiệt độ, việc giảm áp là có lợi, mặt khác ngăn chặn được phản ứng tổng hợp metan - tốc độ của phản ứng này tăng tỷ lệ thuận theo độ tăng của áp suất khí hóa.

Nếu quá trình khí hoá dùng chất khí hoá là không khí. Đây là trường hợp khí hóa chế tạo khí than khô, hoặc quá trình thực hiện phản ứng này nhằm tích trữ nhiệt trong lò khí hóa, để rồi cung cấp cho các bước phản ứng thu nhiệt trong chế tạo khí than ẩm, khí than ướt theo chế độ làm việc gián đoạn - chu kỳ. Người ta coi như quá trình xảy ra hai phản ứng cơ bản sau:

$$C + O_2 + 3{,}76\,N_2 = CO_2 + 3{,}76\,N_2$$

$$CO_2 + C = 2CO$$

(gần đúng coi như phản ứng giữa hơi nước - hàm ẩm trong không khí và than, hoặc các phản ứng thứ cấp khác là không đáng kể).

Khi đó dựa vào các phương trình sau:

Phương trình cân bằng:

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \qquad (1)$$

Phương trình tính tỷ lệ phân tử nitơ và oxy:

$$\frac{p_{N_2}}{p_{CO_2} + 0{,}5p_{CO}} = \frac{p'_{N_2}}{p'_{O_2}} = 3{,}76 \qquad (2)$$

p': chỉ áp suất riêng phần trong không khí

Phương trình tính tổng áp:

$$P = p_{CO_2} + p_{CO} + p_{N_2} \qquad (3)$$

Từ (1) (2) - (3) cho phép tính thành phần của CO ở trạng thái cân bằng phản ứng:

$$\frac{4{,}76p_{CO}^2}{K_p} + 2{,}88p_{CO} - P = 0$$

Trong thực tế, thường chọn điều kiện để thực hiện phản ứng đến nồng độ các cấu tử đạt 80% nồng độ cân bằng.

Bảng 1.1. Công thức tính K của một số phản ứng

Phản ứng	Hằng số cân bằng	Công thức tính hằng số cân bằng
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$K_\gamma = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$	$\lg K_\gamma = \frac{20582,8}{T} - 0,302 \lg T + 1,43.10^{-4} T - 2,4.10^{-8} T^2 + 0,622$
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	$K_\gamma = \frac{[CO_2]^2}{[O_2]}$	$\lg K_\gamma = \frac{11635,4}{T} + 2,1656 \lg T - 9,4.10^{-4} T + 8,76.10^{-7} T^2 + 3,394$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$K_\gamma = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$	$\lg K_\gamma = -\frac{8947,7}{T} + 2,4673 \lg T - 1,0824.10^{-3} T + 1,16.10^{-7} T^2 + 2,772$
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$	$\lg K_\gamma = -\frac{6740,5}{T} + 1,5561 \lg T - 1,092.10^{-4} T - 3,7.10^{-8} T^2 + 2,554$
$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO_2][H_2]^2}{[H_2O]^2}$	$\lg K_\gamma = -\frac{4533,3}{T} + 0,6446 \lg T + 8,646.10^{-4} T - 1,858.10^{-7} T^2 + 2,336$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]}$	$\lg K_\gamma = -\frac{2207,2}{T} + 0,9115 \lg T - 9,738.10^{-4} T + 1,487.10^{-7} T^2 + 0,098$
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$K_\gamma = \frac{[CH_4]}{[H_2]}$	$\lg K_\gamma = \frac{3348}{T} - 5,975 \lg T + 1,86.10^{-3} T - 1,095.10^{-7} T^2 + 11,79$

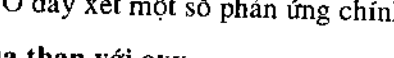
2. Vấn đề động học của phản ứng

Thực ra trong quá trình khí hóa, quan trọng nhất là những phản ứng chính, khống chế chất lượng quá trình khí hóa - phản ứng hệ đồng nhất khí - rắn. Như vậy, theo quy luật chung, quá trình phản ứng hóa học, quá trình truyền nhiệt, truyền chất đều ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình khí hóa. Ở đây xét một số phản ứng chính.

2.1. Phản ứng cháy của than với oxy

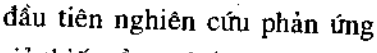
Ngay từ những kết quả đầu tiên nghiên cứu phản ứng giữa oxy và than gỗ, Rhead & Wheeler (1910) đã đưa ra một giả thiết về cơ chế, mà cho tới nay vẫn được chấp nhận. Đó là:

Trước hết than hấp phụ oxy tạo thành hợp chất trung gian (HCTG):



$$xC + \frac{y}{2}O_2 = C_xO_y$$

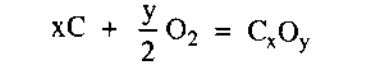
Sau đó tuỳ điều kiện phản ứng, HCTG phân huỷ thành sản phẩm:



$$C_xO_y = mCO_2 + nCO$$

Tỷ lệ m/n thay đổi theo nhiệt độ phân huỷ; nhiệt độ càng cao tỷ lệ này càng nhỏ. Phản ứng nằm trong miền khống chế của quá trình truyền chất - tốc độ quá trình phản ứng phụ thuộc vào hệ số khuếch tán đối lưu (phản ứng trong dòng chảy) và nồng độ của oxy trong pha khí (ở đây nồng độ oxy trên bề mặt bằng zero do phản ứng một chiều).

Trong miền 1000 ~ 1100°C có thể tính tốc độ phản ứng theo:



$$r_c = -\frac{dC}{d\tau} = k_{Og}.C_{Og}$$

trong đó, k_{Og}: hệ số chuyển khối của oxy qua màng trở lực pha khí - có thể tính theo các công thưc chuyển khối hệ khí rắn. Ví dụ qua chuẩn số J_D của chuyển khối và J_H của truyền nhiệt, và quan hệ $J_D = J_H$;

C_{Og}: nồng độ oxy trong pha khí.

Trong thực tế phản ứng khí hóa ở miền nhiệt độ 1000 ~ 1100°C, tiến hành rất nhanh. Trong lò lớp sôi có thể bỏ qua ảnh hưởng của tốc độ của phản ứng này. Trong lò tầng cố định, phản ứng diễn ra trên một tầng than rất mỏng cỡ trên 100 mm đến 200 mm; tầng oxy hóa này liền kề với lớp xỉ trên mũ gió (tương ứng với kích thước hạt than cỡ 50 ÷ 60 mm).

2.2. Tốc độ phản ứng chuyển hóa CO_2 trên than

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO - Q$$

Trên 800°C, tuỳ loại than, song nói chung phản ứng này đều xảy ra rõ nét, và quyết định chất lượng khí than.

Kết quả nghiên cứu phản ứng ở áp suất 40 at cho thấy: trước hết CO_2 phản ứng với trung tâm hoạt tính của than, hình thành hợp chất trung gian:

$$C_o + CO_2 \rightarrow CO + C(O)$$
$$C(O) \rightleftharpoons CO + C_o$$
$$CO_2 + C(CO) \rightarrow 2CO + C(O)$$
$$CO + C(CO) \rightarrow CO_2 + C_o$$

Cơ chế có thể khác nhau, song về cơ bản mọi nghiên cứu đều thống nhất: quá trình hấp phụ CO_2 trên trung tâm hoạt tính là chậm nhất. Và quá trình hấp phụ ở đây theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmur.

Như vậy có thể tính tốc độ phản ứng qua phương trình:

$$r = k.p_{CO_2} \cdot \frac{1}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}}$$

trong đó k: hằng số tốc độ phản ứng hóa học - tính theo phương trình Arhenius;

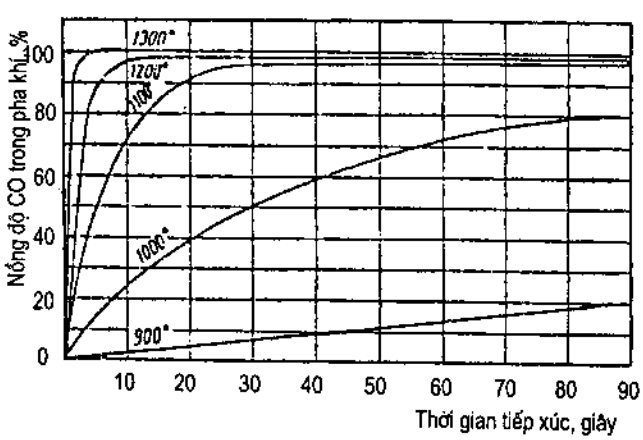
k_2, k_3: hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt CO và CO_2.

Gần đây cũng có một số công trình nghiên cứu giới thiệu phương trình thực nghiệm tính tốc độ phản ứng:

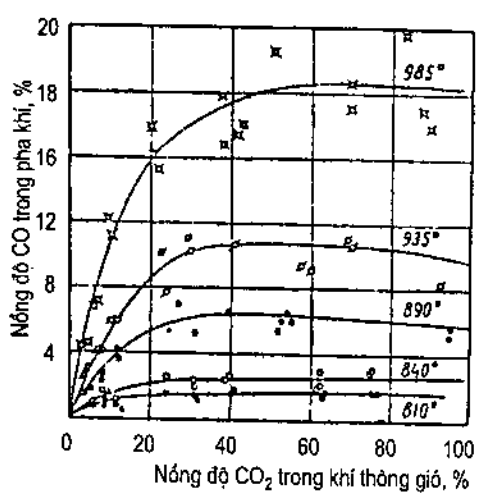
$$r = k.C^*.p_{CO_2}$$

.trong đó C^* chỉ trọng lượng than còn dư, chưa phản ứng hết. Để có thể hình dung diễn biến của phản ứng này, cũng như những yếu tố ảnh hưởng tới phản ứng, có thể coi kết quả thí nghiệm sau:

Thí nghiệm thứ nhất (hình 1.3) giới thiệu kết quả thí nghiệm diễn biến của phản ứng trên các loại nhiên liệu, nhiệt độ khác nhau, với điều kiện khí nguyên liệu là CO_2 nguyên chất. Thí nghiệm thứ hai (hình 1.4) tiến hành trên than gỗ với hỗn hợp khí thổi gió có nồng độ CO_2 khác nhau, (lượng than 24 g, kích thước hạt 2 ÷ 3 mm, tiêu thụ CO_2: 0,35 lít/ph).



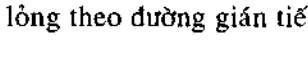
Hình 1.3



Hình 1. 4

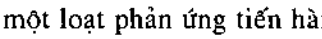
3. Tốc độ của phản ứng giữa H_2O và than

Cũng như với phản ứng hệ khí rắn nói chung, giữa H_2O (khí) và C (rắn), trước hết phản ứng qua giai đoạn hấp phụ:

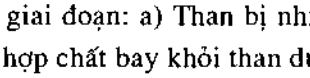


$$C + H_2O \rightleftharpoons C(H_2O)$$

Sau đó sản phẩm hấp phụ (hợp chất trung gian) phân huỷ thành sản phẩm:



$$C(H_2O) \rightleftharpoons C_xO_y + H_2$$



$$C_xO_y + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$$

Cũng như với CO_2, ở đây hầu hết các công trình nghiên cứu đều cho biết quá trình hấp phụ là chậm và tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmur.

Khi đó: $$r = k.p_{H_2O} \cdot \frac{1}{1 + k_2 p_{H_2O} + k_3 p_{H_2}}$$

4. Phản ứng giữa hydro và than

Phản ứng này trở nên quan trọng trong quá trình khí hóa than, tạo khí thay thế khí thiên nhiên nhằm tạo nhiên liệu lỏng theo đường gián tiếp, hoặc gia công tiếp thành các hợp chất hữu cơ cơ bản.

Quá trình phản ứng gồm một loạt phản ứng tiến hành nối tiếp hoặc song song, thường đều cho rằng phản ứng qua các giai đoạn: a) Than bị nhiệt phân, một phần thành trung tâm có hoạt tính, một phần theo các hợp chất bay khỏi than dưới dạng hơi. b) hydro phản ứng với cả 2 dạng than ấy. c) hydro tiếp tục phản ứng với phần than trơ - chưa bị hoạt hóa; bước (a) (b) có thể coi như tiến hành song song với tốc độ cao, đặc biệt ở 1000°C. Tốc độ phản ứng tính theo phương trình động học:

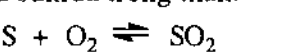
$$r = \frac{a.p_{H_2}^2}{1 + b.p_{H_2}}$$

Trong phản ứng khí hóa than cho tổng hợp cơ bản, phản ứng này diễn ra với một tỷ lệ không đáng kể. Một phản ứng quan trọng hình thành metan là phản ứng thứ cấp giữa CO và H_2. Phản ứng này xảy ra trong khu vực chưng khô than.

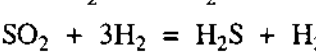
Trong quá trình khí hóa than, một loạt phản ứng giữa các nguyên tố trong than với nhau. Những giả thiết nêu ở mục 4 trang 13, chẳng qua chỉ là những số liệu dựa trên kinh nghiệm thực tế sản xuất mà H. H. Доброхотова nêu lên để đưa đến một kết quả gần đúng trong quá trình chưng khô than - hoặc bước chuẩn bị trong khí hóa.

Ngoài ra còn một số phản ứng phụ sau:

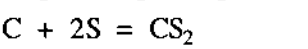
Quá trình tạo sản phẩm từ sunfua trong than:



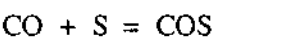
$$S + O_2 \rightleftharpoons SO_2$$



$$SO_2 + 3H_2 = H_2S + H_2O$$

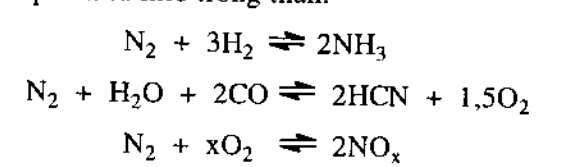


$$C + 2S = CS_2$$

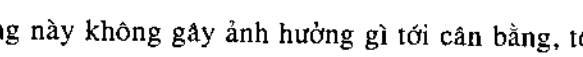


$$CO + S = COS$$

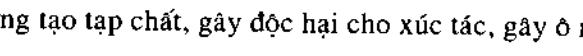
Quá trình tạo sản phẩm từ nitơ trong than:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$



$$N_2 + H_2O + 2CO \rightleftharpoons 2HCN + 1{,}5O_2$$



$$N_2 + xO_2 \rightleftharpoons 2NO_x$$

Những phản ứng này không gây ảnh hưởng gì tới cân bằng, tốc độ quá trình khí hóa, song là những phản ứng tạo tạp chất, gây độc hại cho xúc tác, gây ô nhiễm khí và nước trong vùng sản xuất.

III. NHỮNG VẤN ĐỀ CÔNG NGHỆ

Trung tâm của dây chuyền là lò khí hóa - nơi thực hiện tất cả những phản ứng khí hóa than. Tài liệu này tập trung vào quá trình chế tạo khí than phục vụ chế khí cho tổng hợp NH_3 thường quen gọi là khí tổng hợp. Bao gồm quá trình khí hóa than ướt, chế tạo hydro hoặc hỗn hợp khí với tỷ lệ CO/H_2 xác định và quá trình khí hóa than ẩm, chế tạo hỗn hợp khí H_2/N_2 với tỷ lệ xác định theo: $\frac{CO + H_2}{N_2} > 3{,}2$.

Có hai vấn đề quyết định công nghệ sản xuất (ở đây chỉ dây chuyền sản xuất, thiết bị, quy trình và điều kiện kỹ thuật trong sản xuất, tổ chức sản xuất).

Thứ nhất là vấn đề chọn loại lò khí hóa.

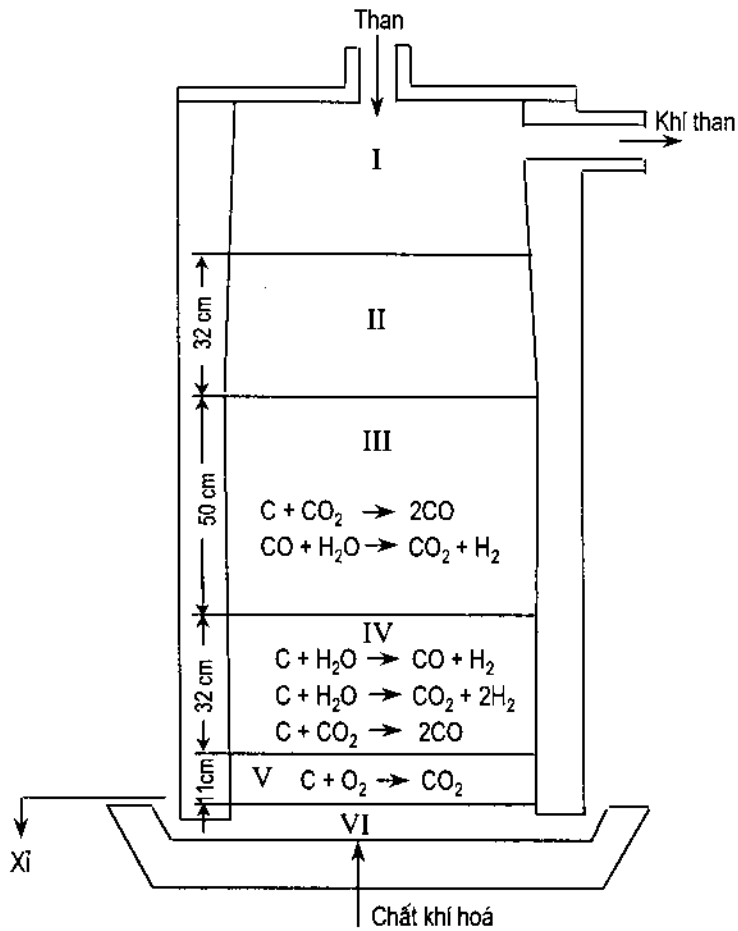
Có thể tham khảo thêm tài kiệu về "Động hóa học và thiết bị phản ứng" của cùng tác giả.

Với phản ứng hệ khí rắn, thể tích (hay khối lượng) thể tích rắn thay đổi trong quá trình phản ứng; dựa vào biến thiên của trạng thái hệ khí rắn, thể hiện qua quan hệ giữa trở lực của tầng phản ứng với tốc độ dòng khí có thể phân ra 3 loại lò: lò tầng cố định, lò lớp sôi, lò dòng chảy.

Thứ hai là vấn đề chọn phương án giải quyết hiệu ứng nhiệt trong quá trình khí hóa. Quá trình khí hóa than ướt, than ẩm tạo tỷ lệ $\frac{CO + H_2}{N_2}$ theo yêu cầu khí tổng hợp. Tổng hiệu ứng nhiệt là âm. Phải đưa nhiệt từ ngoài vào. Nếu đưa nhiệt vào dưới hình thức bù nhiệt bằng phản ứng cháy của than với oxy - ta có thể chuyển lò khí hóa hoạt động liên tục; nếu đưa nhiệt vào dưới hình thức phân 2 giai đoạn luân phiên: Thực hiện phản ứng cháy của than với oxy, tích trữ nhiệt do phản ứng toả ra, sau đó khí hóa, bù nhiệt thiếu bằng nhiệt tích tụ. Khi đó ta có lò làm việc gián đoạn, mang tính chu kỳ. Ngoài ra trong công nghiệp không dùng hình thức nào khác.

A. Lò khí hoá tầng cố định chế tạo khí than ẩm

Hình 1.5 giới thiệu nguyên lý làm việc của lò này dưới áp suất thường.



Hình 1.5

Hình 1.6 cho thấy một ví dụ về sự biến thiên nhiệt độ, thành phần khí theo chiều cao của lò.

Qua đó có thể quan sát quá trình phản ứng như sau: Nếu than nguyên liệu đi vào từ nóc lò, qua mâm tháo xỉ ở đáy tháo dần ra khỏi lò, tầng than sẽ di động từ trên xuống dưới. Chất khí hóa đi ngược chiều, theo chiều đi của dòng chất khí hóa, ta có thể quan sát thấy có những vùng (zôn) phản ứng như sau:

VI- zôn xỉ. Xỉ than nóng gặp chất khí hóa, nâng nhiệt độ chất khí hóa từ khoảng 60°C lên khoảng 420°C, bản thân xỉ nguội xuống nhiệt độ trước khi thải ra ngoài.

V- zôn oxy hóa. Vùng này xảy ra phản ứng cháy giữa than và oxy trong chất khí hóa tạo thành CO, CO_2 theo các phản ứng (1), (2), (5), do phản ứng toả nhiệt nên nhiệt độ tăng nhanh chóng tới mức gần nhiệt độ hóa mềm của xỉ.

IV- zôn khử chính. Ở đây xảy ra phản ứng giữa hơi nước và than theo phản ứng (3), (4). Phần CO_2 tạo thành do phản ứng (1), (5) bị khử trên C theo phản ứng (7).

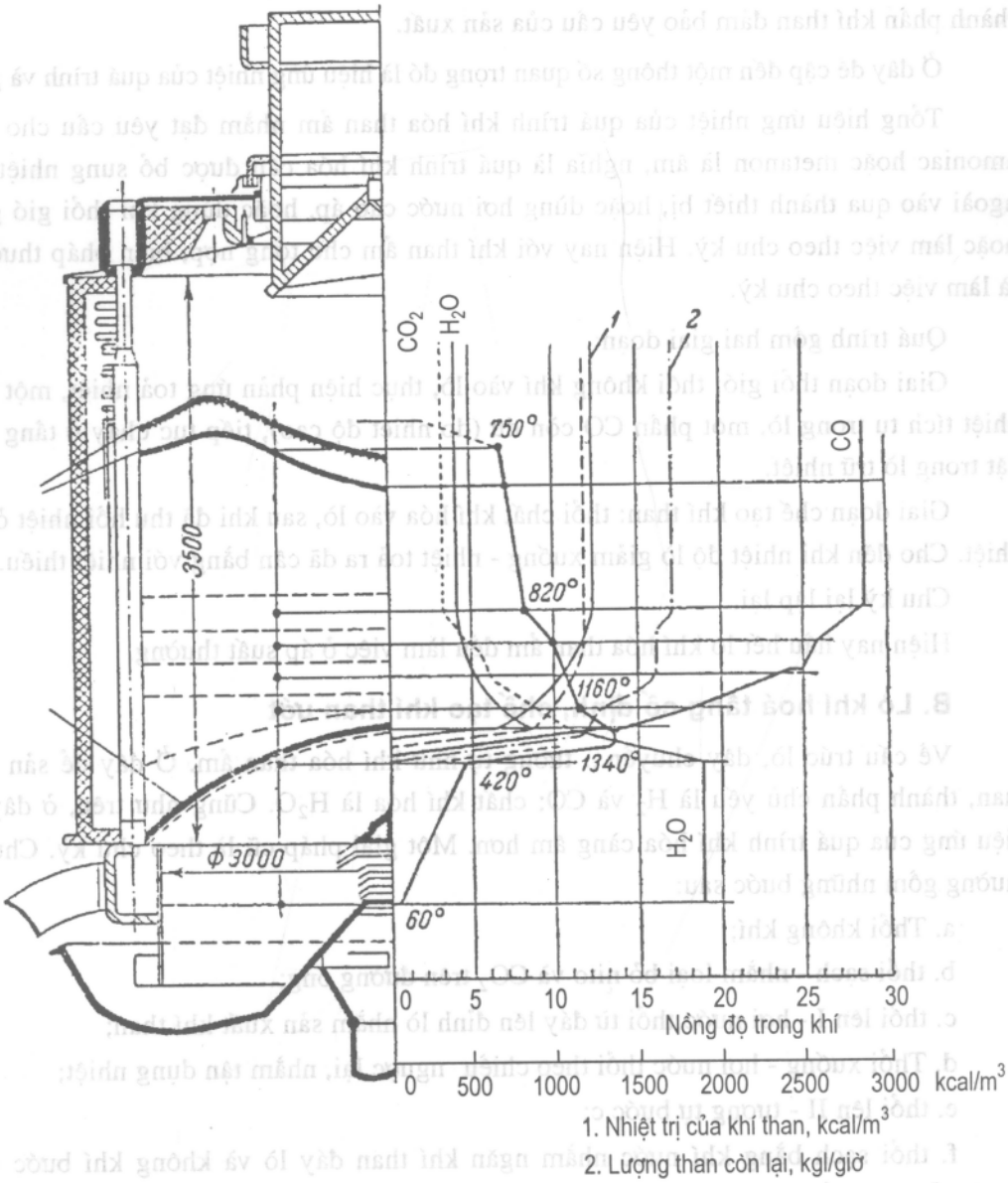
Hầu hết các phản ứng này đều thu nhiệt.

Đặc điểm dễ thấy là hàm lượng H_2O, CO_2 trong khí giảm, nhiệt độ tầng than giảm.

III- zôn khử phụ. Ở đây tiếp tục phản ứng khử CO_2 (7) và xảy ra một loạt phản ứng thứ cấp quanh miền $700^oC \div 800^oC$.

II- zôn chưng than. Ở đây xảy ra quá trình chưng khô than thường gọi là zôn chuẩn bị nói trong mục I chương I. Đỉnh zôn chuẩn bị là zôn sấy (đôi khi coi vùng II, III là zôn chuẩn bị).

I. Trên cùng là vùng không gian tự do dễ gom khí, tách một phần than bị nổ vỡ. Ở đây không xảy ra phản ứng nào đáng kể.



Hình 1.6

Tất nhiên đây chỉ là một ví dụ, giá trị tuyệt đối của số liệu có thể khác đi, song thứ tự các zôn, phản ứng cụ thể trên các zôn đều mang tính phổ biến đối với quá trình khí hóa mà chất khí hóa là hỗn hợp O_2 và H_2O.

Với loại lò này, một chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng quá trình khí hóa là hiệu suất khí hóa, mặt khác cũng cần tính đến định mức tiêu hao hơi nước cho 1 m^3 sản phẩm. Ảnh hưởng đến những chỉ tiêu ấy khá phức tạp. Bao gồm chủng loại than; chọn cường độ khí hóa (chỉ lượng than đốt trên một đơn vị tiết diện lò trong một đơn vị thời gian); chọn chế độ nhiệt, bao gồm nhiệt độ lò và tổng các hạng mục ảnh hưởng đến cân bằng nhiệt; tỷ lệ không khí/hơi nước hoặc tỷ lệ oxy bổ sung... Tất cả đều được tính toán chính xác dựa trên thành phần khí than đảm bảo yêu cầu của sản xuất.

Ở đây đề cập đến một thông số quan trọng đó là hiệu ứng nhiệt của quá trình và giải pháp.

Tổng hiệu ứng nhiệt của quá trình khí hóa than ẩm nhằm đạt yêu cầu cho tổng hợp amoniac hoặc metanon là âm, nghĩa là quá trình khí hóa cần được bổ sung nhiệt; hoặc từ ngoài vào qua thành thiết bị, hoặc dùng hơi nước cao áp, hoặc dùng khí thổi gió giàu oxy, hoặc làm việc theo chu kỳ. Hiện nay với khí than ẩm cho tổng hợp, biện pháp thường dùng là làm việc theo chu kỳ.

Quá trình gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn thổi gió: thổi không khí vào lò, thực hiện phản ứng toả nhiệt, một phần lớn nhiệt tích tụ trong lò, một phần CO còn dư (do nhiệt độ cao), tiếp tục cháy ở tầng trữ nhiệt đặt trong lò trữ nhiệt.

Giai đoạn chế tạo khí than: thổi chất khí hóa vào lò, sau khi đã thu hồi nhiệt ở tầng trữ nhiệt. Cho đến khi nhiệt độ lò giảm xuống - nhiệt toả ra đã cân bằng với nhiệt thiếu.

Chu kỳ lại lặp lại.

Hiện nay hầu hết lò khí hóa than ẩm đều làm việc ở áp suất thường.

B. Lò khí hoá tầng cố định, chế tạo khí than ướt

Về cấu trúc lò, dây chuyền... tương tự như khí hóa than ẩm. Ở đây để sản xuất khí than, thành phần chủ yếu là H_2 và CO; chất khí hóa là H_2O. Cũng như trên, ở đây vấn đề hiệu ứng của quá trình khí hóa càng âm hơn. Một giải pháp cũ là theo chu kỳ. Chu kỳ này thường gồm những bước sau:

a. Thổi không khí;

b. thổi sạch - nhằm loại bỏ nitơ và CO_2 trên đường ống;

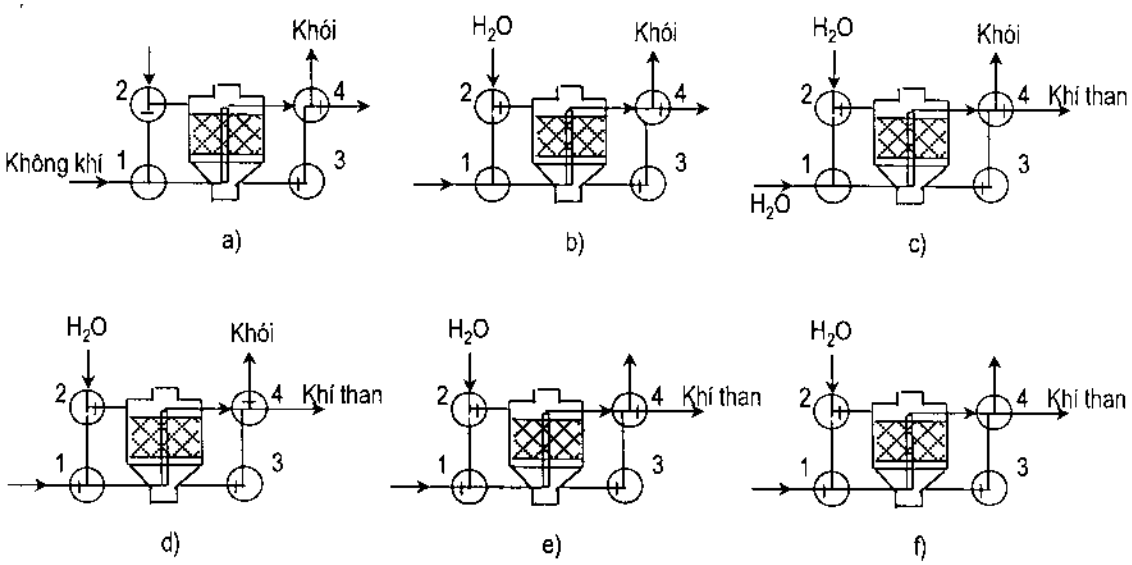
c. thổi lên I - hơi nước thổi từ đáy lên đỉnh lò nhằm sản xuất khí than;

d. Thổi xuống - hơi nước thổi theo chiều ngược lại, nhằm tận dụng nhiệt;

e. thổi lên II - tương tự bước c;

f. thổi sạch bằng khí nước nhằm ngăn khí than đáy lò và không khí bước (a) hình thành hỗn hợp nổ.

Sơ đồ như hình dưới - với khí than ẩm nói trên cũng tương tự. Thường một chu kỳ khoảng 3 phút.



Một phương án dùng khá phổ biến hiện nay là: hoặc chuyển chất khí hóa từ H_2O sang hỗn hợp oxy - H_2O, trên cơ sở tính toán đảm bảo bù nhiệt từ phản ứng cháy giữa C với oxy với hiệu ứng âm của phản ứng giữa C với H_2O và các khoản nhiệt tổn thất khác. Như vậy lò tầng cố định từ làm việc gián đoạn sang làm việc liên tục.

Hình 1.7 giới thiệu một loại lò, vỉ quay với một tốc độ rất chậm khoảng 120 phút/vòng nhằm tháo xỉ khỏi lò.

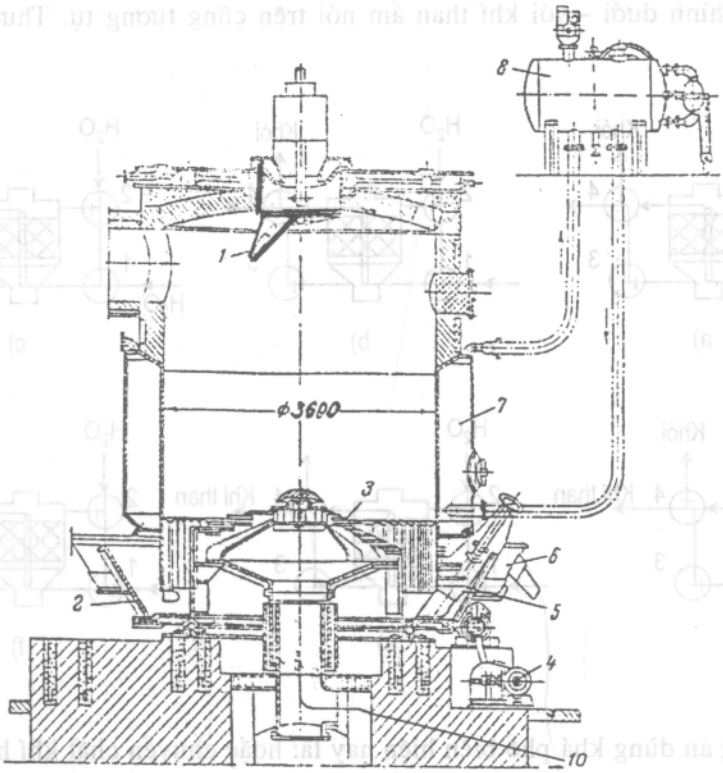
Thân lò gồm hai phần. Phần dưới là vỏ bọc, sản xuất hơi nước từ nguồn nhiệt làm lạnh lò. Phần trên lót gạch chịu lửa than và chất khí hóa đi ngược chiều.

Hình 1.8 giới thiệu dây chuyền khí hóa than, chất khí hóa là không khí, hơi nước, chế tạo khí than ẩm phục vụ cho tổng hợp NH_3. Quá trình sản xuất bao gồm hai giai đoạn chính:

Giai đoạn thổi không khí nhằm tạo phản ứng toả nhiệt, trữ nhiệt trong lò khí hóa, và tiếp tục đốt phần CO còn lại trong lò trữ nhiệt, sau đó qua nồi hơi sản xuất hơi nước. Tương tự bước a phần B ở trên.

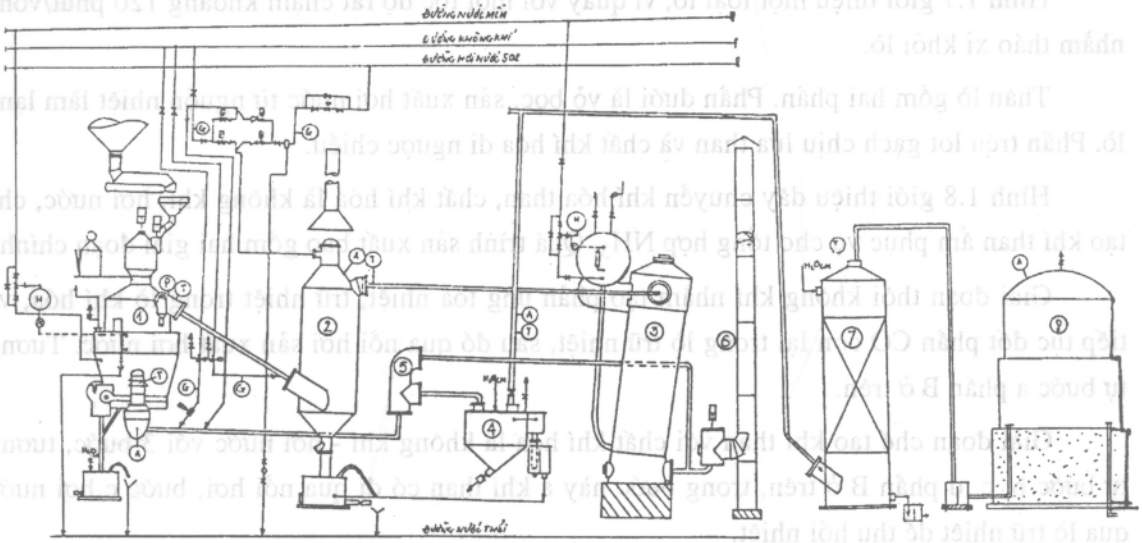
Giai đoạn chế tạo khí than với chất khí hóa là không khí - hơi nước với 3 bước, tương tự bước b, c, d phần B ở trên, trong bước này a khí than có đi qua nồi hơi, bước c hơi nước qua lò trữ nhiệt để thu hồi nhiệt.

Thời gian cho 1 tuần hoàn: 3 phút, trong đó 25% thời gian dành cho thổi không khí.



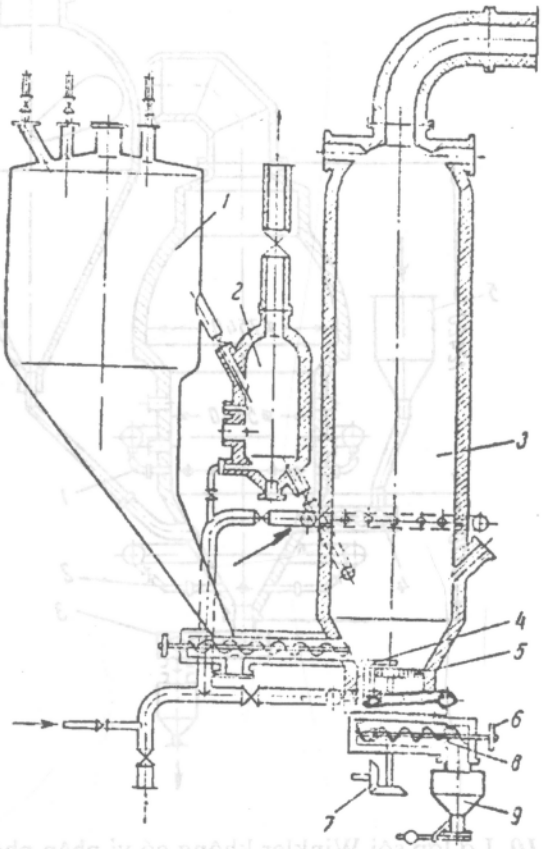
Hình 1.7. Lò khí hóa than tầng cố định vỉ quay

1. tấm phân phối nhiên liệu; 2. mâm tháo xỉ; 3. mũ phân phối gió; 4. hệ truyền động quay mâm xỉ; 5. dao gạt và hệ điều khiển dao; 6. cửa tháo xỉ; 7. vỏ bọc nước ở thân lò; 8. thùng phát sinh hơi nước; 9. nồi bunke than; 10 ống thổi gió (không khí + hơi nước hoặc bổ sung oxy)



Hình 1.8. Dây chuyền khí hóa than, Công ty Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc:

1. lò khí hóa; 2. lò trữ nhiệt; 3. nồi hơi nhiệt thừa; 4. van thủy phong; 5. van ba ngả; 6. ống khói; 7. tháp rửa; 8. két khí



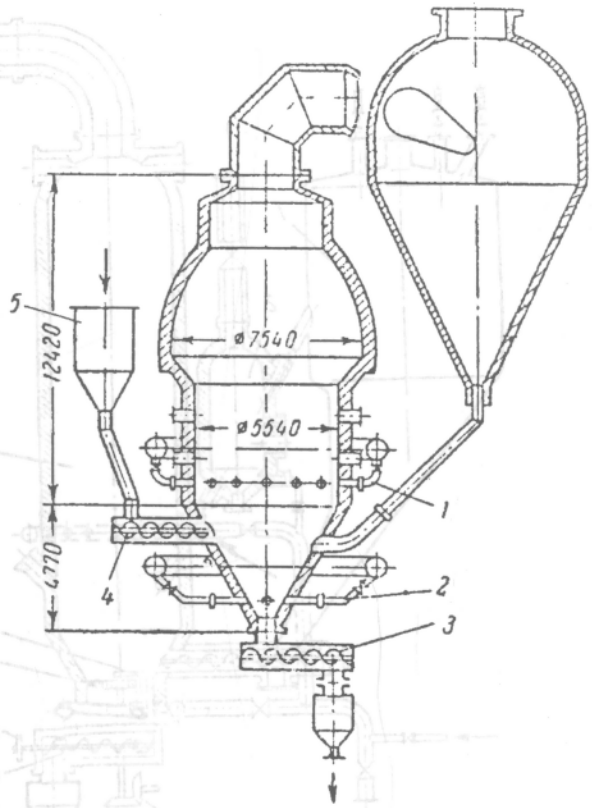
Hình 1.9. Lò lớp sôi Winkler (áp suất thường)

1. bunke than; 2. bunke bụi; 3. thân lò; 4. tấm gạt xỉ; 5. ghi lò; 6. vít vô tận tháo xỉ than; 7. hệ truyền động; 8. ống than; 9. bunke xỉ; 10. hơi chính; 11. hơi thứ

C. Lò lớp sôi chế tạo khí than ướt

Lò lớp sôi thuộc loại thiết bị trộn lý tưởng. Tới trạng thái làm việc ổn định tính chất của hệ (bao gồm tính chất hóa học - ví dụ thành phần hệ, tính chất vật lý) đồng nhất trong toàn khoảng không gian lớp sôi. Ở đây không còn phân zôn phản ứng nữa. Thiết bị này mang đầy đủ ưu điểm và nhược điểm của loại lò này trong phản ứng khí rắn. Loại lò sớm nhất là lò của F. Winkler.

Lò lớp sôi dùng than cám, kích thước hạt cỡ 10 mm. Chất khí hóa là hơi nước pha oxy; 70% lượng chất khí hóa đưa vào từ đáy lò với vận tốc 8 ~ 10 m/sec qua vỉ phân phối tạo lớp sôi và 30% bổ sung trên đỉnh lớp sôi. Chiều cao lớp sôi chừng 1000 ~ 1200 mm. Hình 1.10 giới thiệu cấu tạo một loại lò có đường kính 5,5 m, dùng than nâu, năng suất có thể tới 6000 ~ 10.000 Nm^3/h.



Hình 1.10. Lò lớp sôi Winkler không có vỉ phân phối khí

1. hơi thứ; 2. hơi chính; 3. vít tháp xỉ; 4. vít cấp than; 5. bunke than

Loại lò có vỉ phân phối khí và hình 1.10 loại cải tiến không dùng vỉ phân phối khí.

Coi hình 1.9, than từ bunke - có nitơ để chống cháy, qua vít vô tận đưa vào lớp sôi. Chất khí hóa đi từ đáy lò qua ghi tạo lớp sôi.

Cung cấp hơi thứ vào đỉnh lớp sôi trợ giúp cho phản ứng khí hóa. Thân lò cao tới 12 ÷ 15 m, nhằm tạo điều kiện cháy hết than mịn với kích thước nhỏ hơn kích thước bình quân, đồng thời tách một phần bụi.

Xỉ tháo ra khỏi lớp sôi qua vít vô tận đưa vào bunke. Khí than ra khỏi đỉnh lò.

Loại lò lớp sôi của Viện ГИАП có cấu tạo tương tự. Song trên đỉnh lò có một dàn ống nhằm tạo hơi quá nhiệt. Dàn ống này gắn với nồi hơi.

Loại lò này cũng dùng than kích thước 0 ÷ 10 mm, nhiệt độ cao nhất 1140°C. Cường độ lò khoảng 2000 ~ 3500 kg than/m^2 × giờ.

Nói chung những thiết bị lò tầng sôi có những ưu điểm:

- Sản lượng trên đơn vị thể tích thiết bị lớn - với chất khí hóa là hơi nước - oxy, có thể

đạt tới 60.000 Nm^3/h khí than (với lò đường kính 5,5 m).

- Cấu tạo đơn giản, phí tổn sửa chữa bảo dưỡng thiết bị thấp - mỗi năm chi phí tốn 1 ÷ 2% tổng đầu tư.

- Có thể dùng than cám ($\phi = 0 \sim 10$ mm);

- Khí than không còn dầu cok, vì vậy tháp làm lạnh ít gây ô nhiễm do nước thải;

- Vận hành đơn giản, phụ tải có thể biến động trong khoảng 30 ÷ 150% phụ tải trung bình, ổn định.

Tuy vậy cũng có một số nhược điểm mà nguyên nhân chủ yếu do nhiệt độ thấp, áp suất thấp: vì vậy chất lượng khí than kém;

- Nhiệt độ khí hóa thấp, nhằm tránh kết khối, thường vào quãng 900°C,

- Lò khí hóa lớn quá - khoảng không gian tự do chiếm thể tích lớn nên tổn thất nhiệt lớn, kể cả phần nhiệt lý theo khí.

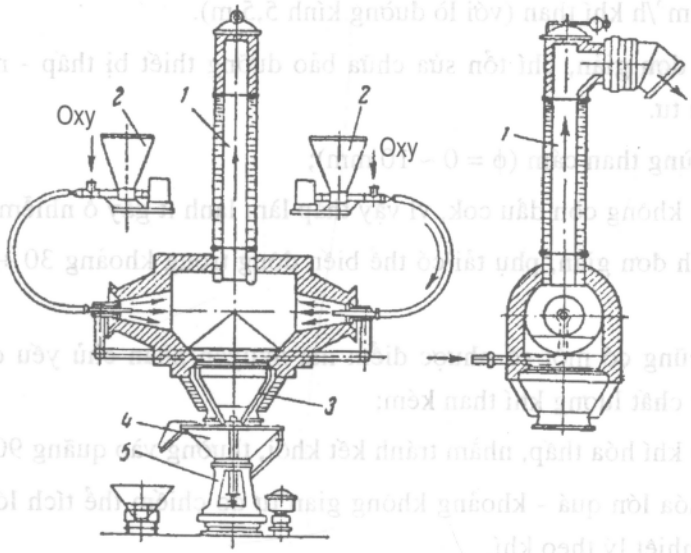
- Phần bụi bay theo khí quá lớn, phụ tải làm sạch khí quá nặng. Vì vậy trong thời gian gần đây hướng cải tiến của Winkler là nâng cao nhiệt độ và áp suất khí hóa: phương pháp dùng lò Winkler nhiệt độ cao, áp suất cao (HTW). Với công nghệ này, những số liệu nghiên cứu cho thấy trường hợp nguyên liệu là than nâu, trong xỉ hàm lượng CaO + MgO lên tới 50%, SiO_2 8%; nhiệt độ nóng chảy xỉ 950°C, cho thêm 5% CaO, nâng nhiệt độ nóng chảy lên 1100°C; chất khí hóa là hơi nước pha oxy. Khí hóa ở 1000°C; áp suất 0,98 MPa (khoảng 10 at). Kết quả cường độ khí hóa lên tới 5000 m^3/m^2 giờ (hỗn hợp CO + H_2), hiệu suất chuyển hóa than đạt 93%. Chất lượng khí than tăng rõ rệt.

D. Lò tầng di động

Trong lò tầng di động, nguyên liệu dưới dạng bột than hoặc bùn cùng chất khí hóa được phun vào đỉnh lò tạo ngọn lửa cháy khá mạnh, nhiệt độ tâm lưỡi lửa có thể lên tới 2000°C. Trong dòng chảy hạt ở thể huyền phù. Kích thước hạt than cỡ 0,1 mm. Toàn bộ quá trình khí hóa kết thúc trong miền cự ly 0,5 m cách miệng phun, thời gian phản ứng cỡ 0,1 giây. Tổng thời gian dừng của than trong lò khoảng 1 giây. Ở đây thực sự tạo một dòng chảy liên tục. Xỉ hoá lỏng được phun nước làm lạnh tạo viên, 70% tách ra khỏi đáy lò, còn 30% theo khí, lò làm việc ở áp suất thường. Chất khí hóa gồm: lượng oxy: 0,85 ÷ 0,9 kg/kg than, tỷ lệ hơi nước/than: 0,3 ~ 0,34 kg/kg than, hiệu suất sử dụng than 98%.

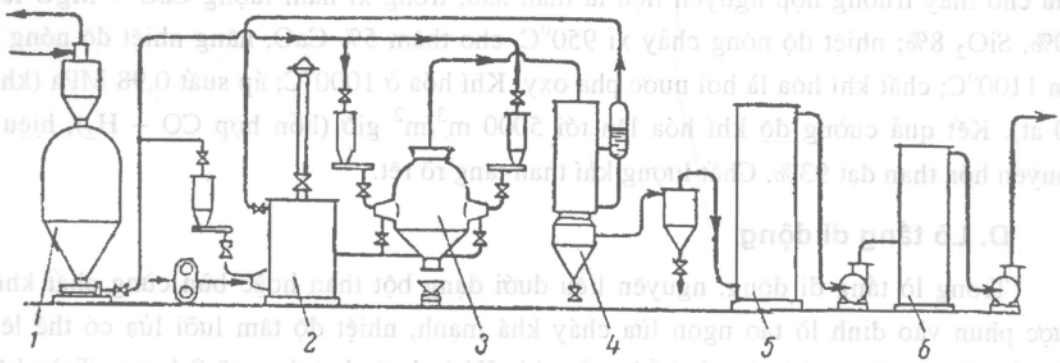
Khởi đầu công nghệ này là lò của Đức: KT. Koppers - Totzek. Hình 1.12 cho thấy cấu tạo của loại lò này và dây chuyền công nghệ.

Sau này nhiều công ty cải tiến nhằm nâng cao cường độ và năng lực sản xuất của lò. Ví dụ lò Shell - Coppers làm việc ở áp suất cao, lò TEXACO nâng năng suất lên 910 tấn/ngày.



Hình 1.11. Cấu tạo của loại lò của Đức và dây chuyền công nghệ

1. ống dẫn khí than, nồi hơi; 2. bunke than; 3. bộ phận làm lạnh xỉ; 4. thùng chứa xỉ; 5. tháo xỉ



Hình 1.12. Dây chuyền công nghệ

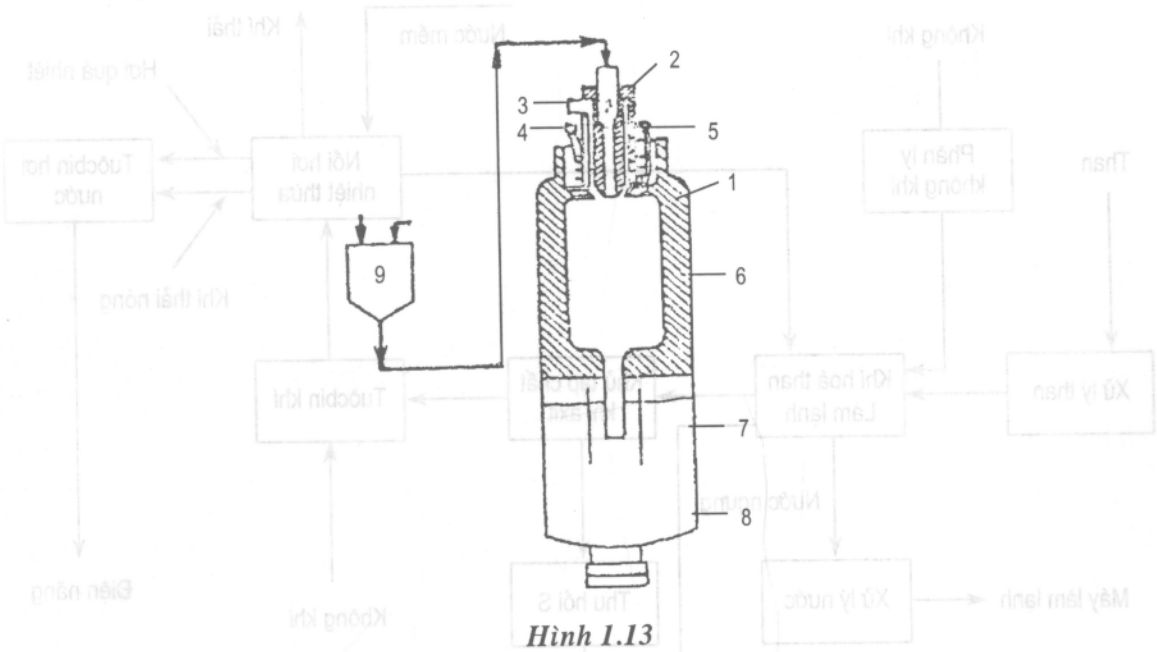
1. bunke than; 2. bộ phận phát sinh hơi nước; 3. lò Koppers Totzek; 4. nồi hơi nhiệt thừa; 5. tháp rửa làm sạch khí; 6. làm lạnh khí

Hình 1.13 giới thiệu loại công nghệ này. Theo công nghệ này than được nghiền mịn tạo bùn có nồng độ cao đôi khi còn pha thêm một số phụ gia như đá vôi, dolomit nhằm nâng cao nhiệt độ nóng chảy của xỉ, cùng oxy phun vào lò qua một vòi phun, thường dùng loại vòi phun có 3 lớp. Ống trung tâm pha 15% lượng oxy, khe ống là bùn than, vỏ ngoài phun 85% oxy còn lại.

Thành lò lát gạch chịu lửa đặc biệt: nhiệt độ cao, chịu bào mòn, chịu ăn mòn của xỉ. Qua phản ứng nhiệt độ lên tới 2600°C. Xỉ hóa lỏng; Khí than hoặc trực tiếp hoặc gián tiếp

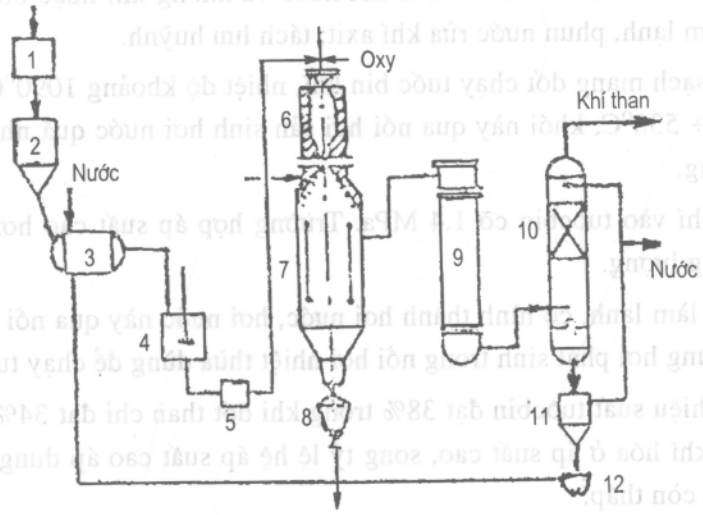
làm lạnh xuống 700°C để sản xuất hơi nước cao áp - qua nồi hơi hạ nhiệt tiếp từ 700°C xuống 300°C, sau đó dùng nước làm lạnh trực tiếp xuống 200°C.

Năng suất thường ở cỡ 6,35 tấn than/giờ, hiệu suất cháy của than đạt 98% ÷ 99%.



Hình 1.13

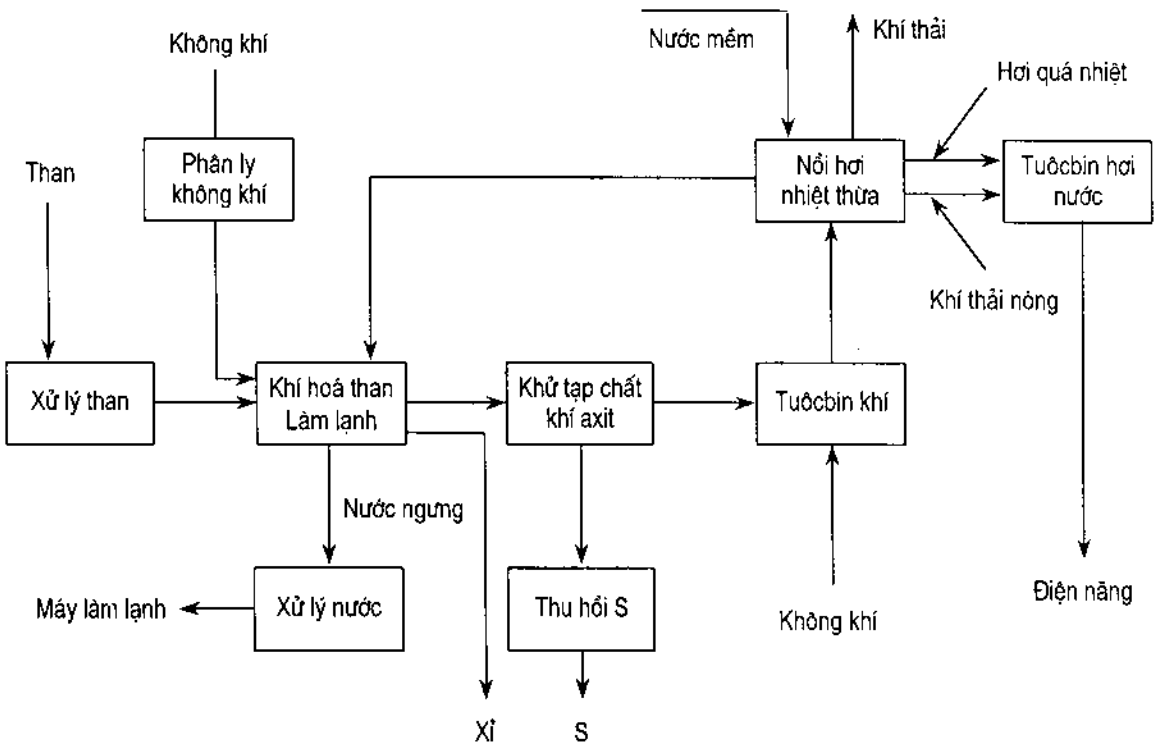
1. thân lò đốt; 2. cụm vòi phun; 3. vòi phun oxy; 4. nước làm lạnh vào; 5. nước làm lạnh ra; 6. gạch chịu lửa; 7. buồng làm lạnh; 8. bộ phận chứa xỉ; 9. thùng trộn than tạo bùn than



Hình 1. 14. Dây chuyền công nghệ TEXACO

1. gầu than; 2. bunke; 3. thùng bụi than; 4. thùng trộn; 5. bơm cao áp; 6. buồng đốt; 7. buồng làm lạnh; 8. xỉ; 9. nồi hơi; 10. tháp rửa; 11 gom bùn

Những năm gần đây nhiều công ty áp dụng công nghệ liên hợp điện - đạm còn gọi là công nghệ IGCC (Integrated Coal Gasification Combined Cycle). Sơ đồ như sau:



Than qua khí hóa, chất khí hóa là hơi nước và không khí hoặc bổ sung oxy; sản sinh khí than; qua làm lạnh, phun nước rửa khí axit; tách lưu huỳnh.

Khí than sạch mang đốt chạy tuốc bin khí, nhiệt độ khoảng 1090°C, rời tuôcbin, nhiệt độ khoảng 482 ÷ 538°C; khói này qua nồi hơi sản sinh hơi nước quá nhiệt; hơi qua tuôcbin khí sản điện năng.

Áp suất khí vào tuôcbin cỡ 1,4 MPa. Trường hợp áp suất cao hơn còn dẫn qua máy dãn, thu hồi năng lượng.

Ở thiết bị làm lạnh, có hình thành hơi nước, hơi nước này qua nồi hơi chế tạo hơi quá nhiệt, hơi này cùng hơi phát sinh trong nồi hơi nhiệt thừa dùng để chạy tuôcbin phát điện.

Hiện nay hiệu suất tuôcbin đạt 38% trong khi đốt than chỉ đạt 34%. Ngoài ra còn một loạt công nghệ khí hóa ở áp suất cao, song tỷ lệ hệ áp suất cao áp dụng trong lĩnh vực chế tạo khí tổng hợp còn thấp.

Dưới đây đưa ra một số thông số kỹ thuật của các phương pháp trên, nhằm cung cấp một hình ảnh về các hoạt động của lò, đối với than antraxit, và công nghệ chế tạo khí than ướt.

Thông số	Lò tầng cố định	Lò tầng sôi	Lò dòng chảy
- Kích thước cơ bản lò	đường kính m 36 thể tích lò m^3 54 ÷ 49	5 ÷ 6 70 ÷ 90	
- Kích thước hạt than (mm) trong đó C (%)	20 ~ 100 > 73 ~ 83,5	< 10 > 60	< 0,1 > 66
- Cường độ quá trình lượng than cháy $kg/m^2.h$	320 ÷ 400	2000 ÷ 3500	4800
- Hàm lượng C trong xỉ tính ra hiệu suất cháy %	98	91 ÷ 93	98 ÷ 98,5
- Nhiệt độ khí hóa	950 ÷ 1000°C	980°C	1500 ÷ 1600°C
- Loại khí than	khí than ướt CO: 18 ÷ 30% H_2: 23 ÷ 40%	khí than ướt CO: 23 ÷ 36% H_2: 12 ÷ 40%	khí than ướt CO: 39 ÷ 42% H_2: 34 ÷ 37%

Chương II

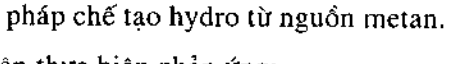
CHẾ TẠO KHÍ HYDRO TỪ KHÍ NGUYÊN LIỆU CHỨA METAN

Hiện nay có ba phương pháp chế tạo hydro từ nguồn metan.

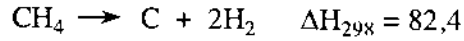
- Phương pháp nhiệt phân thực hiện phản ứng:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H_{298} = 82{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

- Phương pháp reforming hơi nước, các oxit khác:

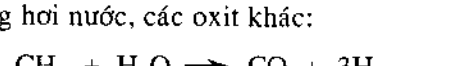


$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (2)$$



$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad (3)$$

- Phương pháp oxy hóa không hoàn toàn:



$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$$

I. PHƯƠNG PHÁP NHIỆT PHÂN CHO PHÉP ĐỒNG THỜI SẢN XUẤT C

Phương pháp (2), (3) đồng thời cho CO và H_2, tiếp tục chuyển hóa CO trong hơi nước, trên xúc tác ta được hydro. Vì vậy trong sản xuất nguyên liệu cho tổng hợp NH_3 phản ứng (2), (3) là chính. Ở đây điểm qua một chút về phản ứng (1). Đây là một phản ứng thu nhiệt, nhiệt phản ứng rất lớn.

Hằng số cân bằng của phản ứng tính theo:

$$\lg Kp = \lg \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} = -\frac{3140}{T} + 5{,}58\lg T - 0{,}00177T - 13{,}1.10^{-6}T^2 - 11{,}3$$

Từ đó có thể tính nồng độ cân bằng ở một nhiệt độ nhất định như sau:

Nhiệt độ, °C	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
K_p	0,328		–	3,96		36,6		93,6	186
CH_4* %	56,8	33,5	17	8,7	4,55	2,59	1,62	1,04	0,3
H_2* %	43,2	66,5	82,7	91,3	95,45	97,41	98,88	98,96	99,7

Có thể thấy để chế tạo hydro nguyên chất (CH_4 khoảng 0,5%) cho tổng hợp NH_3, cần khống chế nhiệt độ trong khoảng 1100 ~ 1300°C. Để giải quyết đạt nhiệt độ cao như vậy, trong một phản ứng thu nhiệt lớn như vậy thường trong công nghiệp dùng phản ứng có tính chu kỳ, tương tự khí than ẩm hoặc ướt. Trong giai đoạn đầu, khoảng 1 đến 2 phút thông không khí đốt cháy metan - nâng nhiệt độ lên 1200 ÷ 1600°C; giai đoạn 2 kéo dài chừng

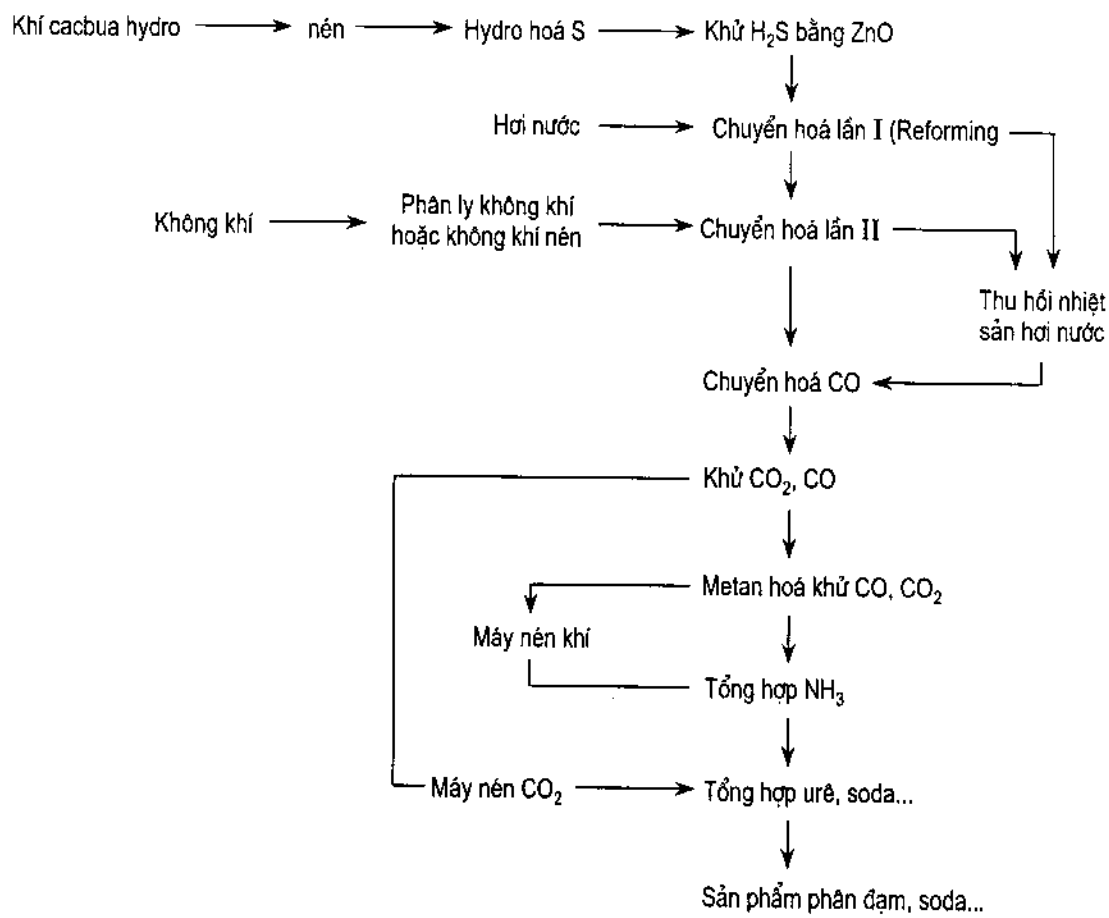
5 ÷ 6 phút thực hiện phản ứng nhiệt phân. Cuối giai đoạn khi nhiệt độ hạ xuống 900 ÷ 950°C, một chu kỳ mới lại bắt đầu. Tuy vậy nồng độ khí sản phẩm chỉ đạt 70 ÷ 80% H_2; 10% CH_4; 5% CO; 0,5% CO_2 và một số etylen, naphtalen, benzen... Theo với sự phát triển của công nghệ xúc tác, ngày càng ít cơ sở sản xuất sử dụng phương án này, chuyển sang phương pháp reforming CH_4 trong hơi nước với sự có mặt của xúc tác.

II. PHƯƠNG PHÁP REFORMING HƠI NƯỚC

Dưới đây giới thiệu một ví dụ về thành phần các loại khí chứa cacbua hydro:

Loại khí	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_{10}	C_4H_8	C_5H_{12}	H_2	N_2	CO	CO_2	Ar
Khí thiên nhiên	97,12	0,65	0,09						0,06	1,53	0,03	0,41	0,4
Khí đồng hành	83,01	6,74	3,25			2,79			3,385		0,825		
Khí thải luyện kim	29,26	15,60	3,46	9,02	11,92	10,96	6,48	1,82	5,23			1,42	

Và một sơ đồ tổng quát về gia công bằng reforming hơi nước trong khuôn khổ tổng hợp NH_3 và ure.



Khí cacbua hydro là một nguồn nguyên liệu cung cấp hydro cho tổng hợp NH_3; thường bao gồm: khí thiên nhiên, khí đồng hành trong khai thác chế biến dầu mỏ, khí than từ nóc lò luyện cok, các khí thải từ lò luyện kim...

Dưới tác dụng của xúc tác, các cacbua hydro này phản ứng với không khí, hoặc oxy, hoặc hơi nước chuyển hóa thành hydro và các hợp chất của oxit cacbon khác. Đặc biệt trong năm sáu chục năm lại đây, kỹ thuật tổng hợp NH_3 có những phát triển vượt bậc: quy mô sản lượng cho một đơn vị dây chuyền tăng mạnh, các loại xúc tác mới đưa tổng hợp NH_3 phát triển mạnh theo hướng giảm mạnh mức tiêu hao năng lượng, tất cả tạo nên một sức thúc đẩy mạnh sự phát triển của công nghệ chế tạo hydro từ khí trên xúc tác.

1. Phản ứng chuyển hóa khí cacbua hydro trong hơi nước

Thành phần chủ yếu của cacbua hydro dạng khí là metan, một lượng nhỏ C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}... ngoài ra còn CO, CO_2, N_2 v.v...

Phản ứng cơ bản như sau:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 206{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 165{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41{,}2 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 247{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

Các loại cacbua hydro cacbon cao cũng tiến hành phản ứng tương tự. Có thể viết phản ứng tổng quát như sau:

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \longrightarrow nCO + (2n+1)H_2 \qquad (5)$$

Song song với đó còn một loạt phản ứng phụ. Đáng quan tâm là phản ứng tách C nguyên tố:

$$2CO \longrightarrow CO_2 + C \qquad \Delta H^o_{298} = -72{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (6)$$

$$CO + H_2 \longrightarrow C + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -122{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad (7)$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 82{,}4 \text{kJ/mol} \qquad (8)$$

3 phản ứng chuyển hóa (1), (2), (4) là phản ứng thu nhiệt, hiệu ứng nhiệt khá lớn. Phần lớn phản ứng thứ cấp là phản ứng toả nhiệt. Có thể nói tổng hiệu ứng nhiệt là quá trình thu nhiệt, phản ứng chuyển hóa cần bổ sung một nhiệt lượng rất lớn. Về mặt áp suất tốt nhất làm việc ở áp suất thấp, nhiệt độ cao.

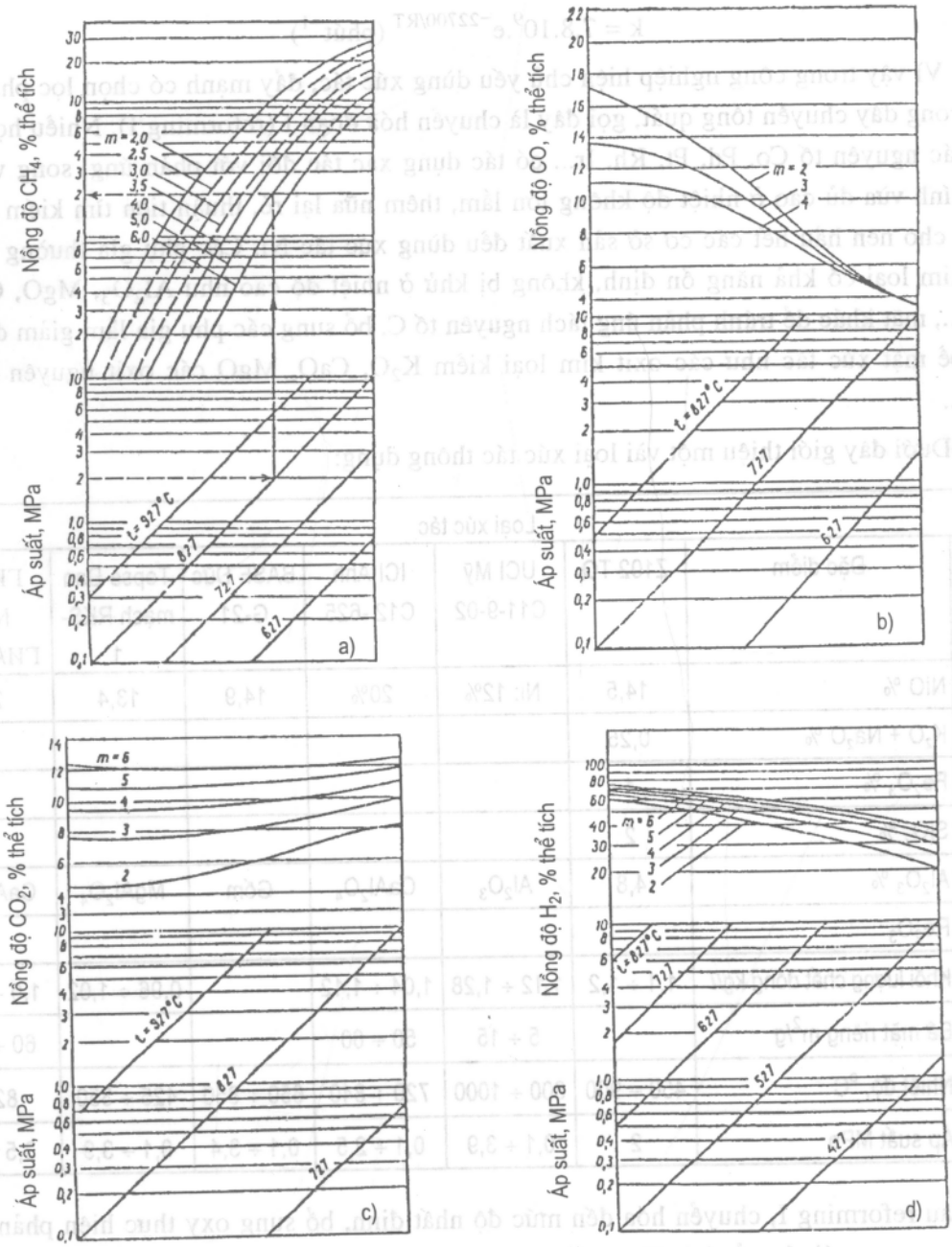
Sở dĩ trong công nghiệp dùng hệ cao áp, thuần tuý nhằm mục đích kinh tế.

Về vấn đề cân bằng của phản ứng

Ba phản ứng đầu (1), (2), (3) là phản ứng chủ yếu, song chỉ có hai phản ứng là độc lập. Dựa vào 2 phản ứng ấy có thể xác định cân bằng của phản ứng. Phản ứng (6.4) quan trọng đối với tổng hợp CH_3OH, vì là phản ứng điều chế tỷ lệ CO/H_2 - một thông số quan trọng trong phản ứng tổng hợp.

Trong chế tạo hydro, thường tính thành phần cân bằng qua phản ứng (1) và (3). Nhưng đồ thị hình 2.1 cho phép xác định thành phần ở trạng thái cân bằng của các cấu tử.

Trường hợp chuyển hóa các cacbua hydro nói chung, tất cả đều qua bước phản ứng tạo thành metan trước khi phản ứng với hơi nước. Vì vậy phương pháp tính thành phần cân bằng cũng tương tự.



Hình 2.1. Quan hệ giữa nồng độ các cấu tử ở trạng thái cân bằng với nhiệt độ, áp suất

Vấn đề tốc độ phản ứng reforming I

Nếu không có xúc tác, ngay ở 1300°C tốc độ của phản ứng rất chậm, hằng số tốc độ phản ứng:

$$k = 2,3.10^9.e^{-65000/RT} \text{ (phút}^{-1}\text{)}$$

So với phản ứng xúc tác, ở 700 ÷ 800°C:

$$k = 7,8.10^9.e^{-22700/RT} \text{ (phút}^{-1}\text{)}$$

Vì vậy trong công nghiệp hiện chủ yếu dùng xúc tác, đẩy mạnh có chọn lọc phản ứng (1), trong dây chuyền tổng quát, gọi đây là chuyển hóa đoạn I (reforming I). Nhiều hợp chất của các nguyên tố Co, Pd, Pt, Rh, Ir... có tác dụng xác tác đối với phản ứng, song với Ni: hoạt tính vừa đủ cao ở nhiệt độ không lớn lắm, thêm nữa lại rẻ, thuận tiện tìm kiếm và gia công, cho nên hầu hết các cơ sở sản xuất đều dùng xúc tác Ni. Các phụ gia thường là các oxit kim loại có khả năng ổn định, không bị khử ở nhiệt độ cao như Al_2O_3, MgO, Cr_2O_3, TiO_2..., mặt khác để tránh phản ứng tách nguyên tố C, bổ sung các phụ gia làm giảm độ axit trên bề mặt xúc tác như các oxit kim loại kiềm K_2O, CaO, MgO các oxit nguyên tố đất hiếm...

Dưới đây giới thiệu một vài loại xúc tác thông dụng:

	Loại xúc tác						
	Đặc điểm	Z102 TQ	UCI Mỹ C11-9-02	ICI Anh C12 -625	BASF Đức G-21	Topse Đan mạch RKS-1	ГИАП Nga ГИАП-16
Thành phần	NiO %	14,5	Ni: 12%	20%	14,9	13,4	20
	$K_2O + Na_2O$ %	0,25					
	Fe_2O_3 %	1					
	SiO_2 %	2					
	Al_2O_3 %	4,8	Al_2O_3	$CaAl_2O_4$	Gốm	$MgAl_2O_4$	$CaAl_2O_4$
	Re_2O_3						
Tính chất vật lý	Khối lượng chất đống kg/*l*	1,1 ÷ 1,2	1,12 ÷ 1,28	1,04 ÷ 1,12		0,96 ÷ 1,02	1,0 ÷ 1,2
	Bề mặt riêng m^2/g		5 ÷ 15	50 ÷ 60			60 ÷ 80
Điều kiện làm việc	Nhiệt độ, °C	450 ÷ 900	600 ÷ 1000	720 ÷ 840	650 ÷ 850	425 ÷ 350	825
	Áp suất MPa	2	0,1 ÷ 3,9	0,1 ÷ 2,5	0,1 ÷ 3,4	0,1 ÷ 3,9	3,5 ÷ 4

Sau reforming I, chuyển hóa đến mức độ nhất định, bổ sung oxy thực hiện phản ứng cháy song song với chuyển hóa II (sẽ đề cập đến trong phần sau).

Thực tế cấu tử hoạt tính trong xúc tác RI là Ni, vì vậy đều qua giai đoạn "hoàn

nguyên" xúc tác; thêm nữa Ni có hoá trị từ 2 đến 8, tuỳ thuộc vào phương pháp chế tạo, sau hoàn nguyên đều trở về cấu tử hoạt tính ở dạng Ni.

Dùng hỗn hợp khí H_2, thông qua xúc tác thực hiện phản ứng:

$$3NiO + CH_4 \longrightarrow 3Ni + CO + H_2O \qquad \Delta H_{298} = 186 \text{ kJ/mol}$$

$$NiO + H_2 \longrightarrow Ni + H_2O \qquad = 2{,}56 \text{ kJ/mol}$$

$$NiO + CO \longrightarrow Ni + CO_2 \qquad = -30{,}3 \text{ kJ/mol}$$

Thực ra vấn đề mấu chốt trong hoàn nguyên là tỷ lệ H_2O/H_2. Trong công nghiệp thường tiến hành ở nhiệt độ ≥ 700°C; áp suất làm việc; với loại có NiO khoảng 20 ÷ 35%; tỷ lệ H_2O/H_2 thường vào khoảng 3, nếu hoàn nguyên bằng CH_4, tỷ lệ khoảng 2, nhiệt độ cao hơn so với hoà nguyên bằng hydro (900 ÷ 1000°C); tốc độ không gian khoảng 200 ÷ 400 giờ$^{-1}$.

Vấn đề thứ hai là ngộ độc xúc tác. Năng suất và ngộ độc một chiều là hợp chất của S; chỉ cần S đạt nồng độ trong khí vào khoảng 5 mg/m^3, xúc tác liền bị ngộ độc do phản ứng:

$$xNi + H_2S \longrightarrow H_2 + Ni_xS$$

Ở nhiệt độ cao trên 800°C còn khá hơn; nồng độ cho phép trong khí thiên nhiên vào khoảng 2 ÷ 3 mg/m^3.

Ngộ độc oxy là hai chiều. Có thể hoàn nguyên lại nhiều lần, hoạt tính không ảnh hưởng.

Tuỳ loại xúc tác, cơ chế của phản ứng thay đổi. Ngay với xúc tác gốc oxit niken cũng có nhiều công trình nghiên cứu khác nhau, từ đó đưa ra nhiều cơ chế và phương trình động học tương ứng khác nhau.

D. W. Allen, D. James đều đưa ra ý kiến cho rằng, phản ứng trước hết hình thành CO, và một chút CO_2 - nghĩa là phản ứng sơ cấp là phản ứng 1, sau đó là phản ứng 3. Đại thể cơ chế như sau:

$$\begin{array}{ccc} & & CO + H_2 \\ & & \Updownarrow \\ CH_4 + H_2O & \rightleftharpoons & CH_2O + 2H_2 \\ & & \Updownarrow H_2O \\ & & CO_2 + 2H_2 \end{array}$$

Hầu hết đều coi như phản ứng bậc 1 theo CH_4, còn với các cấu tử khác, kết quả khác nhau nhiều. Nhìn vào bảng thống kê các phương trình động học đã công bố có thể thấy rõ điều đó.

$$r = k.p_{CH_4}$$

$$r = k.p_{CH_4} \cdot p_{H_2}^{0,5}$$

$$r = k.p_{CH_4} \cdot p_{H_2}^{-0,5}$$

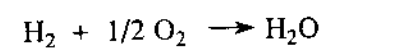
$$r = k.p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}\, p_{H_2}^{-0,5}$$

$$r = k.p_{CH_4}\left(1 - \frac{p_{CO}.p_{H_2}^4}{kP.p_{CH_4}.p_{H_2O}^2}\right)...$$

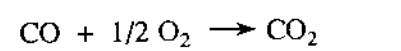
Tất nhiên, như các phản ứng hệ xúc tác khí rắn khác, trong thực tế sản xuất xúc tác thường ở dạng viên với kích cỡ ϕ 16, H 16; hoặc ϕ loại vòng đường kính ngoài ϕ16, đường kính trong ϕ6; phản ứng thường nằm trong miền khuếch tán trong; cần quan tâm đến hiệu suất lợi dụng bề mặt trong.

2. Phản ứng chuyển hóa đoạn II (CH II)

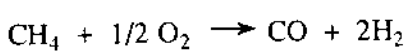
Ở đoạn I - phản ứng diễn ra dưới áp suất thường (0,3 ÷ 0.35 MPa), hoặc áp suất cao (1 ÷ 3,5 MPa), thường nhiệt độ khoảng 650 ÷ 870°C. Do phản ứng thu nhiệt nên thường sau giai đoạn I hàm lượng CH_4 xuống chừng 2 ÷ 4%; những năm gần đây có khuynh hướng nâng hàm lượng này lên cao hơn nữa nhằm tăng hiệu suất thiết bị và giá trị kinh tế trong công nghệ. Sau đó tiếp tục hoàn thiện chuyển hóa trong đoạn II nhằm hạ hàm lượng CH_4 xuống và cũng đồng thời bổ sung một lượng nitơ nhất định, nhằm đạt tỷ lệ $H_2 : N_2 = 3 : 1$. Một số dây chuyền bổ sung không khí nhằm cân bằng nhiệt trong quá trình chuyển hóa. Trong CH II thực hiện phản ứng sau:



$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H_{298} = -231 \text{ kJ/mol}$$

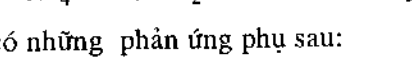


$$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2 \qquad = -283{,}1 \text{ kJ/mol}$$

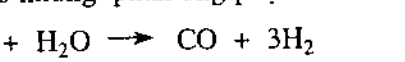


$$CH_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad = -35{,}6 \text{ kJ/mol}$$

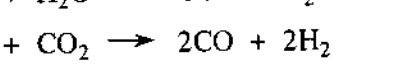
Ngoài ra còn có những phản ứng phụ sau:



$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H_{298} = 206{,}3 \text{ kJ/mol}$$



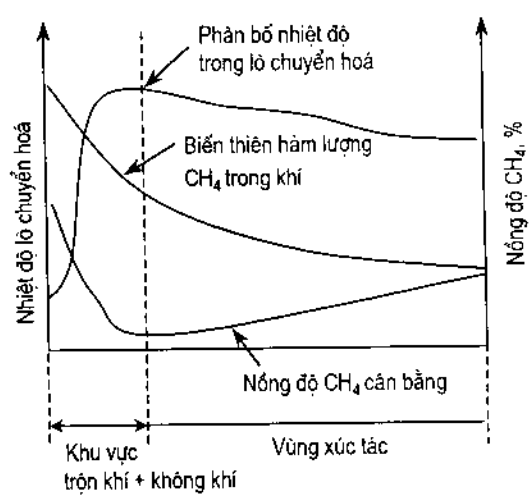
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad = 247{,}3 \text{ kJ/mol}$$



$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad = -41{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Trong đó chủ yếu là phản ứng giữa H_2 và O_2, vì tốc độ của phản ứng này gấp 10^3 đến 10^4 lần các phản ứng khác. Vì vậy ngay trên nóc lò, nơi bổ sung không khí, phản ứng này đã xảy ra gần như kết thúc - hiệu suất chuyển hóa theo O_2 khoảng 99%. Vì vậy khi đi vào vùng xúc tác, nhiệt độ khí nguyên liệu lên đến 1200 ÷ 1250°C, qua vùng xúc tác chủ yếu diễn ra phản ứng (1) - reforming xúc tác, ra khỏi vùng xúc tác nhiệt độ hạ xuống chừng 950 ÷ 1000°C.

Hình 2.2 cho thấy sự biến thiên nhiệt độ và nồng độ CH_4 trong lò chuyển hóa.



Hình 2.2

Xúc tác đoạn II cơ bản tương tự đoạn I, song đặc điểm phản ứng ở đoạn II là nhiệt độ cao. Thường xuyên ở miền nhiệt độ 1000 ÷ 1250°C, thận chí khi làm việc ổn định có thể lên đến 1400 ÷ 1450°C vì vậy yêu cầu cao đối với khả năng chịu nhiệt của xúc tác. Thêm nữa ở nhiệt độ cao, áp suất cao lại có hơi nước, vì vậy hạn chế hàm lượng:

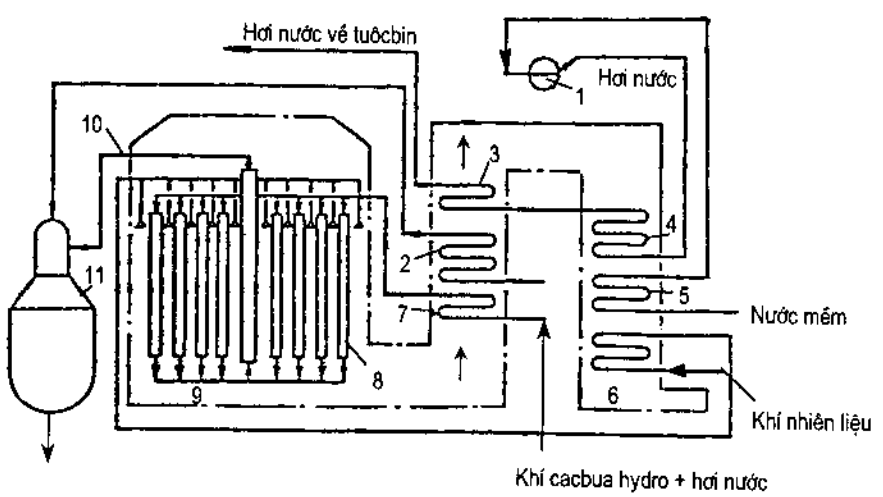
$$SiO_2 \leq 0,2\%;\ \ Na_2O + K_2O \leq 0,2\%$$

Dưới đây giới thiệu một số loại xúc tác, với thành phần hoá học thường dùng trong công nghiệp hiện nay.

Loại xúc tác		Thành phần hóa học						Nhiệt độ phản ứng
Loại Z102 của TQ	% NiO	$K_2O + Na_2O$	Fe_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	
	14,5	0,25	1	0,7	~15	2	48	
UCI Mỹ	14,9	Phụ gia	$CaSiO_3$					980 ÷ 1650
C11 -1	7		Al_2O_3					980 ÷ 1650
C14-1								
BASF Đức	3		MgO					
G1-10								600 ÷ 1200
ГИАП Liên Xô 3-H	6		Al_2O_3					860

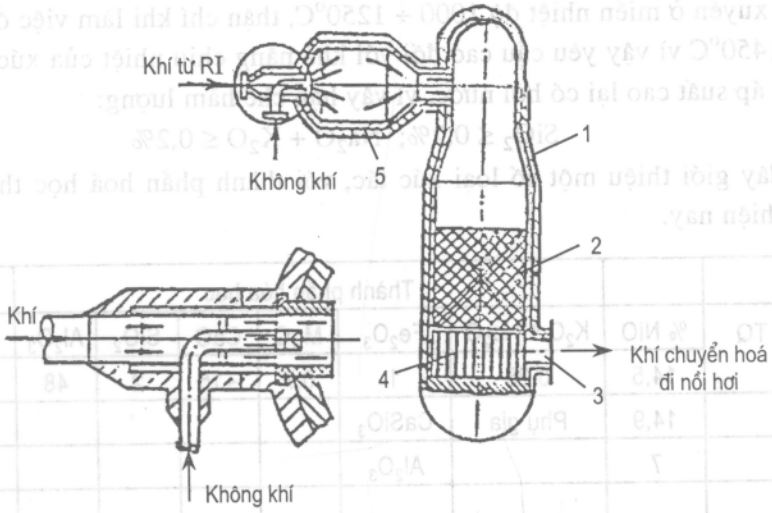
3. Công nghệ sản xuất

Hình 2.3 giới thiệu nét chính của một sơ đồ công nghệ chuyển hóa 2 bước. Hình 2.4 giới thiệu cấu tạo của một loại lò chuyển hóa II làm việc ở áp suất 2,6 ÷ 3,3 MPa năng suất 600 ÷ 1360 T NH_3/24 giờ.



Hình 2.3. Chi tiết vòi phun I

1. thiết bị truyền nhiệt sưởi nóng khí nhiên liệu; 2. thiết bị truyền nhiệt sưởi nóng hơi nước và không khí; 3 - 4. nồi hơi nhiệt thừa; 5. thiết bị gia nhiệt nước; 6. thiết bị gia nhiệt khí đốt; 7. thiết bị gia nhiệt khí + hơi nước; 8. ống đựng xúc tác chuyển hóa I (thiết bị chuyển hóa I); 9. ống gom khí - ống dẫn; 10. lò chuyển hóa đoạn II



Hình 2.4. Thiết bị chuyển hóa đoạn II

1. vỏ lò; 2. vùng xúc tác; 3. ống dẫn khí chuyển hóa; 4. vỉ đỡ xúc tác; 5. buồng đốt

Theo hình 2.3 khí nguyên liệu được nâng nhiệt độ lên 350 ÷ 370°C, áp suất 4,15 ÷ 4,2 MPa; trộn với hơi nước theo tỷ lệ hơi nước: khí = 3,7 ÷ 4, nhiệt độ hỗn hợp khí - hơi nước vào khoảng 350 ÷ 370°C đi vào ống xúc tác (RI).

Khí nhiên liệu đốt cháy bên ngoài ống và buồng đốt giữ nhiệt độ phản ứng khoảng 790 ÷ 823°C; sau lò RI - (lò ống) hàm lượng CH_4 giảm xuống 9 ÷ 11%, qua ống gom 9 đưa vào chuyển hoá II. Không khí được nén lên 3,7 MPa, nhiệt độ chừng 175 ÷ 210°C, qua gia nhiệt đến 370 ÷ 380°C, tới 465 ÷ 480°C bổ sung vào khí chuyển hóa. RI vào chuyển hóa II, phản ứng đến hàm lượng CH_4 còn khoảng 0,35 ÷ 0,55%. Khí sản phẩm qua nồi hơi thu hồi nhiệt, khói lò dùng để gia nhiệt các khí nguyên liệu, nhiên liệu...

Lò chuyển hóa RI chủ yếu làm bằng thép chịu nhiệt - thường thép cacbon pha Cr, Ni; kích thước ống vào khoảng: đường kính 114 × 21 mm, cao 11 m, nhiệt độ làm việc cao nhất 825°C. Thuộc loại thiết bị phản ứng xúc tác truyền nhiệt nội bộ.

Lò chuyển hóa II, thuộc loại thiết bị làm việc đoạn nhiệt, trong đặt các loại xúc tác (thường loại hình trụ ϕ × h = 16 × 16; 19 × 19...)

Dưới đây giới thiệu một số thông số kỹ thuật của một số dây chuyền - mang tính ví dụ.

Đoạn chuyển hóa I:	Nhiệt độ ra khỏi RI	800 ÷ 820°C
	CH_4 % ra: RI	9 ÷ 10%
	Tỷ lệ H_2O/C vào: 4,	ra đoạn I: 0,8 ÷ 0,9

Đoạn II:	Nhiệt độ vào đoạn II	790 ÷ 800°C
	Nhiệt độ ra đoạn II	950 ÷ 970°C
	Nhiệt độ không khí vào	430 ÷ 440°C
	CH_4 % ra	0,3 ÷ 0,4

III. PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHÔNG HOÀN TOÀN

Bên cạnh phương pháp nói trên, hiện nay vẫn tồn tại một số cơ sở sản xuất ở quy mô nhỏ (tuy rất ít) sử dụng phương pháp oxy hoá không hoàn toàn. Theo công nghệ này thực hiện hoặc oxy hóa chọn lọc trên xúc tác (tương tự đoạn II); hoặc thực hiện phản ứng oxy hóa - không dùng hơi nước, khắc phục nhược điểm về hiệu ứng nhiệt âm; hoặc dùng phương pháp phản ứng gián đoạn mang tính chu kỳ; hoặc phải dùng các hợp kim đặc biệt chịu nhiệt làm thiết bị RI.

Phương pháp này dựa trên các phản ứng sau:

Trước hết thực hiện phản ứng cháy của metan:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (1)$$

Đây là một phản ứng cháy, toả nhiệt:

Bước hai, sản phẩm CO_2, H_2O của phản ứng cháy, phản ứng với CH_4 dư sau phản ứng bước một:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad -206{,}4\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad -248{,}3\ kJ/mol \qquad (3)$$

hoặc tổng quát

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$

Phản ứng (1) diễn ra cực nhanh; phản ứng (2), (3) rất chậm. Vì vậy với hiệu suất chuyển hóa tuy dưới cân bằng, song cần nâng cao nhiệt độ phản ứng.

Trường hợp không dùng xúc tác, nhiệt độ phản ứng trong khoảng 1400 ÷ 1500°C. Có thể phân các xí nghiệp còn sử dụng công nghệ này thành 3 loại:

1. Thực hiện trực tiếp phản ứng cháy - áp suất cao, nhiệt độ cao. Làm việc ở 2,5 ÷ 3,0 MPa, nhiệt độ 1400 ÷ 1500°C.

2. Thực hiện ở áp suất thường ÷ nhiệt độ cao.

3. Thực hiện phản ứng nổ ÷ trực tiếp đốt metan trong động cơ đốt trong sản điện năng.

Tuy vậy theo với sự phát triển của công nghệ xúc tác, các công nghệ nói trên ngày càng bị thu hẹp phạm vi sử dụng.

Chương III

REFORMING XÚC TÁC LOẠI CACBUA HYDRO DẠNG LỎNG

Cacbua hydro dạng này có cacbon trong phân tử lượng trên C_3. Dưới điều kiện áp suất thường hoặc không cao lắm, nhiệt độ thường, ở dạng lỏng.

Tốt nhất sử dụng phần chưng có phí điểm thấp - dưới 130°C (40 ÷ 130°C) thường gọi là dầu naphta - phân tử lượng 88, tỷ lệ nguyên tử H : C = 2,23 (C = 84,4%, H = 15,7%), nhiệt trị 10500 kcal/kg. Hoặc loại dầu nhẹ phí điểm cỡ 180 ÷ 200°C.

Cacbua hydro với hàm lượng cacbon cao, phản ứng càng phức tạp. Song song với phản ứng chính - còn có khả năng xảy ra phản ứng nhiệt phân nhiên liệu vì vậy tốt nhất nên tiến hành trên xúc tác ở nhiệt độ 400 ÷ 800°C.

Với loại có phí điểm cao: dầu mazut, FO, cặn dầu... thường dùng công nghệ oxy hóa một phần; thông H_2O và oxy vào chuyển hóa cacbua hydro. Phản ứng cháy với oxy cung cấp nhiệt cho phản ứng chuyển hóa không xúc tác.

I. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA PHẦN CHƯNG VỚI PHÍ ĐIỂM < 220°C

1. Cân bằng của phản ứng

Phản ứng giữa hơi nước và cacbua hydro (C_nH_m) như sau:

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n + \frac{m}{2})H_2 \qquad (1)$$

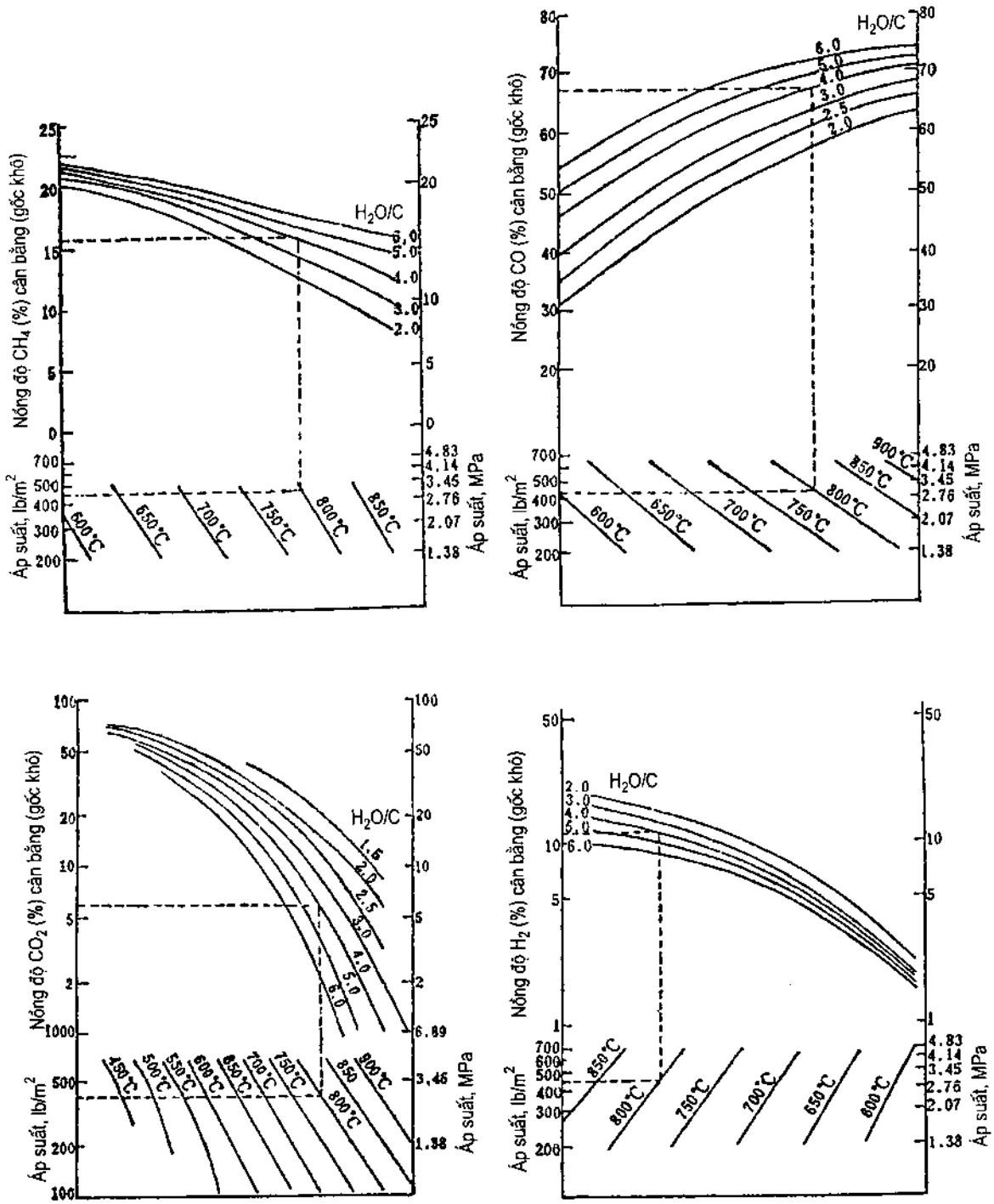
$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad -206\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \qquad -41\ kJ/mol \qquad (3)$$

Phản ứng (1) là phản ứng thu nhiệt, nhiệt cần cho phản ứng vượt quá tổng nhiệt tạo ra bởi phản ứng (2), (3). Trong miền nhiệt độ của phản ứng (1) là phản ứng một chiều và phản ứng(2), (3) đều là phản ứng hai chiều.

Do vậy chính hai phản ứng này quyết định thành phần cân bằng của khí sản phẩm sau chuyển hóa.

Theo quy luật chung: tăng tỷ lệ H_2O có lợi cho cân bằng của phản ứng. Hàm lượng C trong nguyên liệu càng cao, nhu cầu H_2O càng lớn - có thể biến động trong miền 3,5 ÷ 5,0.



Hình 3.1. Quan hệ nồng độ các cấu tử ở trạng thái cân bằng với nhiệt độ, áp suất, tỷ lệ H_2O/C

Dưới đây giới thiệu phản ứng xảy ra trong những điều kiện khác nhau.

Điều kiện công nghệ			Phản ứng
Áp suất MPa	Nhiệt độ °C	H_2O/C	
2,07	800	3	$CH_{2,2} + 3H_2O = 0,2\ CH_4 + 0,4\ CO_2 + 1,94\ H_2 + 1,81\ H_2O + 10,25$ kJ/mol
2,76	750	3	$CH_{2,2} + 2H_2O = 0,35\ CH_4 + 0,25\ CO + 0,4\ CO_2 + 1,6\ H_2 + 1,95\ H_2O + 75$ kJ/mol
3,11	450	2	$CH_{2,2} + 2H_2O = 0,75\ CH_4 + 0,25\ CO_2 + 0,14\ H_2 + 1,5\ H_2O - 48$ kJ/mol

Như vậy trong điều kiện thường gặp là phản ứng thu nhiệt, còn ở nhiệt độ thấp, tỷ lệ H_2O/C thấp là phản ứng toả nhiệt.

Thực ra quá trình khá phức tạp. Bảng trên chỉ giới thiệu phản ứng khái quát, bao trùm toàn bộ các quá trình bên trong. Về nguyên tắc, dựa vào thành phần nguyên liệu, điều kiện phản ứng, phương trình tính hằng số cân bằng K của các phản ứng (2), (3) có thể tính thành phần cân bằng - kết quả như hình 3.1. Có thể sử dụng như những số liệu tra cứu.

2. Vấn đề tốc độ của phản ứng

Phản ứng sử dụng xúc tác: thành phần hoạt tính chính là oxit niken. Oxit niken vừa đẩy nhanh tốc độ phản ứng chuyển hóa với hơi nước, vừa đẩy mạnh phản ứng tách than nguyên tố - một phản ứng không mong muốn.

Chọn các chất phụ gia, ngoài cải thiện tính chất cơ lý của xúc tác, còn chú ý tăng tính chọn lọc của xúc tác. Thường phụ gia MgO đáp ứng yêu cầu ấy.

Dưới đây giới thiệu một số loại xúc tác thông dụng:

Xúc tác Z402 của Trung Quốc: NiO: 17%; Al_2O_3: 30%; MgO: 12%; CaO: 7%; SiO_2: 12%; K_2O: 6%.

Xúc tác UCI C11-7-01 Mỹ: NiO: 19,6%; $CaAl_2O_4$ (600 ÷ 1000°C), 0,1 ÷ 3,9 MPa

ICI 46-1 Anh: NiO: 16,5%; $CaAl_2O_4$ < 850°C, 0,3 ÷ 4,8 MPa

BASF G-50 Đức: NiO: 14,1; gốm 850 ÷ 1000°C, 0,1 ÷ 3,4 MPa

Các loại xúc tác này đều qua hoàn nguyên trước phản ứng: $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$. Thực ra cơ chế của phản ứng rất phức tạp, nhất là đối với dầu có C cao. Những phương trình động học thuần tuý thực nghiệm.

Trong miền 370 ÷ 500°C có thể sử dụng phương trình động học dạng tương đối đơn giản sau đây:

$$r = 8,5 \times 10^2 \exp\left(-\frac{11600}{R.T}\right) \cdot p_{C_7H_{16}}^{0,7} \cdot p_{H_2O}^{-0,6}\ ,\ \text{mol/g.h}$$

Kết quả tính toán khá phù hợp thực tế sản xuất.

Hoặc $r = K_1 \cdot p_n \cdot p_H / (A + nk_2 \cdot p_n)$

trong đó: $$A = p_H + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{p_W}{p_H + k_W \cdot p_w}$$

trong đó p_w, p_H, p_W ... - áp suất riêng phần của cacbua hydro, hydro, hơi nước;

K - hằng số cân bằng của phản ứng (2);

n - chỉ số C;

k_2/k_1 - hằng số tốc độ phản ứng nghịch và thuận của phản ứng (2).

Cũng có một số công trình nghiên cứu đề cập đến cơ chế của phản ứng, song đều chưa đưa ra một phương trình động học xuất phát từ cơ chế ấy, bởi trong thực tế tiến hành phản ứng ở 450 ÷ 800°C, trong điều kiện thiết bị phản ứng kiểu truyền nhiệt trung gian; giữa nhiên liệu lỏng và H_2O có quá nhiều phản ứng tiến hành hoặc song song hoặc nối tiếp: phân huỷ trên xúc tác, phân huỷ nhiệt, tách hydro, hydro hóa, tách than, oxy hóa, metan hóa... thêm nữa phản ứng trong miền nhiệt độ rất rộng.

Hiện nay nhiều công trình nghiên cứu cho rằng: ở miền nhiệt độ 600°C. Phản ứng diễn ra như sau: nhiên liệu bị hấp phụ trên bề mặt Ni - diễn ra một chuỗi phản ứng trên xúc tác:

$$Ni...C_nH_m \longrightarrow C(a) + H(a) + CH_x(a) + C_2Hg(a) + ... C_fHg \quad (1)$$

$$CH_4 \underset{+H}{\overset{-H}{\rightleftharpoons}} CH_x(a) \underset{+H}{\overset{-H}{\rightleftharpoons}} CH_{x-1}(a) \underset{+H}{\overset{-H}{\rightleftharpoons}} CH_{x-2}(a) \underset{+H}{\overset{-H}{\rightleftharpoons}} C(a) \quad (2)$$

$$C(a) + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \quad (3)$$

$$CO(a) + H_2O(a) \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$H_2O + M \longrightarrow O(a) + H(a) \quad (5)$$

a: trạng thái bị hấp phụ;

M: kim loại Ni và chất mang.

Có thể coi như hơi nước bị chất mang hấp phụ trước, quá trình hấp phụ là hai chiều. Cacbua hydro bị hấp phụ - hấp phụ tương đối vững bền, chiếm khối lượng lớn trung tâm hoạt tính. Hai sản phẩm hấp phụ phản ứng trên xúc tác. Vì vậy nếu dùng chất mang có phụ gia kiềm sẽ hấp phụ nước tốt hơn - làm tăng tốc độ phản ứng.

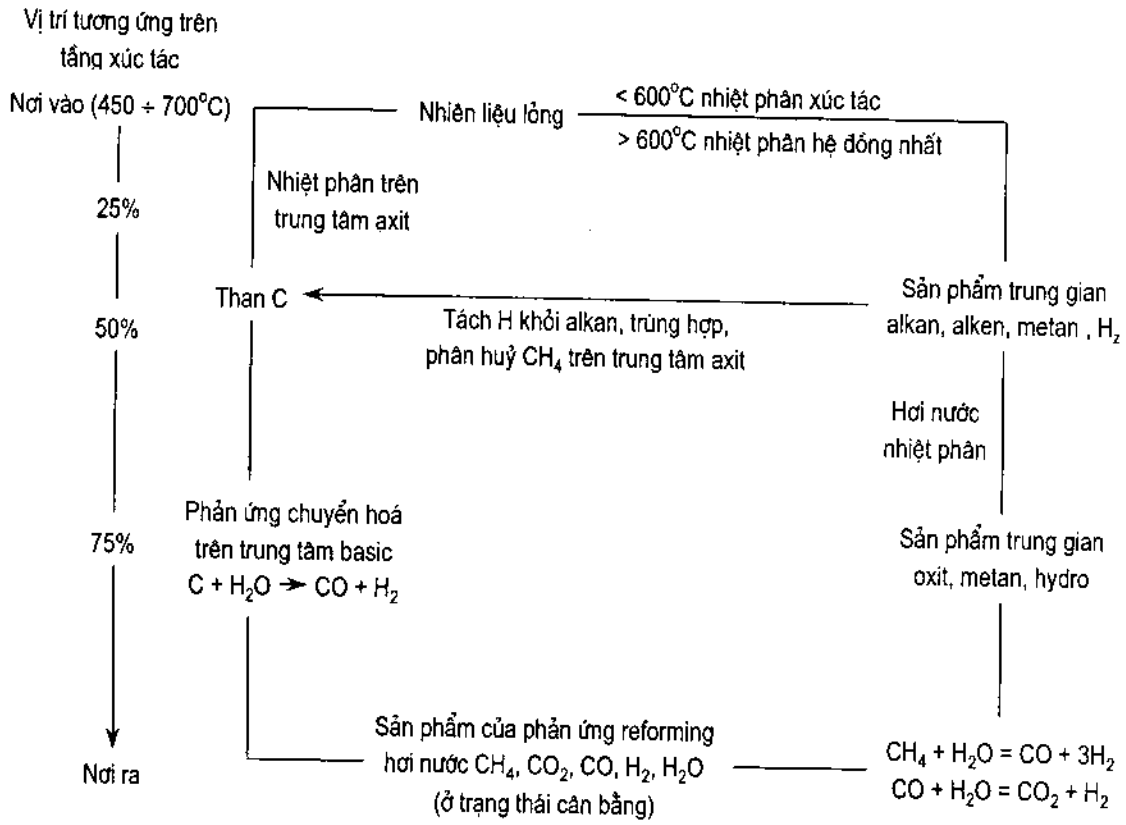
Phản ứng (1) coi như phản ứng nhiệt phân nhiên liệu lỏng trên xúc tác hình thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp.

Phản ứng (2) coi như phản ứng đứt mạch C–C, hình thành gốc tự do CH_x (x = 0 ÷ 3).

Phản ứng (3), (4) coi như phản ứng hơi nước hình thành sản phẩm.

Trường hợp miền nhiệt độ trên 600°C.

Phản ứng ở đây chủ yếu là phản ứng nhiệt phân, phân huỷ thành phần alkan, metan, H_2, than... Riêng các cacbua hydro vẫn nhiệt phân trên xúc tác. Có thể hình dung phản ứng diễn ra trong ống chùm chứa xúc tác, gia nhiệt bên ngoài. Diễn biến như sau:



II. NHỮNG VẤN ĐỀ CÔNG NGHỆ

Tuỳ thuộc loại nhiên liệu, đặc biệt là thành phần hóa học để chọn xúc tác, chọn điều kiện công nghệ.

Ở đây giới thiệu một dây chyền cho nhiên liệu naphta. Nhiên liệu lỏng qua nén lên 4,9 MPa, qua truyền nhiệt đạt 85°C. Trộn khí hỗn hợp $N_2 - H_2$, qua gia nhiệt đến 420°C; qua thiết bị hydro hóa, chuyển lưu huỳnh hữu cơ sang dạng H_2S, qua khử H_2S bằng oxit kẽm, bổ sung hơi nước, gia nhiệt đến 500°C, với tỷ lệ $H_2O : C = 3,5 : 1$; hệ có nhiệt độ 470°C, áp suất 3,85 MPa, dẫn vào chùm ống xúc tác, trong đổ đầy xúc tác; sau phản ứng hàm lượng giảm tới 10% (tính theo gốc khô) - nhiệt độ khoảng 780°C.

Tiếp tục chuyển hóa bước 2 bằng bổ sung không khí thực hiện phản ứng cháy.

Cuối cùng được khí sản phẩm có thành phần: H_2: 52,5%; CO: 13,8%; CO_2: 11,4%; CH_4: 0,5%; Ar: 0,3%.

Thiết bị chủ yếu là lò chuyển hóa. Cũng như với chuyển hóa metan, hình thức lò dùng rộng rãi nhất là loại lò ống. Với hệ năng suất cỡ 1300 tấn NH_3/ngày. Lượng dầu naphta tiêu hao cỡ 30600kg/giờ, hơi nước cỡ 137,2 tấn/giờ. Lò gồm khoảng 300 ống xúc tác, đường kính ống 107/134,2 mm, cao khoảng 13 m, chứa 33,5 m^3 xúc tác, nhiệt độ thành ống khoảng

837°C (theo tính toán), nhiệt độ buồng gia nhiệt khoảng 1100°C.

Ngoài ra cũng dùng loại lò đoạn nhiệt, tầng xúc tác thứ nhất chứa 6,7 m^3 xúc tác, chiều cao 610 mm.

Đối với dầu mazut, hoặc cặn dầu, dùng phương pháp oxy hóa không hoàn toàn để chế tạo hydro. Ở đây thực hiện những phản ứng cơ bản sau:

$$C_nH_m + (n + \frac{m}{2})O_2 \longrightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O + Q$$

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow mCO + \frac{m}{2}H_2 - Q$$

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n + \frac{m}{2})H_2 - Q$$

Thông thường phản ứng diễn ra trong miền nhiệt độ: 1300 ÷ 1350°C, áp suất: 2 ÷ 3 MPa. Thành phần khí sản phẩm $CO + H_2 = 92 \div 96\%$. Ưu điểm của phương pháp này là có thể sử dụng mọi loại nhiên liệu lỏng, thậm chí có nhiều tạp chất. Song đầu tư lớn, buộc phải có thêm một hệ phân ly không khí. Thường chỉ dùng để chế tạo hydro từ các cơ sở luyện dầu mỏ, khai thác dầu cặn làm nguyên liệu chế H_2. Loại dầu này là chất thải trong quá trình chưng chân không dầu nặng. Phí điểm cao, trong miền 525°C. Hoặc sản phẩm của quá trình cracking xúc tác, nâng hàm lượng xăng...

Thường chế tạo 1 tấn NH_3 cần 0,75 ÷ 0,8 tấn dầu nặng hoặc cặn làm nguyên liệu, khoảng 0,25 tấn cho sản hơi nước và điện năng.

Có dây chuyền TEXACO, dầu cặn qua tinh chế ở 7,2 ÷ 9,0 MPa, dầu cặn, hơi nước, oxy phản ứng ở 1350°C, áp suất 8,8 MPa được sản phẩm chiếm 46% H_2, 47% CO, 4% CO_2.

Ngoài ra một số dây chuyền khác, có một chút khác biệt như Shell, Koppers-Totzek...

Công nghệ Shell tương tự công nghệ TEXACO, làm việc ở áp suất 3,5 ÷ 6 MPa. Dầu nặng được gia nhiệt, bơm vào lò khí hóa cùng với hơi nước cao áp, oxy đã qua gia nhiệt. Phản ứng diễn ra ở nhiệt độ 1200 ÷ 1500°C. Sản phẩm của khí hóa có thành phần 46% H_2, 47% CO, 4% CO_2 (tính theo gốc khô) một lượng nhỏ H_2S và N_2, ngoài ra còn một lượng nhỏ than - huyền phù trong hệ khí. Sau đó qua xử lý tương tự như quá trình khí hóa than.

Nhiều cơ sở khí hóa than cám bằng lò tầng sôi hoặc lò phun, có thể sửa đổi chuyển sang khí hóa dầu nặng.

Chính vì vậy, một số nhà công nghệ cho rằng: phương pháp này, cũng như phương pháp khí hoá than cám là những phương pháp có ưu thế đặc biệt; dây chuyền, thiết bị có thể sử dụng nhiều loại nguyên liệu một cách uyển chuyển.

Chương IV

KHỬ HỢP CHẤT SUNFUA KHỎI HỖN HỢP KHÍ NGUYÊN LIỆU

Nói chung, cho dù dùng nguyên liệu nào, hoặc nhiều hoặc ít khí sản phẩm đều có hợp chất của sunfua. Với nhiên liệu rắn, thường gặp hai loại hợp chất của sunfua: hợp chất vô cơ: chủ yếu là H_2S; một loại khác là hợp chất hữu cơ: như CS_2 (sunfua cacbon), COS (sunfua oxit cacbon), mercaptan RSH.

Hàm lượng, tỷ lệ các cấu tử này thay đổi tuỳ theo dạng của hợp chất lưu huỳnh trong các loại than. Các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ này, trong quá trình khí hoá than đều chuyển thành H_2S vì vậy 90% S trong than chuyển thành H_2S. Vấn đề khử hợp chất sunfua trong khí than, chủ yếu là khử H_2S. Ví dụ trong khí than ướt hàm lượng H_2S tới $1 \div 3 g/m^3$, $0,2 g/m^3$ S hữu cơ.

Khử H_2S nhằm bảo vệ xúc tác trong những công đoạn tiếp theo, ngoài ra trong phòng chống ô nhiễm môi trường, một hạng mục quan trọng cũng là khử H_2S.

Hiện nay trong công nghiệp dùng phổ biến những phương pháp sau:

- Phương pháp khô: dùng thể rắn cố định H_2S sang dạng các hợp chất sunfua của kim loại hoặc dạng hấp phụ; phương pháp dùng oxit sắt, oxit kẽm, zeolit, than hoạt tính.

- Phương pháp dùng dung dịch: thực hiện phản ứng hấp thụ hóa học.

- Có phương pháp trung hòa như: dùng kiềm nóng, rượu gốc amin, kiềm hữu cơ, hoặc nước amoniac loãng... để hấp thụ H_2S, thực hiện nhả H_2S theo phản ứng nghịch.

- Có phương pháp oxy hóa: dùng dung dịch kiềm - Acsenic, polythionat, antraquinon - disunfonic - axit... thực hiện phản ứng oxy hóa trong pha lỏng với dung dịch nước amoniac kèm xúc tác pha lỏng, được S nguyên tố.

- Có phương pháp hấp thụ vật lý: bằng dung dịch metanol ở nhiệt độ thấp.

I. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP KHÔ KHỬ H_2S

1. Phương pháp dùng oxit sắt ngậm nước - thực chất là $Fe(OH)_3$

Tính theo gốc khô, chất hấp phụ gồm 50% Fe_2O_3 trong đó 70% là oxit sắt hoạt tính. Trong môi trường kiềm thực hiện phản ứng:

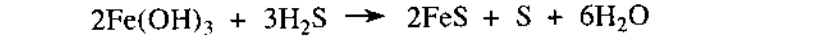
$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O + 21 \text{ kJ/kmol S}$$

một phần nhỏ theo: $$Fe_2S_3 \rightarrow 2FeS + S\downarrow$$

Thường trộn quặng oxit sắt với mùn cưa theo tỷ lệ 1 : 1, bổ sung vôi với lượng khoảng

0,5% trọng lượng oxit sắt nhằm chuyển chất hấp phụ về môi trường kiềm: (pH = 8 ÷ 9), phun nước ẩm đến 30 ÷ 40%.

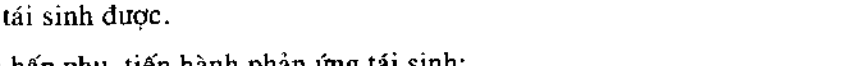
Trong môi trường trung tính sẽ diễn ra theo phản ứng:



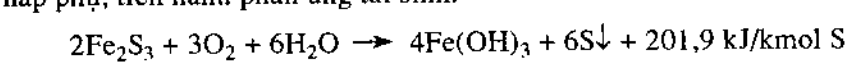
$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6H_2O$$

Phản ứng này diễn ra rất chậm, không có giá trị ứng dụng; trong môi trường axit, tạo sunfat không tái sinh được.

Sau khi hấp phụ, tiến hành phản ứng tái sinh:



$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S\downarrow + 201{,}9 \text{ kJ/kmol S}$$



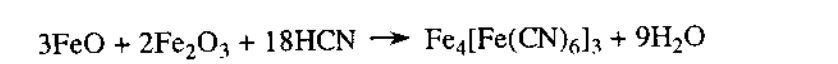
$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S\downarrow$$

Trong điều kiện hàm ẩm > 30%, thổi không khí qua chất hấp phụ, ở nhiệt độ 28 ÷ 30% phản ứng tái sinh tách S. Thông thường do phản ứng tái sinh toả nhiệt, làm bay nước khỏi chất hấp phụ, tốc độ tái sinh chậm dần. Vì vậy trong những thiết bị hấp phụ loại tháp lớn, trước khi thổi không khí người ta thường phun thêm hơi nước. Tới khi oxit sắt hoạt tính lẫn S tái sinh lên đến hàm lượng S đạt 50%, có thể chuyển tới đốt cùng pyrit ở nhà máy sản xuất H_2SO_4.

Hiện nay, ngoài những cơ sở sản xuất nhỏ dùng phương pháp phơi ngoài nắng nhằm thực hiện phản ứng tái sinh trong tự nhiên, còn thực hiện trong thiết bị. Phổ biến hiện nay có hai loại:

Loại hình hộp, tiết diện khoảng 50 m^2, cao 1,5 ÷ 2 m, gồm bốn lớp chất hấp phụ, mỗi lớp dày 400 ÷ 500 mm. thời gian tiếp xúc khí - rắn khoảng 130 ÷ 200 giây, tốc độ dòng chảy của khí than: 5 ÷ 8 mm/giây, sau hấp phụ, hàm lượng S trong khí than xuống tới mức 0,1 ÷ 0,2 g/100 Nm^3. Trở lực tầng hấp phụ vào khoảng 1250 ÷ 2500 Pa/1 m chiều cao. Ở những cơ sở lớn thường dùng loại tháp với đường kính cỡ 6000 mm với các lớp chất hấp phụ dày 500 mm. Loại tháp có đường kính 4000 Nm^3/giờ với hàm lượng H_2S khoảng 8 g/m^3 (tháp Thysen - Lenze), cũng có nơi dùng thiết bị liên tục.

Dùng oxit sắt, song song với khử H_2S; nếu trong khí có HCN có thể bị hấp phụ theo phản ứng:



$$3FeO + 2Fe_2O_3 + 18HCN \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9H_2O$$

Ở đây giới thiệu một số công nghệ dùng cho một số chất hấp phụ:

Loại nhiệt độ thường: Fe_2O_3: 50%, dạng sợi ϕ 6 × 5 ~ 15, khối lượng riêng: 0,7 ÷ 0,8 kg/l, bề mặt riêng 80 m^2/g, lượng S tích luỹ đến cực đại: 50%.

Điều kiện làm việc: áp suất: 0,1 ÷ 3 MPa, nhiệt độ 20 ÷ 40% tốc độ không gian 300 ÷ 800 giờ$^{-1}$, tái sinh ở 30 ÷ 60°C.

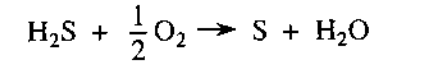
Một số công trình nghiên cứu đưa ra một số phương trình động học nhằm tính tốc độ của quá trình hấp phụ - song khá nhiều thông số thực nghiệm nên thực tế khi tính toán vẫn

dựa theo số liệu thực nghiệm.

Phương pháp khô này có ưu điểm là phản ứng một chiều, do vậy nếu thời gian đủ dài, có thể hấp phụ đến triệt để; song do phản ứng toả nhiệt nên chủ yếu dùng cho hỗn hợp khí có hàm lượng H_2S thấp. Trường hợp ngược lại thường sử sụng phương pháp hấp thụ trước và hấp phụ sau.

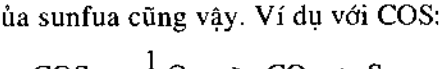
2. Phương pháp dùng than hoạt tính làm chất hấp phụ

Thực chất của phương pháp này là thực hiện phản ứng cháy không hoàn toàn giữa H_2S và oxy trong khí than đã bị hấp phụ trên than hoạt tính, trong sự có mặt của một chút khí NH_3, đóng vai trò như xúc tác, và sự hiện diện của hơi nước ngưng tụ:

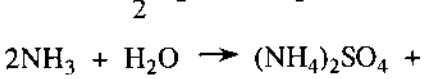


$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O$$

Với hợp chất hữu cơ của sunfua cũng vậy. Ví dụ với COS:



$$COS + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + S$$



$$COS + 2O_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CO_2$$

Thường bổ sung oxy - nếu trong khí than còn thiếu, với một lượng bằng 150% hệ số tỷ lượng, độ ẩm tương đối 70%, lượng NH_3 bằng 2 ÷ 3 lần lượng hợp chất lưu huỳnh hữu cơ trong khí than.

Cũng như đặc điểm chung của phương pháp khô, phương pháp này chỉ sử dụng cho các loại khí có hàm lượng H_2S thấp (< 3 ÷ 5 g/m^3), nhằm khống chế nhiệt độ hỗn hợp khí sau khi tinh chế ở dưới 50°C.

Khi hàm lượng lưu huỳnh đạt 50 ÷ 150% trọng lượng than, dùng sunfua amon [$(NH_4)_2S_n$ - dung dịch nước] để hoà tan S trong than (hoặc gọi là quá trình chiết). Polysunfua amon này, qua gia nhiệt lại tách ra S với thuần độ đến trên 90% và dung dịch qua làm lạnh, tuần hoàn quay trở lại chu trình.

Phương pháp này có thể hạ hàm lượng H_2S xuống < 56 ppm.

Với loại thùng hấp phụ có D × H = 4520 × 4425, đạt 10 ÷ 11 tấn than hoạt tính, áp suất 49 kPa, nhiệt độ < 45°C; có thể xử lý lượng khí than có hàm lượng S: 5 g/m^3 là 5000 ÷ 6000 Nm^3/giờ, tiêu tốn oxy 5 ÷ 6 Nm^3/giờ - sau 15 ngày tái sinh một lần.

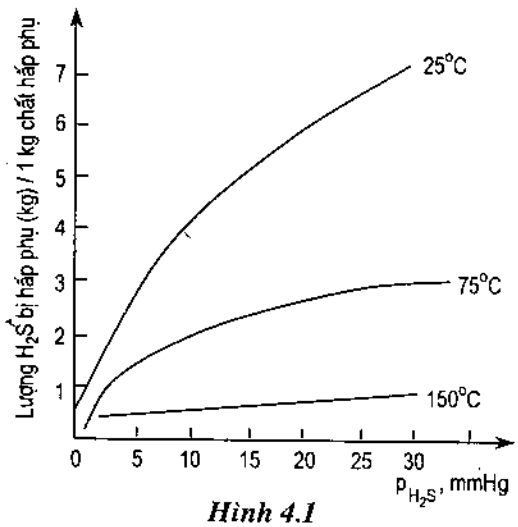
3. Phương pháp khử H_2S bằng zeolit

Phương pháp này sử dụng ở các cơ sở sản xuất quy mô nhỏ.

Zeolit phần lớn là aluminosilicat Na hoặc canxi dạng cấu trúc tinh thể lập phương; sau khi nung, nước kết tinh bay hơi, cấu trúc tinh thể vẫn không thay đổi, không sắp xếp lại ô mạng, hình thành cấu trúc mạng hình học, các lỗ trống, các mao quản nối với nhau, chiếm khoảng 1/2 thể tích tinh thể.

Chính các mao quản này có tác dụng hấp phụ.

Có 3 loại hấp phụ chọn lọc. Hấp phụ chọn lọc dựa vào sự khác nhau về kích thước phân tử; dựa vào sự khác biệt về độ bão hoà của các cacbua hydro, dựa vào tính lưỡng cực của phân tử. Hấp phụ H_2S chính là loại thứ ba này. Vì độ phân cực của H_2S lớn hơn các cấu tử khác trong hỗn hợp khí than nên hấp phụ mạnh. Hình 4.1 cho thấy quan hệ giữa lượng H_2S đã bị hấp phụ thay đổi theo áp suất cân bằng (áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng) và nhiệt độ trên chất hấp phụ. Chỉ có điều riêng độ phân cực của H_2O cao hơn H_2S nên trước khi hấp phụ H_2S, cần làm sạch H_2O bằng cách ghép nối tiếp hai hay ba tháp hấp phụ. Một điểm nữa là CO_2 cũng đồng thời bị hấp phụ. Hấp phụ cho đến khi bão hoà CO_2, tách chúng dựa vào sự khác biệt về tốc độ hấp phụ. Trong công nghiệp thường dùng loại 4A (NaA) tỷ lệ $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$.



Hình 4.1

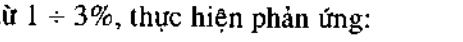
Đường kính mao quản 4⊕ hoặc 10X - khử sunfua hữu cơ (Ca^{2+} thay thế cho Na^+ trong NaX), tỷ lệ $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2,5$; đường kính mao quản 8 ÷ 9⊕. Thường quá trình tái sinh dùng phương pháp nhả bằng khí nóng, ở nhiệt độ trong miền 200° ÷ 350°C.

II. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP ƯỚT KHỬ H_2S

Những phương pháp ướt - Hấp thụ bằng dung dịch, thường là phản ứng hai chiều, không khử triệt để S như phương pháp khô, song do có thể hạ nhiệt độ phản ứng bằng tăng mật độ phun dung dịch, nên khắc phục được nhược điểm của phương pháp khô, do vậy thường thích hợp cho quá trình xử lý khí có hàm lượng H_2S cao kết hợp sau đó với phương pháp khô khử H_2S.

1. Hấp thụ bằng dung dịch Na_2CO_3 - nước – phương pháp Seaboard

Với nồng độ H_2S từ 1 ÷ 3%, thực hiện phản ứng:



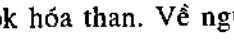
$$Na_2CO_3 + H_2S \rightarrow NaHS + NaHCO_3$$

Quá trình hấp thụ, thực hiện phản ứng thuận với mật độ tưới 6 ÷ 8 l/m^3 khí.

Quá trình nhả, thực hiện phản ứng nghịch, thổi H_2S ra khỏi hệ bằng không khí, lưu lượng không khí 300 m^3/m^3 dung dịch.

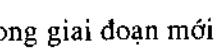
Khí H_2S loãng thổi ra không khí, dung dịch tái sinh quay trở lại phun vào tháp. Hiệu suất thổi tách H_2S đạt 80 ÷ 90%, tổn thất 1 ÷ 2 Na_2CO_3/m^3 khí. Phương pháp này ít dùng cho hiệu quả kém, ô nhiễm môi trường.

Hiện nay còn có một số nơi thay thế bằng dung dịch K_2CO_3 với nồng độ 15 ÷ 20%, thực hiện phản ứng tương tự như trên ở áp suất thường hoặc ở áp suất 8 ÷ 18 ata:

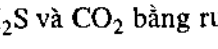


$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KSH + KHCO_3$$

Và quá trình tái sinh theo phản ứng sau, trong dòng khí thổi H_2S là CO_2



$$KSH + CO_2 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + H_2S$$



$$2KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

hoặc thay vì dùng CO_2, dùng hơi nước để thực hiện phản ứng tái sinh ở nhiệt độ 70°C, áp suất 0,12 ÷ 0,2 ata. Do nồng độ kiềm cao, độ hoà tan của $KHCO_3$ và K_2CO_3 lớn hơn so với muối gốc natri nên tốc độ phản ứng lớn hơn, hiệu suất khử H_2S đạt trên 90% thậm chí tới 98%, thêm nữa ở 75°C tốc độ hấp thụ rất cao, đó là cơ sở của phương pháp kiềm nóng (Benfield).

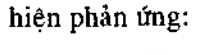
Một số cơ sở sản xuất còn dùng dung dịch NH_4OH làm chất hấp thụ, đặc biệt những cơ sở xử lý H_2S trong khí nóc lò cok hóa than. Về nguyên lý làm việc tương tự như dùng kiềm.

Một số cơ sở sản xuất, ví dụ trong giai đoạn mới xây dựng - Công ty Đạm Hà Bắc đã có một phân xưởng hấp thụ đồng thời H_2S và CO_2 bằng rượu gốc Amin. Ví dụ monoetanolamin $(CH_2CH_2OH)NH_2.(RNH_2)$; dietanolamin $(CH_2CH_2OH)_2.NH(R_2NH)$; hoặc trietanolamin $(CH_3CH_2OH).N(R_3N)$. Vấn đề này sẽ được bàn kỹ hơn ở phần làm sạch CO_2 hỗn hợp khí than.

Hầu hết những phản ứng trên đều tái sinh nhả H_2S, lại phải xử lý tiếp để bảo vệ môi trường. Vì vậy khuynh hướng gần đây là phương pháp hấp thụ - thực hiện phản ứng cháy ngầm, oxy hóa H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố.

2. Phương pháp hấp thụ bằng dung dịch kiềm acsenic (Thylox)

Cơ sở của phương pháp là thực hiện phản ứng:



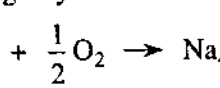
$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S \rightarrow Na_4As_2S_6O + H_2O \quad (1)$$

và

$$Na_4As_2S_6O + H_2S \rightarrow Na_4As_2S_7 + H_2O \quad (2)$$

Tốc độ của phản ứng (1) nhanh hơn nhiều so với phản ứng (2). Vì vậy sử dụng dioxytioacsenat natri ($Na_4As_2S_5O_2$), qua quá trình hấp thụ trong tháp hấp thụ, sản phẩm được hình thành chủ yếu là monoxitioacsenat natri ($Na_4As_2S_6O$). Tuỳ lượng khí xử lý, nếu dùng tháp đệm, hiệu suất hấp thụ có thể đạt 95 ÷ 98%.

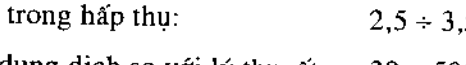
Sau hấp thụ tiến hành phản ứng oxy hóa - tái sinh dung dịch hấp thụ ở 35 ÷ 40°C:



$$Na_4As_2S_6O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_4As_2S_5O_2 + S$$

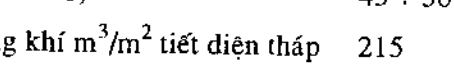
Lọc tách lưu huỳnh, dung dịch làm lạnh đưa trở về dây chuyền.

Trong công nghiệp, người ta chế tạo dung dịch bằng cách hoà tan As_2O_3 trong dung dịch sôda:



$$As_2O_3 + 2Na_2CO_3 \rightarrow Na_4As_2O_5 + 2CO_2$$

Sau đó thổi H_2S vào dung dịch tạo tioacsenat natri - trong công nghiệp gọi là quá trình bão hoà dung dịch acsenat kiềm:



$$Na_4As_2O_5 + 5H_2S \rightarrow Na_4As_2S_5 + 5H_2O$$

Trong quá trình tái sinh, với không khí (O_2) thổi vào dung dịch - hình thành dioxy tioacsennat natri:

$$Na_4As_2S_5 + O_2 \rightarrow Na_4As_2S_5O_2$$

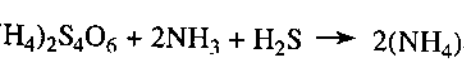
Với pH trong khoảng 8 ÷ 8,2 phun vào tháp hấp thụ và tuần hoàn trong một chu trình hấp thụ - nhả dung dịch mới thường có nồng độ 7 ÷ 10 g As_2O_3 trong 1 lít nước - lượng kiềm đủ giữ pH khoảng 8 ÷ 8,2. Dưới đây nêu một số số liệu coi như những thông số công nghệ của phương pháp này.

Hệ số chuyển khối trong hấp thụ:	2,5 ÷ 3,5 g H_2S/m^2 × giờ (ở 30°C)
Hiệu suất sử dụng dung dịch so với lý thuyết	30 ÷ 50%
Thời gian tái sinh (ở 40°C)	45 ÷ 50 phút
Cường độ thổi không khí m^3/m^2 tiết diện tháp	215
Hiệu suất tái sinh	75%
Ứng với lượng khí:	7,5 ÷ 8 m^3/m^3 dung dịch
Hiệu suất khử S:	90 ÷ 98%
Tiêu tốn As_2O_3 trắng kg/tấn S	5 ÷ 6,5
Xôda kg/tấn S	300 ÷ 500
Hơi nước tấn/tấn	6 ÷ 7 tấn

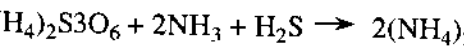
Dung dịch acsenat là một dung dịch độc song có hiệu quả. Tuy vậy ngày càng ít sử dụng phương pháp này, các khí mang tính axit khác như HCN cũng được khử sạch.

3. Phương pháp dùng muối amoni

Tương tự phương pháp trên - thuộc nhóm phương pháp dùng dung dịch polytionat, người ta còn dùng polytionat amoni như tetra hoặc tritionat amoni, hấp thụ đồng thời H_2S và NH_3:



$$(NH_4)_2S_4O_6 + 2NH_3 + H_2S \rightarrow 2(NH_4)_2S_2O_3 + S$$



$$(NH_4)_2S3O_6 + 2NH_3 + H_2S \rightarrow 2(NH_4)_2S_2O_3$$

với tỷ lệ $NH_3 : H_2S = 2 : 1$ tốc độ phản ứng là lớn nhất.

Sau khi hấp thụ, tiến hành tái sinh. Quá trình tái sinh hình thành sunfat amon và S. Cơ chế của phản ứng khá phức tạp. Có ý kiến cho rằng bước đầu của tái sinh là phản ứng giữa SO_2 - sản phẩm của quá trình phân huỷ ở điều kiện nhiệt độ cao với dung dịch sản phẩm hấp thụ:

$$(NH_4)_2S_3O_6 \rightarrow (NH4)_2SO_4 + SO_2 + S$$

$$(NH_4)_2S_4O_6 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + 2S$$

$$4(NH_4)_2S_2O_3 + 6SO_2 \rightarrow 2(NH_4)_2S_3O_6 + 2(NH_4)_2S_4O_6$$

hoặc trong phương pháp hyrohax tái sinh trong không khí

$$(NH_4)_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

4. Phương pháp dùng antraquinon disunfonic axit (ADA)

Là phương pháp hiện đang sử dụng tại Công ty Đạm Hà Bắc, có cải tiến chút ít bằng đưa thêm dung dịch tanin thiên nhiên (khoảng 66% tanin) một thành phần có nhiều nhóm phenol có hoạt tính cao, dễ oxy hóa thành hợp chất quinon. Đây là một phương pháp có hiệu quả, đơn giản, điều kiện công nghệ khá ổn định còn gọi là phương pháp Stretford. Chất hấp thụ chủ yếu là dung dịch 2,6 và 2,7 antraquinon disunfonic và xôda bổ sung tartrat kali natri ($NaKC_4H_4O_6$) và khoảng 0,12 ÷ 0,28% metavanadat natri (Na_2VO_3) như một chất xúc tác.

Phản ứng hấp thụ tiến hành như sau:

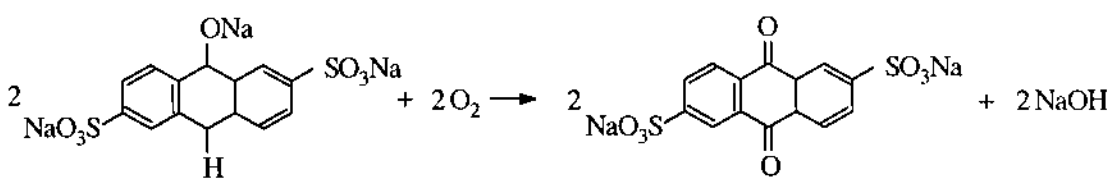
$$H_2S + Na_2VO_3 \rightarrow NaHS + NaHCO_3$$

$$2NaHS + 4\,Na_2VO_3 + H_2O \rightarrow Na_2V_4O_9 + 2S\downarrow + 4\,NaOH$$

$$Na_2V_4O_9 + 2A.D.A\ (\text{trạng thái oxy hóa}) + 2NaOH + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 4Na_2VO_3 + 2A.D.A\ (\text{trạng thái khử})$$

A.D.A (trạng thái khử) chuyển sang trạng thái oxy hóa trong tháp tái sinh:

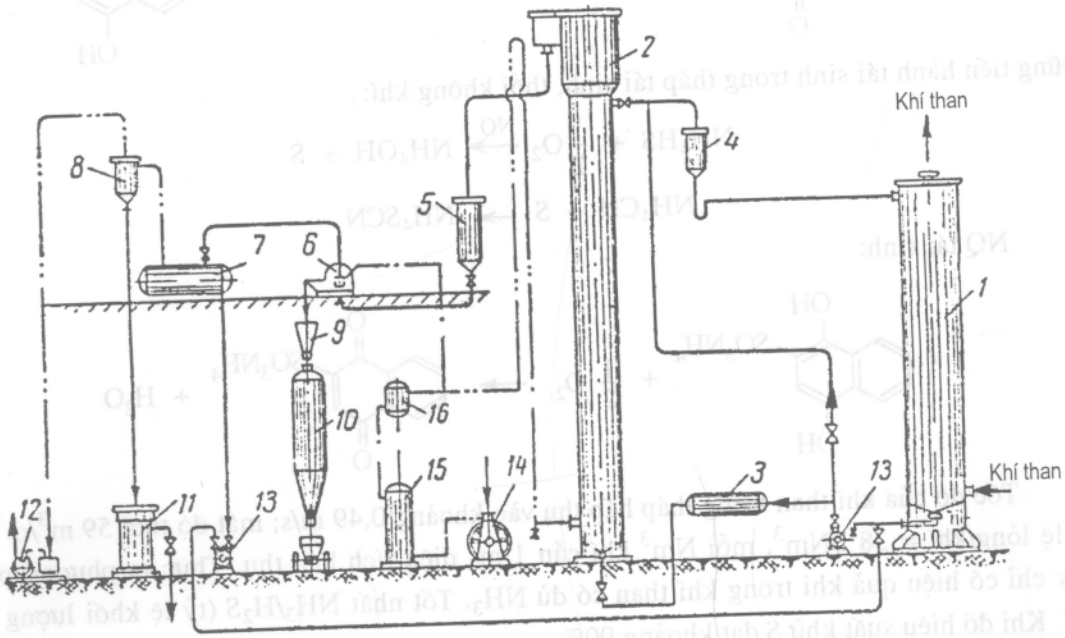


A.D.A ở trạng thái khử A.D.A ở trạng thái oxy hóa

Như vậy trong quá trình tái sinh A.D.A, Na_2CO_3. Na_2VO_3 đều được tái sinh hình thành dung dịch hấp thụ, tuần hoàn trở lại hấp thu.

Ở giá trị pH cao (tốt nhất pH > 9,5), tốc độ của phản ứng hấp thụ càng cao. Trong những năm gần đây, do giá ADA cao, Trung Quốc đã đưa dung dịch tanin trích ly (sản phẩm trích ly từ một số cây, vỏ cây, vỏ quả - tanning extract) - nhằm cung cấp hợp chất quinon thay thế một phần ADA.

Những dây chuyền công nghệ của các công nghệ hấp thụ, tái sinh oxy hóa thành S có những nét tương tự. Hình 4.2 giới thiệu một dây chuyền điển hình. Cũng có thể coi như phổ biến đối với công nghệ này.



Hình 4.2

Khí than đi vào tháp hấp thụ (1), dung dịch hấp thụ phun từ đỉnh tháp. Sau khi hấp thụ, dung dịch qua bơm (13), hoặc tuần hoàn về (1) hoặc trích một phần đi tái sinh, phần này qua nâng nhiệt độ trong thiết bị truyền nhiệt (3), vào tháp tái sinh (2). Không khí từ máy nén (14), qua tách dầu (15), gia nhiệt (16) thổi vào đáy tháp tái sinh. Dung dịch huyền phù S, qua làm sạch (5), lọc (6). Phần lưu huỳnh với thuần độ trên 99%, qua đun nóng chảy (10), đổ khuôn; phần dung dịch qua làm lạnh (7); hội nhập với dung dịch mới pha trong thùng pha chế (11), qua bơm (13) đưa trở lại tháp hấp thụ (2).

Tương tự phương pháp này, một phương pháp được dùng khá phổ biến để khử H_2S trong khí than - khí đỉnh lò cok, trong có nhiều NH_3 - đó là phương pháp Takahax, sử dụng 1,4-2-sunfonat amon như một chất xúc tác (NQ).

Trước hết phần NH_3 trong khí than bị hấp thụ:

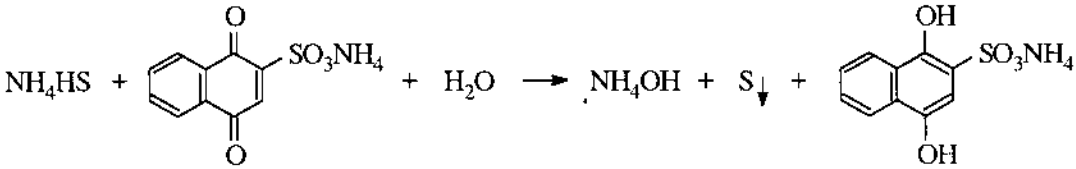
$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$

Sau đó dung dịch nước amoniac hấp thụ H_2S:

$$NH_4OH + H_2S \rightarrow NH_4HS + H_2O$$

Và nếu có HCN: $NH_4OH + HCN \rightarrow NH_4CN + H_2O$

Dưới tác dụng xúc tác tách ra S:

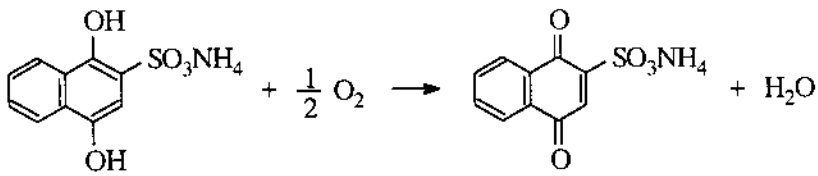


cũng tiến hành tái sinh trong tháp tái sinh, thổi không khí:

$$NH_4HS + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{NQ} NH_4OH + S$$

$$NH_4CN + S \rightarrow NH_4SCN$$

NQ tái sinh:



Tốc độ của khí than trong tháp hấp thụ vào khoảng 0,49 m/s; mật độ tưới 59 $m^3/m^2 \times h$, tỷ lệ lỏng/khí = 38 l/Nm^3, mỗi Nm^3 khí cần 1 m^2 diện tích hấp thụ. Thực ra phương pháp này chỉ có hiệu quả khi trong khí than có đủ NH_3. Tốt nhất NH_3/H_2S (tỷ lệ khối lượng) > 0,7. Khi đó hiệu suất khử S đạt khoảng 90%.

5. Phương pháp Fischer

Chủ yếu dùng dung dịch hấp thụ gồm muối ferricyanua (20%), $KHCO_3$ (6%), dung dịch qua điện phân chuyển Fe trong ferricyanua (hoá trị 2), lên ferricyanua (hoá trị 3); đồng thời bicacbonat kali thành cacbonat kali:

$$2K_4Fe(CN)_6 + 2KHCO_3 \rightarrow 2K_3Fe(CN)_6 + 2K_2CO_3 + H_2$$

Sau đó tiến hành phản ứng hấp thụ H_2S:

$$2K_3Fe(CN)_6 + 2K_2CO_3 + H_2S \rightarrow 2K_4Fe(CN)_6 + 2KHCO_3 + S$$

hoặc phản ứng tổng quát: $H_2S \rightarrow H_2 + S$

Phương pháp này sử dụng rộng rãi cho quá trình làm sạch khí than ướt phục vụ cho phản ứng Fischer - Trop.

Cùng loại phương pháp này có phương pháp sử dụng dung dịch amoniac loãng có ferrocyanua kali.

• Phương pháp statsmijnen - Otto:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 2H_2S + 4NH_3 = 2Fe_2[Fe(CN)_6] + (NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2S$$

Xanh Berlin (Lazur) oxy hóa H_2S thành S, chuyển ferro thành ferricyanua. Lọc dung dịch lấy S, sau đó tái sinh trong dòng không khí.

$$2Fe_2[Fe(CN)_6] + (NH_4)_4[Fe(CN)_6] + O_2 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Tương tự như trên, dung dịch tuần hoàn trở lại tháp hấp thụ. Như đã biết trong khí than còn lưu huỳnh ở dạng hợp chất hữu cơ. Trong khí than ẩm, hàm lượng S chủ yếu ở dạng H_2S; trong khí than ướt tỷ lệ S ở H_2S/S ở hợp chất hữu cơ = 3 ÷ 6; trong khí đỉnh lò cok càng ít, tỷ lệ này cỡ 10 ÷ 12.

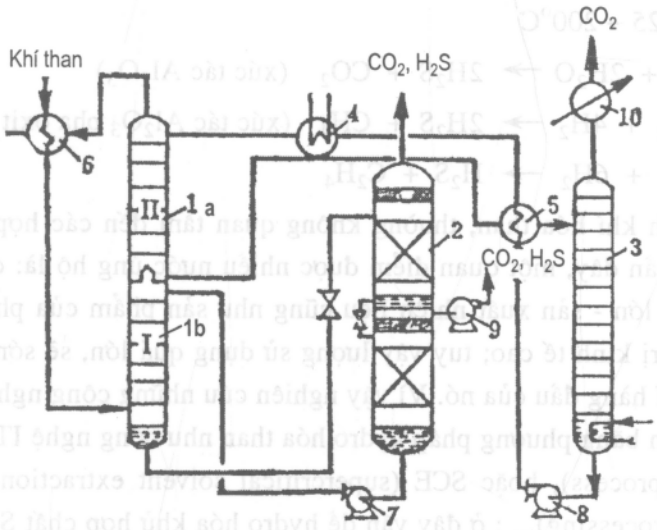
Phần hữu cơ thường gồm	CS_2	50 ÷ 70%
	COS	10 ÷ 20%
	Tiophen	10 ÷ 20%
	Mercaptan	5 ÷ 10%

Trong quá trình khử H_2S bằng các phương pháp kể trên - hầu hết lưu huỳnh hữu cơ cũng bị hấp thụ hết. Vì vậykhông đặt vấn đề này trong dây chuyền công nghệ. Cũng tương tự như vậy với hợp chất HCN.

6. Các phương pháp hấp thụ vật lý

Phương pháp này chủ yếu dùng metanol, hấp thụ H_2S, CO_2, lưu huỳnh hữu cơ, hợp chất cyanua, các hợp chất hữu cơ không no. Ở áp suất khoảng 2,1 MPa, phun metanol ở nhiệt độ –70°C; các chất khí trên hoà tan khá nhiều trong dung dịch phân cực.

Hỗn hợp khí than, qua thiết bị làm lạnh gián tiếp bằng khí lạnh sau tinh chế, đưa vào tháp hấp thụ, ở phần tháp thử (1b), tiếp xúc với metanol ở –70°C sau hấp thụ, nhiệt độ dung



Hình 4.3

1b. tháp hấp thụ lần thứ I ở nhiệt độ thấp (–70°C); 1a. tháp hấp thụ lần II ở nhiệt độ cao hơn (–35°C); 2. tháp tái sinh sau hấp thụ thứ nhất; 3. tháp tái sinh cuối cùng; 4. thiết bị làm lạnh; 5. thiết bị thu hồi nhiệt; 6. thiết bị làm lạnh khí than; 7, 8. bơm dung dịch hấp thụ; 9. bơm chân không

dịch tăng lên -20^oC, qua giảm áp xuống 0,1 MPa tách ra CO_2 và H_2S; dung dịch giảm nhiệt độ xuống -35^oC, tiếp tục đưa qua tháp hấp thụ 1a (phần 2); dung dịch sau hấp thụ lại đưa qua tái sinh ở áp suất 0,02 MPa (tháp 3), nhả toàn bộ CO_2 sau đó làm lạnh về lại hấp thụ.

Thực ra theo với sự phát triển của công nghệ, ngày càng nhiều phương pháp làm sạch khí ra đời.

Nếu dùng phương pháp khô: như oxit sắt, than hoạt tính, zeolit... cần lưu ý đến tốc độ phản ứng thấp, thiết bị nặng nề, cồng kềnh; chỉ dùng khi nồng độ thấp.

Nếu dùng phương pháp hấp thụ - nhả H_2S; cần lưu ý, thế nào phản ứng cũng qua khâu cân bằng pha và cân bằng điện ly:

$$H_2S\,(khí) \rightleftharpoons H_2S\,(lỏng) \rightleftharpoons H^+ + HS$$

Như vậy cần dung dịch kiềm, pH > 9, song chú ý đến khả năng tái sinh của dung dịch, giá trị pH của dung dịch ít thay đổi trong quá trình hấp thụ (dung dịch đệm). Thường tốt nhất là dung dịch muối kiềm mạnh - axit yếu ví dụ Na_2CO_3, K_2CO_3, hoặc muối kiềm yếu, như rượu gốc amin...

- Với phương pháp hấp thụ kèm phản ứng oxy hóa trong pha lỏng - vấn đề là chọn một chất mang tính chất như chất xúc tác, chuyển gián tiếp oxy trong không khí oxy hóa H_2S - một chất có khả năng oxy hóa - khử theo sự thay đổi của điều kiện phản ứng.

- Với S hữu cơ: quá trình khí hoá trên 1100^oC hầu hết đều chuyển sang dạng H_2S, như vậy S hữu cơ chủ yếu gặp trong khí ra khỏi nóc lò cok, trường hợp hàm lượng lớn thường qua bước chuyển thành H_2S trên xúc tác sau khi hạ hàm lượng H_2S xuống 0,1 ÷ 0,2 g/100 Nm^3, thực hiện ở 125 ÷ 200^oC

$$CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2 \quad (\text{xúc tác } Al_2O_3)$$

$$CS_2 + 4H_2 \rightarrow 2H_2S + CH_4 \quad (\text{xúc tác } Al_2O_3 \text{ pha oxit sắt, oxit molipden})$$

$$2CS_2 + 6H_2 \rightarrow H_2S + C_2H_4$$

Với quá trình khí hóa than, thường không quan tâm đến các hợp chất này. Tuy vậy trong những năm gần đây, một quan điểm được nhiều nước ủng hộ là: dầu mỏ và khí thiên nhiên có trữ lượng lớn - sản xuất nhiên liệu cũng như sản phẩm của phản ứng tổng hợp từ nguồn này có giá trị kinh tế cao; tuy vậy lượng sử dụng quá lớn, sẽ sớm cạn kiệt. Hóa học than lại trở lại vị trí hàng đầu của nó. Vì vậy nghiên cứu những công nghệ hoặc trực tiếp hóa lỏng nhiên liệu than bằng phương pháp hydro hóa than như công nghệ ITSL (Intergrated two stage liquifaction process), hoặc SCE (supercritical solvent extraction process), hoặc gia công liên hợp (coprocessing)... ; ở đây vấn đề hydro hóa khử hợp chất S trong than dựa trên xúc tác Mo.Co trở thành một hạng mục quan trọng. Hoặc như phương pháp hóa lỏng gián tiếp, qua bước chuyển than thành CO, H_2 nhờ khí hóa. Ví dụ thực hiện tổng hợp Fischer - Tropsch; chuyển hóa metanol thành cacbua hydro nhiên liệu (MTG) theo công nghệ Mobil. Vấn đề khử lưu huỳnh hữu cơ trên xúc tác trở nên quan trọng.

III. XÚC TÁC HYDRO HÓA TRONG KHỬ S HỮU CƠ CỦA NGUYÊN LIỆU CACBUA HYDRO

Khí cacbua hydro trước khi gia công bằng reforming xúc tác - cần khử hết S, để tránh ngộ độc xúc tác. Trong nguyên liệu có lưu huỳnh hữu cơ; trước hết phải chuyển chúng thành H_2S để tiện khử bỏ một cách dễ dàng hơn.

Phương án là sử dụng công nghệ hydro hóa trên xúc tác, thực hiện các phản ứng:

$$COS + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2S$$

$$C_2H_5SH + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2S \quad \Delta H^o_{298} = -70{,}2 \text{ kJ/mol}$$

$$C_6H_5SH + H_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + H_2S$$

$$CH_3SC_2H_5 + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_6 + H_2S$$

$$CH_3SC_2H_5 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2C_2H_6 + 2H_2S$$

$$C_4H_8S + 2H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + 2H_2S$$

$$C_4H_4S + 4H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S - 120{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Ngoài ra còn có một số phản ứng phụ khác, như phản ứng giữa H_2 và O_2 (nếu có), phản ứng metan hóa giữa CO và H_2, phản ứng nghịch của chuyển hóa CO (giữa H_2 và CO_2)...

Thông thường hydro hóa, chuyển thành H_2S, sau đó khử bằng ZnO.

Trong công nghiệp thường sử dụng xúc tác CoO, MoO_3 trên chất mang γ-Al_2O_3. Qua H_2S - sunfua hóa ở nhiệt độ khoảng 350°C:

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \rightarrow MoS_2 + 3H_2O$$

$$9CoO + 8H_2S + H_2 \rightarrow Co_9S_8 + 8H_2O$$

cũng có thể dùng CS_2 làm chất sunfua hóa

$$MoO_3 + CS_2 + 5H_2 \rightarrow MoS_2 + CH_4 + 3H_2O$$

$$9CoO + 4CS_2 + 17H_2 \rightarrow Co_9S_8 + 4CH_4 + 9H_2O$$

thường dùng xúc tác có 2 ± 0,5% Co và 12 ± 1% MoO_3. Trong công nghệ chế H_2 từ nhiên liệu lỏng - khí, thường gặp các loại sau:

Khí thiên nhiên, thành phần chủ yếu là CH_4, hợp chất S không nhiều, thường là H_2S, COS, RSH...

Khí đồng hành trong khai thác dầu mỏ, thành phần chủ yếu là CH_4, khoảng 15 ÷ 25% alkan $C_2 \div C_4$, 0,01 ÷ 5,5% $C_5 \div C_9$, H_2S và S hữu cơ, sau xử lý ở cơ sở lọc dầu, vẫn còn 1 ÷ 3% tổng lượng sunfua trong dầu thô.

Loại naphta - dầu phí điểm < 220°C có khoảng < 15% cacbua hydro thơm, thành phần S hữu cơ chủ yếu.

Từng loại xúc tác, có chế độ làm việc riêng phù hợp với hoạt tính, tính chất của xúc tác. Thông thường quá trình hydro hóa tiến hành ở áp suất cỡ 4 ÷ 4,5 MPa - nhiệt độ trong miền 330 ÷ 380°C, trong thiết bị làm việc đoạn nhiệt.

Trong công nghiệp chế biến cacbua hydro, sau hydro hóa thường khử H_2S bằng ZnO.

ZnO là thành phần chủ yếu trong chất hấp phụ rắn khử H_2S, chất xúc tác CuO, MnO_2, MgO. Phản ứng cơ bản như sau:

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -76{,}62 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

Các hợp chất S hữu cơ này có thể phản ứng với ZnO:

$$ZnO + COS \rightarrow ZnS + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -126{,}40 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$2ZnO + CS_2 \rightarrow 2ZnS + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -283{,}95 \text{ kJ/mol} \qquad (3)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng (1) phụ thuộc vào nhiệt độ:

Nhiệt độ, °C	200	260	360	420	460
$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2S}}$	$2{,}081.10^8$	$2{,}395.10^7$	$1{,}268.10^7$	$4{,}491.10^5$	$2{,}185.10^5$

Như vậy có thể coi như đây là phản ứng một chiều. Cũng như các chất hấp phụ khác, phản ứng toả nhiệt, nếu thời gian đủ dài có thể đạt mức làm sạch khí rất cao. Thường trong công nghiệp, sau tinh chế có thể hạ nồng độ S xuống 0,3 ppm.

Những phương trình động học đã công bố, mức tin cậy càng ít. Vì vậy tuỳ hàm lượng S trong hỗn hợp khí nguyên liệu, thời gian sử dụng chất hấp phụ dài ngắn khác nhau; có thể xác định lượng chất hấp phụ theo công thức kinh nghiệm:

$$V_{ZnO} = \frac{1{,}25 \times 10^{-5} \times C \times Vg \times t}{S\% \times \rho}$$

trong đó, C: nồng độ S nơi vào thiết bị, % thể tích;

Vg: tốc độ lưu lượng khí nguyên liệu, m^3 (tiêu chuẩn)/ h);

V_{ZnO}: thể tích chất hấp phụ, m^3;

t: tuổi thọ quy định cho chất hấp phụ, năm.

Theo kinh nghiệm, nếu hàm lượng S từ 1 ÷ 5 ppm, t = 3 năm, 10 ÷ 20 ppm là 1 năm

ρ: trọng lượng riêng chất đống của ZnO;

S%: độ thâm nhập của S vào ZnO - do nhà sản xuất ZnO đưa ra.

Tốc độ thẳng của dòng khí qua lớp hấp phụ thường duy trì ở mức 2 ÷ 15 cm/s.

Dưới đây giới thiệu một số chỉ tiêu công nghệ để có hình ảnh về công nghệ này:

Áp suất hấp phụ:	0,1 ÷ 5 MPa
Nhiệt độ:	trong miền 350 ÷ 400°C
Nồng độ H_2S trong khí nguyên liệu:	< 100 ppm
Nồng độ H_2S trong khí tinh chế:	< 0,3 ppm

Hàm lượng S bão hoà đối với chất hấp phụ: > 30% trọng lượng S/ trọng lượng chất hấp phụ.

Chương V
CHUYỂN HOÁ CO

Nói chung quá trình chế tạo khí tổng hợp đều hình thành hỗn hợp khí có CO:
với khí than ẩm: hàm lượng H_2 khoảng 40%; CO khoảng 31% (tính theo % thể tích);
với khí than ướt: hàm lượng H_2 khoảng 48%; CO khoảng 38,5% (tính theo % thể tích);
với khí than khô: hàm lượng H_2 khoảng 0,9%; CO khoảng 33,4% (tính theo % thể tích);
với reforming CH_4 (khí thiên nhiên): hàm lượng H_2 khoảng 56,5%; CO khoảng 12,9% (tính theo % thể tích);
với CH_4 oxy hoá không hoàn toàn (khí thiên nhiên): hàm lượng H_2 khoảng 55,8%; CO khoảng 14,7% (tính theo % thể tích).

Như vậy nhìn chung hàm lượng CO trong khí sản phẩm là lớn. Trừ phản ứng tổng hợp Fisher – Stropsch, cần mốc tỷ lệ CO/H_2 xác định; để phục vụ tổng hợp NH_3, cần chuyển hoá toàn bộ CO trong phản ứng với hơi nước thành H_2 và CO_2, vừa sản xuất H_2 cho tổng hợp NH_3; CO_2 cho tổng hợp ure hoặc soda hoặc cho các nhu cầu khác, vừa chuyển CO - một chất khó tách khỏi hỗn hợp khí, thành CO_2 - một chất dễ tách.

Ngay trong tổng hợp metanol cũng cần thực hiện phản ứng chuyển hoá nhằm giữ tỷ lệ $H_2/CO = 2,6$.

I. NHỮNG VẤN ĐỀ NGUYÊN LÝ CỦA QUÁ TRÌNH PHẢN ỨNG

Phản ứng chính trong quá trình chuyển hoá như sau:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298^oC} = -41,4 \text{ kJ/mol}$$

1. Đây là phản ứng toả nhiệt. Các số liệu đã công bố về hiệu ứng nhiệt của phản ứng có khác nhau chút ít, chủ yếu do sự khác biệt về số liệu về nhiệt dung riêng đẳng áp. Có thể sử dụng phương trình sau để tính giá trị hiệu ứng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau (^oK):

$$\Delta H = 10681 - 1,44T - 0,4.10^{-4}T^2 + 0,084.10^{-6}T^3$$

Kết quả như sau:

Bảng 5.1

Nhiệt độ, ^oK	300	400	500	600	700	800	900
ΔH = kJ/molCO	41,31	40,78	39,90	38,64	38,01	38,96	35,70

2. Đây là phản ứng hai chiều, hệ không đồng nhất khí - xúc tác rắn.

Trong điều kiện công nghệ hiện hành, có thể coi như khí lý tưởng để ứng dụng trong các phương trình nhiệt động tính hằng số cân bằng. Trong công nghiệp có thể tính theo công thức sau:

$$K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \exp\{z[z(0,63508 - 0,29353z) + 4,1778] + 0,31688\} \quad (1)$$

Trong đó $z = \frac{1000}{T} - 1$

T tính bằng ^{0}K.

hoặc $$\lg K = \frac{2217,5}{T} + 0,297\lg T + 0,3525.10^3T - 0,0508.10^{-6}T^2 - 3,26 \quad (2)$$

Như vậy đứng về mặt cân bằng mà nói, những yếu tố sau cần khống chế để đạt hiệu suất chuyển hoá cân bằng cao với khái niệm: hiệu suất chuyển hoá tính bằng lượng CO đã tham gia phản ứng so với lượng CO đưa vào hệ phản ứng (tính theo %).

a- Nhiệt độ: Rõ ràng nhiệt độ thấp là có lợi cho cân bằng. Nếu gọi nồng độ tính theo % thể tích của CO, H_2O, CO_2, H_2 trong khí nguyên liệu lần lượt bằng a, b, c, d và hiệu suất chuyển hoá cân bằng là x* (tính theo CO).

Kết hợp [1] hoặc [2] với phương trình [3]:

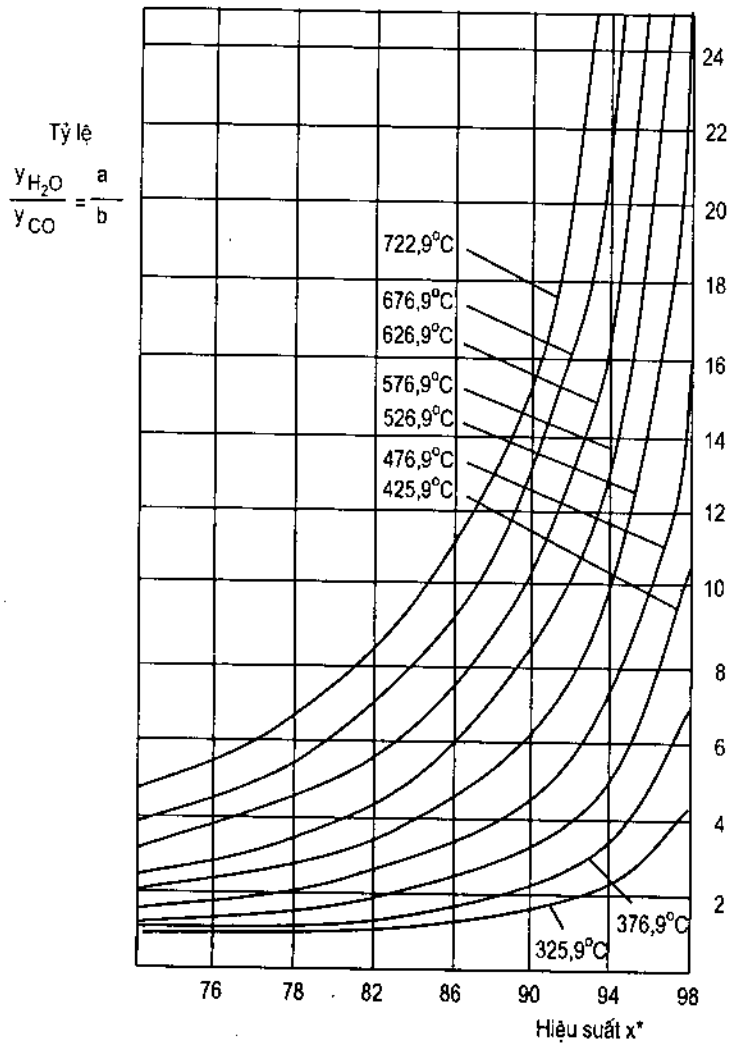
$$K_p = \frac{(c + ax^*)(d + ax^*)}{a(1 - x^*)(b - ax^*)} \quad (3)$$

ta được quan hệ định lượng giữa $x^* = f(T)$, quan hệ giữa hiệu suất chuyển hoá cân bằng và nhiệt độ.

b. Có thể tính đến việc tăng tỷ lệ p_{H_2O}/p_{CO} trong khí nguyên liệu nhằm làm chuyển dịch cân bằng, ở một điều kiện phản ứng nhất định.

Cũng làm tương tự như phần (a), tính toán hiệu suất chuyển hoá cân bằng là hàm của nhiệt độ và tỷ lệ nói trên, đưa lên đồ thị ta được hình 5.1. Mặc dù trong công nghiệp không thực hiện phản ứng ở trạng thái cân bằng, song nếu coi hiệu của hiệu suất chuyển hoá cân bằng và hiệu suất chuyển hoá thực ở một điều kiện phản ứng xác định là động lực của phản ứng, thì tăng hiệu suất chuyển hoá cân bằng, hoặc bằng cách hạ nhiệt độ phản ứng, hoặc bằng cách tăng tỷ lệ H_2O/CO trong khí nguyên liệu (trong công nghiệp thường tính theo tỷ lệ hơi nước/khí than khô) vẫn là tạo điều kiện chuyển hoá phản ứng diễn ra với tốc độ nhanh hơn.

Quan hệ giữa $x^* = f\left(\frac{b}{a}\right)_T$ không phải theo tỷ lệ thuận.



Hình 5.1

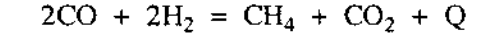
Vì vậy tuỳ hoàn cảnh, điều kiện phản ứng; nói chung đều dùng quá lượng H_2O so với hệ số tỷ lượng. Trong công nghiệp tỷ lệ hơi nước/khí than khô biến động trong khoảng 0,8 ~ 1,5, tuỳ nhiệt độ phản ứng (hoặc nói một cách khác: tuỳ thuộc loại xúc tác dùng trong phản ứng).

Một số tài liệu nói đến việc khử CO_2 khỏi hệ phản ứng, nhằm chuyển hoá cân bằng - song thực tế chưa bao giờ được sử dụng trong công nghiệp.

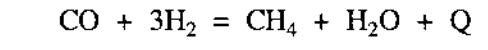
Có một điều đáng lưu ý là một số phản ứng phụ thường xảy ra trong quá trình chuyển hoá như:

$2CO = C + CO_2$: than tách ra phủ một lớp mỏng lên xúc tác, nhất là ở các tầng trên cùng, làm giảm bề mặt tiếp xúc khí - rắn.

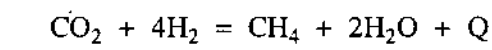
Một số phản ứng tạo metan như:



$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 + Q$$



$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O + Q$$



$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O + Q$$

Nói chung đều gây bất lợi cho tổng hợp NH_3, do làm tăng hàm lượng khí trơ trong khí nguyên liệu. Đây là một vấn đề đặt ra cho những người nghiên cứu xúc tác: Tính chọn lọc của xúc tác.

3. Phản ứng trong công nghiệp buộc phải tiến hành trên xúc tác. Hiện nay trên thế giới dùng 3 loại xúc tác

Loại xúc tác làm việc ở nhiệt độ cao: xúc tác này có thành phần chủ yếu là Fe_2O_3, với phụ gia chủ yếu Cr_2O_3 hoặc MgO. Một đặc điểm chung là làm việc ở khoảng 360°C đến 550°C.

Xúc tác ở nhiệt độ thấp: thành phần chủ yếu là oxit đồng, kẽm, nhôm và các phụ gia. Làm việc ở miền nhiệt độ 180 ÷ 210°C.

Xúc tác ở nhiệt độ phổ rộng: gốc oxit coban, molypden làm việc ở miền nhiệt độ 180 ÷ 475°C.

Mỗi loại xúc tác có những nét riêng về quy luật động học và do đó điều kiện công nghệ cũng thay đổi.

a. Với phản ứng trên xúc tác nhiệt độ cao, là xúc tác được dùng rộng rãi nhất hiện nay. Chủ yếu Fe_2O_3; trong môi trường CO, thành phần hoạt tính là Fe_3O_4; phần lớn đưa thêm Cr_2O_3 như một phụ gia làm thay đổi cấu trúc bề mặt xúc tác nhờ hình thành pha tan trong nhau $Cr_2O_3.Fe_3O_4$, làm tăng độ chịu nhiệt của xúc tác; Cr^{+3} thế chỗ cho một lượng Fe^{+3} xác định trong Fe_3O_4, hoặc có thể coi như hoà tan một phần, vượt quá giới hạn Cr_2O_3 sẽ tách thành một pha riêng, phủ lên bề mặt Fe_3O_4, làm giảm hoạt tính xúc tác. Thường Cr_2O_3 trong miền 5 ÷ 13%, không vượt quá 14%.

Hầu hết xúc tác đều pha K_2O, thường dưới 1%. Thực tế K_2O có tác dụng làm tăng khả năng ổn định nhiệt của hoạt tính xúc tác, thường ở dạng K_2S do trong khí ít nhiều còn H_2S phản ứng với K_2O. Về cơ chế ra sao, hiện nay chưa có kết luận thống nhất. Một số xúc tác còn đưa thêm loại oxit hoặc muối cacbonat của kim loại kiềm thổ như Mg, Ca, Sr.

Dưới đây giới thiệu một số xúc tác đã sử dụng trong công nghiệp.

	Đặc điểm	Loại xúc tác			
		B107 Trung Quốc	C12-1, UCI Mỹ	N721A Nhật	CTK 1-5 ГИАП Nga
Thành phần	Fe_2O_3 (%)	≥ 73,0	89	75	88
	Cr_2O_3 (%)	≥ 10	9	13	7
	SO_4^{2-}	≤ 6	tính ra S < 0,05	S = 0,1 ÷ 0,3	0,2
	các chất khác %				
Tính chất vật lý	Hình dáng	mảnh			
	Khối lượng giả, kg/l	1,25 ÷ 1,6	1,08	1,23	
	Độ xốp		0,4 ÷ 0,5		
	Bề mặt riêng, m^2/g	55 ÷ 70	80 ÷ 110		
Điều kiện làm việc	Áp suất		0,1 ÷ 0,4 MPa	0,1 ÷ 0,3 MPa	4,8 MPa
	H_2O/khí khô	1 ± 0,03			
	Nhiệt độ tối đa, °C	530° ± 5	560	500	520
	Nhiệt độ tối thiểu, °C	350°	340	350	320

Thực ra thành phần ban đầu là Fe_2O_3. Trước khi qua sử dụng cần trải qua một hoá trình hoàn nguyên xúc tác (danh từ thường dùng ở nước ta). Thông thường H_2, CO trong khí than ở nhiệt độ hoạt tính của xúc tác (thường ở 300°C) thực hiện phản ứng: (trong khí than đã pha H_2O):

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \quad \Delta H^o_{298} = -9,6 \text{ kJ/mol}$$

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

Thường crom đưa về dưới dạng muối Cr^{+6}, ngoài Cr_2O_3 còn có chừng 0,1 ÷ 5% CrO_3 (tính theo tổng crom) do phản ứng oxy hoá trong quá trình chế biến thành hình xúc tác ở trên 300°C. Khi đó xảy ra phản ứng:

$$2CrO_3 + 3H_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O \quad \Delta H^o_{298} = -648,7 \text{ kJ/mol}$$

$$2CrO_3 + 3CO \longrightarrow Cr_2O_3 + 3CO \quad = -808,2 \text{ kJ/mol}$$

Hàm lượng H_2O trong khí hoàn nguyên có tác dụng hạn chế phản ứng khử đến Fe kim loại:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

và $$Fe_3O_4 + 4CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

Về cơ chế của phản ứng, ý kiến cũng khác nhau. Tuy vậy nhiều ý kiến cho rằng: nếu phản ứng nằm trong miền động học, phương trình của Temkin – một phương trình nửa lý thuyết được coi như thích hợp cho những giai đoạn đầu của phản ứng.

Với giả thiết quá trình hấp phụ CO là chậm nhất, hấp phụ trung bình, tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt lograrit (hoặc phương trình Temkin). Phương trình động học được tính theo:

$$r = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{0,5} - k_2 \cdot p_{CO_2} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^{0,5}$$

k_1, k_2 - hằng số tốc độ của phản ứng thuận và nghịch;

p_i - áp suất riêng phần của các cấu tử ở thời điểm khảo sát tốc độ phản ứng.

Khi tính toán thường phải quan tâm đến hiệu suất lợi dụng bề mặt trong của xúc tác, vì xúc tác thường có kích thước vượt qua phạm vi miền động học.

Cũng có thể tính theo công thức thuần tuý thực nghiệm của G. S. Atrosenko (Liên Xô cũ), đặc biệt các giai đoạn xúc tác cuối mà không cần quan tâm tới hệ số hiệu chỉnh do ảnh hưởng của khuếch tán trong.

$$-\frac{dp_{CO}}{d\tau} = k \cdot \frac{(p_{CO} - p'_{CO}) \cdot p^{0,5}_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

trong đó: k - hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng:

$$k = 4,92.10^5 e^{-\frac{18450}{RT}} \ (sec^{-1})$$

p'_i - áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng.

hoặc dạng tích phân của phương trình, cho phép tính thời gian phản ứng từ áp suất riêng phần các cấu tử trong nguyên liệu p_i^o phản ứng đến giá trị p_i:

$$\tau = \frac{\sqrt{p^o_{CO}}}{k_1} \cdot \left[\frac{u + a'}{\sqrt{s - a'}} \ln \frac{(\sqrt{s - a} + \sqrt{s - a'})(\sqrt{s} - \sqrt{s - a'})}{(\sqrt{s - a} - \sqrt{s - a'})(\sqrt{s} + \sqrt{s - a'})} - 2(\sqrt{s} - \sqrt{s - a})\right], \text{sec}$$

Quan hệ k_1 và T như sau:

T^oC	578	660	700	740	753	780	800	820
k_1 (sec)	0,052	0,882	0,853	1,75	2,17	3,33	5,42	5,94

Trong đó: $u = \frac{p^o_{H_2}}{p^o_{CO}}$; $s = \frac{p^o_{H_2O}}{p^o_{CO}}$; $a = \frac{p^o_{CO} - p_{CO}}{p^o_{CO}}$; $a' = \frac{p^o_{CO} - p'_{CO}}{p^o_{CO}}$

Thực ra các văn kiện đã công bố, giới thiệu hàng chục phương trình động học khác nữa, đối với xúc tác gốc oxit sắt. Song kết quả tính toán cho thấy phương trình Atrosenko khá phù hợp với số liệu của thực tế sản xuất ở áp suất dưới 2 MPa.

b. Với xúc tác nhiệt độ thấp

Trong khoảng ba mươi năm lại đây, sử dụng khá rộng rãi xúc tác làm việc ở nhiệt độ trong miền nhiệt độ thấp, thực ra giá thành H_2 chiếm đến 70% giá thành tổng hợp NH_3 cho

nên sử dụng xúc tác tốt trở thành một yếu tố kinh tế quan trọng nhằm giảm giá thành NH_3.

Sử dụng nhiệt độ thấp, hiệu suất chuyển hoá cân bằng tăng, động lực phản ứng tăng, xúc tác này có thể hạ nồng độ khí CO trong khí sản phẩm xuống 0,1%. So với xúc tác nói ở mục (a), số liệu này là 3% - tính theo gốc khô; như vậy có thể thấy năng suất chuyển hoá tăng rõ rệt, đặc biệt là trong hiện trạng, công nghệ khử S khá hoàn thiện, có thể đạt mức dưới 0,1 ppm.

Thành phần xúc tác chủ yếu là oxit đồng, kẽm có thể có thêm nhôm, crôm. Dưới đây có thể xem một vài loại xúc tác loại này đã sử dụng rộng rãi trong công nghiệp:

	Đặc điểm	Loại xúc tác			
		B202-1 Trung Quốc	UCI C18-1 Mỹ	BASF K3-110 Đức	ГИАП НТК-4 Nga
Thành phần	CuO, %	> 29	26	40	54
	ZnO, %	41 ÷ 47%	54	40	11
	Cr_2O_3				14
	Al_2O_3	8,4 ÷ 10	20	20	19
	Thành phần khác				
Tính chất vật lý	Hình dáng	trụ	trụ	trụ	trụ
	Khối lượng giã, kg/l	1,5 ÷ 1,7	1,2	1,15	1,5 ÷ 1,6
	Độ xốp			0,35	
	Bề mặt riêng, m^2/g	60		100	50 ÷ 60
Điều kiện làm việc	Áp suất, MPa	2	0,1 ÷ 4	0,1 ÷ 5	2 ÷ 4,9
	Nhiệt độ tối đa, °C	230	290	300	250
	Nhiệt độ tối thiểu, °C	180	180	180	200
	H_2O/khí khô		0,5		0,4 ÷ 0,7

Có thể thấy về mặt điều kiện làm việc, nếu hạ được nồng độ CO xuống 0,1%, sản lượng NH_3 tăng 1,1 ÷ 1,5%; tạo điều kiện thuận tiện cho quá trình khử CO trước khi đưa vào tháp tổng hợp; tỷ lệ hơi nước/khí khô có thể giảm rất nhiều; định mức tiêu hao điện năng cũng giảm - Bởi vậy xu thế là: trong những giai đoạn đầu của phản ứng chuyển hoá có thể sử dụng xúc tác ở nhiệt độ cao, song ở các giai đoạn chuyển hoá cuối nên sử dụng xúc tác này, đặc biệt trong dây chuyền reforming hơi nước.

Trong loại xúc tác này, thành phần Cu ở dạng tinh thể kim loại với kích thước nhỏ là thành phần hoạt tính cao chủ yếu. Những kết quả thực nghiệm cho thấy: ZnO, Cr_2O_3, Al_2O_3... là những thành phần tạo điều kiện tạo thành tinh thể mịn trong quá trình hoàn nguyên xúc tác, và đồng thời đảm bảo tính ổn định của tinh thể này trong quá trình phản ứng.

Xúc tác thương phẩm, đồng ở dạng CuO. Trước khi làm việc ổn định, cũng trải qua quá trình hoàn nguyên. Mỗi loại xúc tác có một quy trình hoàn nguyên riêng, cần nghiêm ngặt khống chế, song đại thể là thông khí nguyên liệu (có H_2) hoàn nguyên ở nhiệt độ trong miền cận dưới của nhiệt độ làm việc. Thực hiện phản ứng:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -86{,}6 \text{ kJ/mol}$$

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2 \qquad = -127{,}6 \text{ kJ/mol}$$

$$2CrO_3 + 3H_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O \qquad = -684{,}5 \text{ kJ/mol}$$

$$2CrO_3 + 3CO \longrightarrow Cr_2O_3 + 3CO_2 \qquad = -807{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Một nhược điểm của xúc tác này là rất nhạy với chất độc.

Chất độc nguy hại nhất là S. Mặc dù có thể hạ hàm lượng H_2S trong khí than xuống 0,1 ppm bằng những công nghệ mới, song lượng khí sử dụng thường quá lớn, phản ứng ngộ độc H_2S là phản ứng hai chiều, tốc độ cao - nên chất lượng xúc tác ở nhiệt độ càng thấp càng dễ bị suy giảm.

Phản ứng làm xúc tác ngộ độc như sau:

$$Cu + H_2S = CuS + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -28{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad k_{p_{232}} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} = 7{,}8$$

$$2Cu + H_2S = Cu_2S + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -59{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad k_{p_{232}} = 1{,}2.10^5$$

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -7{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad k_{p_{232}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2S}} = 7{,}9.10^7$$

Ví dụ sau khi hấp phụ 0,1% (khối lượng xúc tác) lưu huỳnh - hoạt tính giảm 20%. Ngoài ra nếu trong xúc tác lẫn clo, muối SO_4^{2-}, các oxit kim loại kiềm, hoạt tính cũng suy giảm.

Về quy luật động học, nhiều công trình nghiên cứu cho rằng phản ứng tiến hành theo cơ chế: trước hết CO và H_2O bị hấp phụ trên hai trung tâm hoạt tính riêng rẽ. Hai hợp chất bề mặt này phản ứng với nhau tạo sản phẩm.

$$CO + -\overset{|}{S}- = -\overset{|}{S}-CO$$

$$H_2O + -\overset{|}{S}- = -\overset{|}{S}-H_2O$$

$$-\overset{|}{S}-CO + -\overset{|}{S}-H_2O = -\overset{|}{S}-CO_2 + -\overset{|}{S}-H_2$$

Cuối cùng là quá trình nhả. Tuy vậy hầu hết các phương trình động học đều không rút ra từ cơ chế này, mà mang tính thực nghiệm đơn giản nhất là phương trình $r = k.(C_{CO} - C^*_{CO})$ trong đó C_{CO}, C^*_{CO} : nồng độ CO ở trạng thái xác định r và trạng thái cân bằng. Phương trình này độ chính xác kém;

hoặc $r = k.\left(p_{CO}.p_{H_2O} - \frac{1}{k_2}p_{CO_2}p_{H_2}\right)$ như dạng tổng quát của phản ứng hai chiều, hoặc nếu tính đến cả hiệu suất lợi dụng bề mặt trong, tính theo phương trình động học dạng vĩ mô.

$$r = 513{,}15 \cdot \frac{1}{T} k.p_{CO}.p_{H_2O}^{1/2}\left(1 - \frac{k}{K}\right) \Big/ \left(\frac{1}{p} + k_{CO}.p_{CO} + k_{CO_2}.p_{CO_2}\right)$$

Theo kiểu phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmur.

Những tài liệu của Trung Quốc thường công bố phương trình động học cho các loại xúc tác cụ thể; song khi áp dụng cho một số loại xúc tác nhiệt độ thấp khác, kết quả tính toán không sai lệch lắm so với số liệu thực tế, nên có thể sử dụng như một phương trình phổ biến.

$$r = 7{,}7.10^4 \exp\left(\frac{-5{,}7.10^4}{RT}\right).y_{CO}.y_{H_2O}^{0,4}.y_{CO_2}^{-0,3}.y_{H_2}^{-0,3}.(1-\beta)$$

trong đó $\beta = \frac{1}{K}\left(y_{CO}.y_{H_2O}/y_{CO_2}.y_{H_2}\right)$;

K - hằng số cân bằng;

y_i - nồng độ các cấu tử ở thời điểm khảo sát tốc độ phản ứng.

c. Với xúc tác nhiệt độ phổ rộng

Khoảng năm 1960 bắt đầu quan tâm đến xúc tác gốc coban - molypden, có miền nhiệt độ hoạt tính rộng hơn, ít chịu ảnh hưởng của S, sau đó được sử dụng khá rộng rãi - còn gọi là xúc tác chịu sunfua, đặc biệt khi chuyển hoá khí nguyên liệu gốc than, gốc dầu nặng, gốc cặn dầu thải, hàm lượng S cao không nhất thiết qua khử hợp chất lưu huỳnh trước chuyển hoá. Thêm nữa vẫn có thể hạ tỷ lệ H_2O/khí khô xuống tương đương với xúc tác nhiệt độ thấp. Do vậy ngày càng được sử dụng rộng rãi.

Thành phần hoạt tính chủ yếu là Co-Mo, hoặc Ni-Mo, hoặc Co-Ni-Mo trên chất mang Al_2O_3; Al_2O_3 + MgO; Al_2O_3 + ReO (Re = nguyên tố đất hiếm) song sử dụng rộng rãi nhất trong quy mô công nghiệp là xúc tác Co-Mo-Al_2O_3.

Ưu điểm lớn nhất của loại xúc tác này là: có thể có hoạt tính cao ngay ở nhiệt độ 150°C và chịu nhiệt tới 500°C.

Làm việc ở nhiệt độ càng cao, mức hàm lượng S trong khí nguyên liệu cho phép càng cao, song tỷ lệ hơi/khí khô càng cao. Có những loại xúc tác, như xúc tác của BASF miền nhiệt độ làm việc hẹp, song hoạt tính cao, đặc biệt ở nhiệt độ cao và áp suất cao. Các hợp chất khác như NH_3, HCN, C_6H_6... không ảnh hưởng tới hoạt tính của xúc tác. Cường độ cao nhất là khi dùng Al_2O_3 làm chất mang. Tuổi thọ xúc tác cao, có nơi đã sử dụng tới 10 năm hoạt tính vẫn tốt, phổ biến là thời hạn sử dụng trên 5 năm; có thể kéo dài tuổi thọ bằng khôi phục hoạt tính trong khí than giàu H_2S.

Dưới đây giới thiệu một số loại xúc tác này

	Đặc điểm	Loại xúc tác			
		B301 Trung Quốc	UCI C25-2-02 Mỹ	BASF K8-11 Đức	CoMo Đức
Thành phần	CoO, %	2 ÷ 5	2,7 ÷ 3,7	4,7	3
	MoO_3, %	6 ÷ 11	11 ~ 13	9,8	15
	Al_2O_3, %	phần còn lại			
	Thành phần khác		ReO 0,9 ~ 3,1		K_2O 0,6
Tính chất vật lý	Hình dáng	trụ	trụ	trụ	trụ
	Khối lượng giã, kg/l	1,2 ÷ 1,3	0,8 ~ 0,88	0,75	
	Độ xốp	0,18	0,5 ml/g	0,55 ml/g	
	Bề mặt riêng, m^2/g	143	122	150	
Điều kiện làm việc	Áp suất, MPa	2	4 ~ 7	0,7 ÷ 9,8	2,5
	Nhiệt độ tối đa, °C	475	450	500	400
	Nhiệt độ tối thiểu, °C	210	290	280	250
	H_2O/khí khô		0,5 ÷ 0,6	0,5 ÷ 2	

Cũng như trên Co, Mo đều ở dạng oxit, song dạng sunfua có hoạt tính cao hơn vì vậy trước khi sử dụng thường sunfua hoá bằng CS_2 ở nhiệt độ cỡ 200°C hoặc trong miền nâng dần lên đến 275°C, nồng độ CS_2 khoảng 0,2%, song sự biến động nồng độ này ít ảnh hưởng đến hiệu suất.

$$CS_2 + 4H_2 \rightleftharpoons 2H_2S + CH_4 \qquad \Delta H^o_{298} = -240{,}6 \text{ kJ/mol}$$

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \rightleftharpoons MoS_2 + 3H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -48{,}1 \text{ kJ/mol}$$

$$CoO + H_2S \rightleftharpoons CoS + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -13{,}4 \text{ kJ/mol}$$

có thể còn có phản ứng $CoS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S \qquad \Delta H^o_{298} = -35{,}2$ kJ/mol

Có thể sử dụng phương trình động học sau đây để tính tốc độ phản ứng:

$$r = \frac{dN_{CO_2}}{dV}$$

$$= 1800\exp(-43000/RT)\cdot y_{CO}^{0,6}\cdot y_{H_2O}\cdot y_{CO_2}^{-0,3}\cdot y_{H_2}^{-0,8}\left[1 - \frac{y_{CO_2}\cdot y_{H_2}}{K\cdot y_{CO}\cdot y_{H_2O}}\right], \quad \frac{\text{mol}}{\text{ml/h}}$$

Trong công nghiệp thường sử dụng các phương án: hoặc ghép đoạn I xúc tác nhiệt độ cao hạ hàm lượng CO xuống 5% hoặc cao hơn một chút, sau đó ghép xúc tác phổ rộng hạ hàm lượng CO xuống 1%, trực tiếp dùng nitơ lỏng rửa CO, hoặc dùng toàn bộ xúc tác phổ rộng.

II. NHỮNG VẤN ĐỀ CÔNG NGHỆ

Trước đây thực hiện phản ứng chuyển hóa ở áp suất thường, song hiện nay hầu hết đều tiến hành ở áp suất cỡ 0,2 ~ 0,4 MPa; thuận tiện cho các bước khử CO_2 tiếp theo trong khuôn khổ của tổng hợp NH_3 từ 150 ÷ 300 at.

Vấn đề lớn nhất là khống chế nhiệt độ của phản ứng chuyển hoá.

Đây là phản ứng hệ khí đồng nhất, tiến hành trên xúc tác thể rắn, hai chiều, toả nhiệt. Theo quy luật chung có nhiệt độ tối ưu.

Điều kiện tối ưu được xác định qua phương trình tính hằng số tốc độ phản ứng là hàm của nhiệt độ: $k_r = f(T)$; và phương trình đạo hàm riêng của tốc độ phản ứng theo nhiệt độ:

$$\frac{\partial r}{\partial T} = 0$$

Thường ở dạng tổng quát: $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_2}{E_1} \cdot \frac{f_2(C_i)}{f_1(C_i)}$

Trong đó E_1, E_2, $f_1(C_i)$, $f_2(C_i)$: năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận và nghịch, hàm nồng độ trong phương trình động học vế thuận và nghịch. Hình 5.2 cho thấy đường cong biểu diễn quan hệ giữa hiệu suất chuyển hoá cân bằng, hiệu suất chuyển hoá ở thời điểm khảo sát theo với nhiệt độ.

- Kết quả này dựa trên cơ sở khí nguyên liệu có thành phần CO = 12,2%, H_2O = 60%.

Sau đoạn chuyển hoá I:

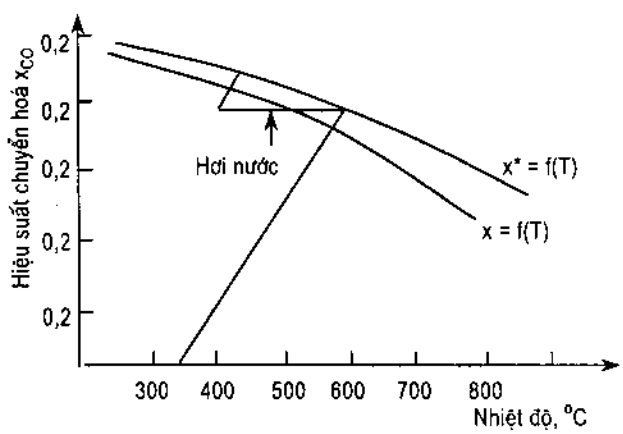
x = 0,78

- Khí nguyên liệu vào giai đoạn II:

CO = 2,35%, H_2O = 50,94%

Sau đoạn chuyển hoá II:

x = 92,5%



Hình 5.2

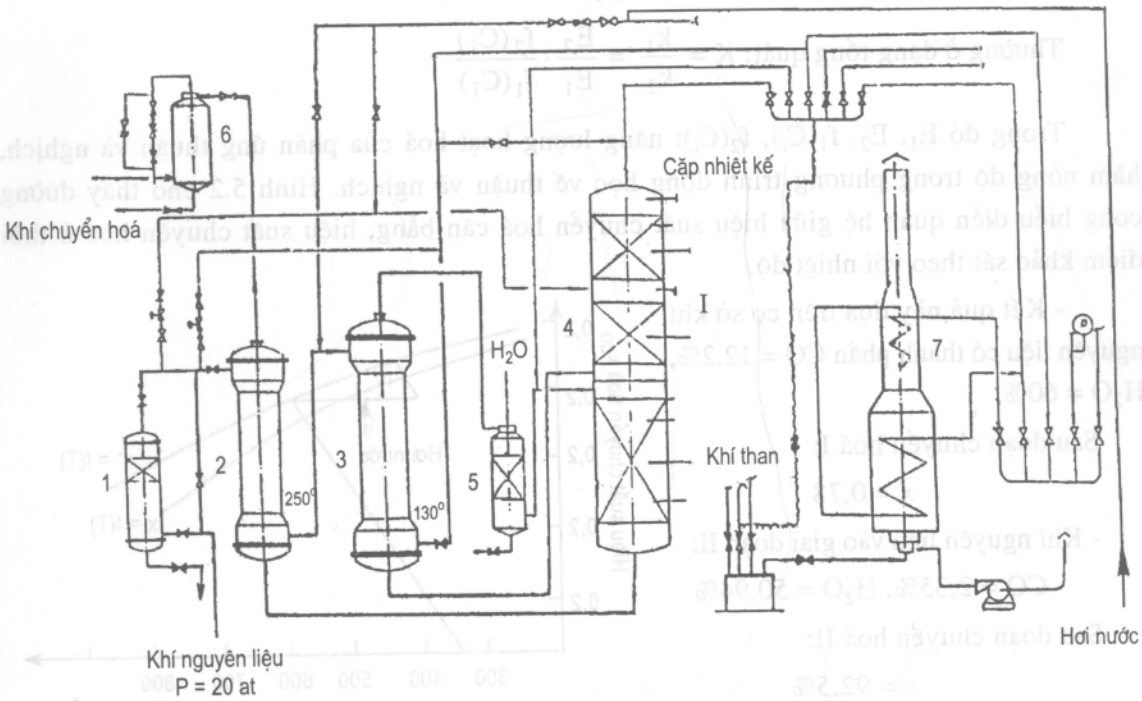
Theo nguyên lý chung, có thể giải quyết bằng một trong hai phương án: truyền nhiệt nội bộ hoặc trung gian nhằm đảm bảo phản ứng tiến hành quanh miền nhiệt độ thích hợp. Tuy vậy do hiệu suất chuyển hoá cao, lượng xúc tác lớn, nên trong công nghiệp hiện thường dùng phương án truyền nhiệt trung gian. Nghĩa là thực hiện phản ứng trên xúc tác trong điều kiện đoạn nhiệt đến hiệu suất chuyển hoá cỡ 70 ÷ 75% (tính theo CO); làm lạnh trực tiếp (hoặc một phần gián tiếp sau đó tiếp tục làm lạnh trực tiếp) bằng cách thổi khí nóng qua nước lạnh làm bay hơi nước, bổ sung hơi nước cho đoạn phản ứng sau đó, hạ thấp nhiệt độ khí, tiếp tục phản ứng đoạn nhiệt qua lớp xúc tác thứ hai - đạt hiệu

suất chuyển hoá cuối cùng khoảng 90 đến 96%, tuỳ thuộc phương hướng xử lý CO sau này và loại xúc tác sử dụng trong chuyển hoá. Hình 5.3 cho phép hình dung một dây chuyền sản xuất với xúc tác nhiệt độ cao.

Đây cũng là phương án sử dụng cho xúc tác ở nhiệt độ thấp, cũng như phổ rộng.

Vấn đề áp suất, về cân bằng cũng như về tốc độ phản ứng, áp suất không ảnh hưởng tới quá trình phản ứng. Cũng có thể đặt vấn đề: nếu chỉ tính khí khô (sau khi ngưng tụ hết nước) thì đây là phản ứng tăng thể tích, như vậy có hiện tượng tự tăng áp. Áp suất càng cao, giá trị tăng áp càng lớn. Tuy vậy đây không phải là yếu tố cần bàn trong quyết định áp suất chuyển hoá.

Hình 5.3 giới thiệu dây chuyền công nghệ phân xưởng chuyển hoá của công ty này.

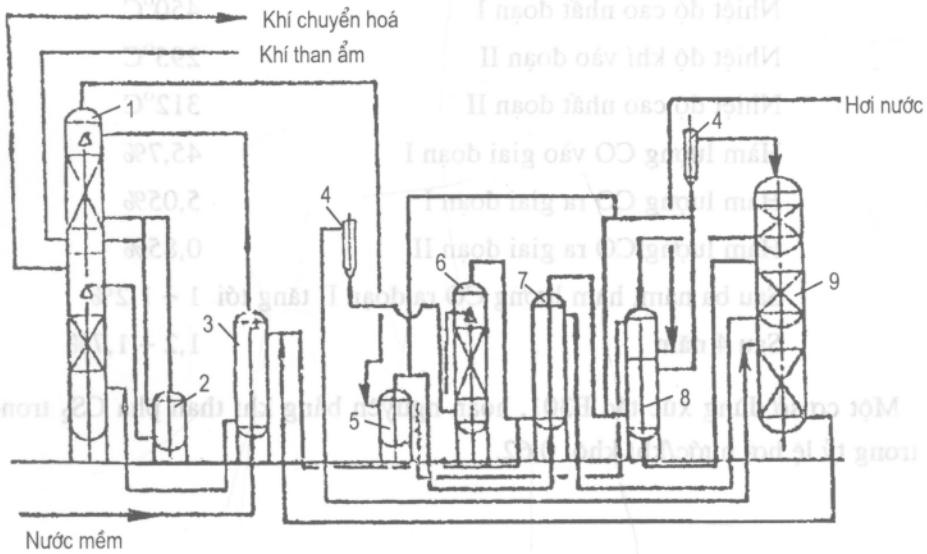


Hình 5.3

Khí than 20 at đi qua thiết bị khử dầu (1), qua thiết bị truyền nhiệt (2) sau đó kết hợp với hơi nước 20 at, bổ sung hơi nước đến tỷ lệ H_2O/khí khô = 0,8 ~ 1, tiếp tục qua thiết bị truyền nhiệt (3), nâng nhiệt độ khí lên 380 ÷ 400°C đi vào đoạn I của lò chuyển hoá (4). Sau đoạn I nhiệt độ lên đến 550°C, hiệu suất chuyển hoá khoảng 78% qua thiết bị truyền nhiệt (3) hạ xuống 440°C, sau đó qua thiết bị phát sinh hơi nước (5), nhiệt độ xuống 380°C, tiếp tục về đoạn II lò chuyển hoá (4). Sau phản ứng nhiệt độ lên đến 440°C, hiệu suất chuyển hoá đạt trên 92%, quay về làm lạnh trong thiết bị truyền nhiệt (2), thiết bị làm lạnh nhanh (6), ở

đây phun nước làm lạnh trực tiếp tách nước khỏi khí, hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ thường, đưa đi làm sạch khí khỏi CO và CO_2. Trong dây chuyền còn lắp một lò khởi động (7), dùng khí than cháy đốt nóng toàn bộ lò và thiết bị, nâng lên đến nhiệt độ phản ứng.

Hình 5.4 giới thiệu một dây chuyền kết hợp nhiệt độ cao và phổ rộng. Nếu kết hợp hệ khử CO bằng phức đồng hoá trị 1 (trong công nghiệp gọi là rửa đồng). Trước hết đoạn I dùng xúc tác nhiệt độ cao, hạ hàm lượng CO xuống 5%, hoặc cao hơn nữa. Sau đó làm lạnh trung gian và qua xúc tác phổ rộng hạ hàm lượng xuống 1%.



Hình 5.4

1. tháp bão hoà; 6. tháp tăng ẩm; 2. van thuỷ phong; 7.thiết bị truyền nhiệt; 3. thiết bị truyền nhiệt đun nóng nước; 8. thiết bị truyền nhiệt trung gian; 5. thiết bị tách nước; 9. lò chuyển hoá

Cũng có dây chuyền cả đoạn I và đoạn II đều dùng xúc tác phổ rộng, thay cho xúc tác Cu-Zn, nhằm tận dụng ưu thế chống ngộ độc sunfua của loại xúc tác này, giảm được phụ tải cho hệ khử sunfua.

Về mặt thiết bị, trong dây chuyền có hai loại thiết bị chính - lò chuyển hoá và các thiết bị truyền nhiệt. Lò chuyển hoá thuộc loại thiết bị phản ứng đoạn nhiệt, hai đoạn xúc tác đặt trên cùng một thiết bị.

Thiết bị truyền nhiệt bao gồm thiết bị truyền nhiệt trung gian và thiết bị truyền nhiệt khí - khí; dùng khí sau chuyển hoá nâng nhiệt độ khí nguyên liệu đến nhiệt độ phản ứng.

Các loại này đều là thiết bị thông dụng kiểu ống chùm, không có gì đặc biệt. Thiết bị truyền nhiệt trực tiếp đều dùng loại tháp đệm, tưới nước làm bay hơi nước bổ sung nâng tỷ lệ hơi nước/khí khô trước khi vào đoạn II.

Ở đây giới thiệu một số chỉ tiêu, các số liệu kỹ thuật của một cơ sở sản xuất 1000 tấn NH_3/ngày từ khí hoá cặn dầu dùng xúc tác BASF K8-11:

Áp suất	8,2 MPa
Tốc độ lưu lượng (khí than ẩm)	1091 hr^{-1}
Nhiệt độ khí vào đoạn I	315°C
Nhiệt độ cao nhất đoạn I	450°C
Nhiệt độ khí vào đoạn II	295°C
Nhiệt độ cao nhất đoạn II	312°C
Hàm lượng CO vào giai đoạn I	45,7%
Hàm lượng CO ra giai đoạn I	5,05%
Hàm lượng CO ra giai đoạn II	0,85%
Sau ba năm, hàm lượng CO ra đoạn II tăng tới	1 ~ 1,2%
Sau 4 năm	1,2 ÷ 1,7%

Một cơ sở dùng xúc tác B301, hoàn nguyên bằng khí than pha CS_2 trong 44 giờ, làm việc trong tỷ lệ hơi nước/khí khô: 0,62.

Chương VI

KHỬ CO_2 KHỎI HỖN HỢP KHÍ NGUYÊN LIỆU

Qua quá trình chế tạo khí nguyên liệu, cho dù dùng nhiên liệu rắn, lỏng, khí... một lượng nhỏ C mất mát dưới dạng cơ học trong gia công, dưới dạng CO, CH_4... còn phần lớn chuyển sang dạng CO_2.

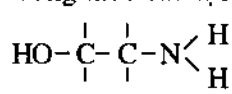
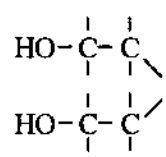
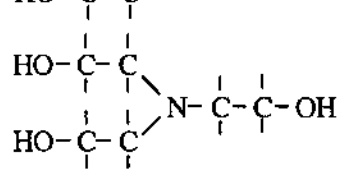
Bất kỳ quá trình làm sạch khí sử dụng công nghệ nào, trước tiên đều phải khử CO_2. CO_2 là chất độc đối với xúc tác, ngoài ra còn ảnh hưởng đến các bước làm sạch các hợp chất có hại khác. Ví dụ dây chuyền làm lạnh sâu, CO_2 dễ đóng rắn làm tắc đường ống và thiết bị; trong công nghệ khử CO bằng dung dịch phức đồng amoniac; qua một ngưỡng nồng độ CO_2 kết hợp với gốc NH_4^+ làm giảm khả năng hấp thụ CO của dung dịch. Mặt khác theo với sự phát triển của công nghệ, nhu cầu về CO_2 rất lớn: tổng hợp ure, sản xuất xoda, chế tạo các loại cacbonat, chế tạo sunfat amon từ thạch cao, làm chất tải nhiệt lạnh – tuyết cacbonic... Vì vậy khử, tách CO_2 rồi thu hồi CO_2 ở dạng có thuần độ cao trở thành một yếu tố kinh tế quan trọng trong lợi dụng tổng hợp nguyên liệu.

Hiện nay thường dùng những phương pháp chính sau:

I. HẤP THỤ – KHỬ CO_2 KHỎI KHÍ NGUYÊN LIỆU BẰNG DUNG DỊCH NƯỚC – RƯỢU GỐC AMIN

1. Một số tính chất của dung dịch

Thường gặp nhất là dung dịch rượu - amin với các loại sau:

	Công thức cấu tạo	Viết tắt
Monoethanol amin MEA:		RNH_2
Diethanol amin DEA:		R_2NH
Triethanol amin TEA:		R_3N

Một số hợp chất iso, các loại khác như MDEA...

Khi phương pháp mới ra đời thường dùng TEA, song hiệu suất thấp, khả năng phản ứng kém, không ổn định. Vì vậy hiện thường dùng MEA hoặc DEA, nhất là MEA. Các

thông số nói trên đều cao, dễ tái sinh, đôi khi dùng hỗn hợp MEA, DEA; khai thác khả năng dễ tái sinh của hợp chất sau hấp thụ với DEA so với MEA như COS, CS_2... Riêng về độ hoà tan trong dung dịch, tốc độ hấp thụ, mức độ kém dần đi theo MEA > DEA > TEA. Một số thông số quan trọng của các chất hấp thụ này như sau:

	MEA	DEA
Phân tử lượng	61,08	105,14
Khối lượng riêng (kg/m^3)	1017,9	1091,9
Nhiệt độ sôi (^{o}C) ở 1,333 kPa	71	152
ở 101,308 kPa	171	270
Độ hoà tan trong nước ở 20°C (% khối lượng)	Không hạn chế	
Độ kiềm (ml axit 1N/g rượu)	16,39	9,50
Độ pH 24°C	12,5	-

Quan hệ áp suất bão hoà và nhiệt độ, tính bằng Pa:

với MEA $\lg P = 11,71 - 2950/T$

DEA $\lg P = 12,12 - 3837/T$

2. Phản ứng hấp thụ

Lấy MEA làm ví dụ. MEA đồng thời hấp thụ CO_2 và H_2S theo phản ứng:

$$CO_2 + 2RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons (RNH_3)_2)CO_3 \quad (1)$$

$$CO_2 + (RNH_3)_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2RNH_3HCO_3 \quad (2)$$

$$H_2S + 2RNH_2 \rightleftharpoons (RNH_3)_2S \quad (3)$$

$$H_2S + (RNH_3)_2S \rightleftharpoons 2RNH_3HS \quad (4)$$

trong đó $R-HOCH_2CH_2-$

Thực ra phản ứng (2), (4) là phản ứng cuối cùng. Trong công nghiệp, dung dịch sản phẩm của hấp thụ gồm cả cacbonat, bicacbonat sunfua và hydrosunfua.

Một số công trình nghiên cứu cho thấy: Nếu ở hiệu suất hấp thụ thấp – hoặc còn gọi là mức độ cacbonat hóa thấp (thể hiện qua α - hiệu suất cacbonat hóa - mol CO_2/mol MEA) phản ứng cơ bản sẽ là:

$$CO_2 + RNH_2 \rightleftharpoons RNHCOO^- + H^+ \quad (5)$$

Trong dung dịch nước tồn tại quá trình phản ứng:

$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+ \quad (6)$$

Và kết quả, hình thành cacbamat monoethanolamin:

$$RNHCOO^- + RNH_3^+ = RNHCOORNH_3 \quad (7)$$

Hoặc viết phản ứng dưới dạng tổng quát

$$(1+n)RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons (1-n)\,RNHCOOH + nRNHCOO^- + nRNH_3^+ \quad (8)$$

trong đó: n - mức độ phân huỷ axit cacbamin.

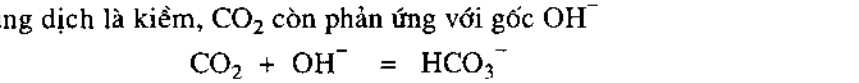
Khi axit này phân huỷ hoàn toàn $1 + n = 2$

Khi phân huỷ không hoàn toàn $1 < 1 + n < 2$

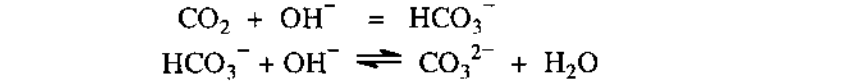
Khi phân huỷ hoàn toàn, 1 mol CO_2 phản ứng với 2 mol MEA hay $\alpha < 0,5$; hệ số tỷ lượng n = 2. Tính nồng độ amin hoặc tính $C_h = C_{ho}(1 - n\alpha)$

trong đó C_{ho} - nồng độ MEA trong dung dịch ban đầu mol/lít.

Vì dung dịch là kiềm, CO_2 còn phản ứng với gốc OH^-



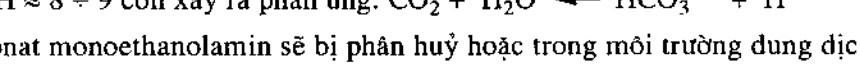
$$CO_2 + OH^- = HCO_3^- \quad (9)$$



$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \quad (10)$$

Khi pH ≈ 8 ÷ 9 còn xảy ra phản ứng: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{2-} + H^+$ (11)

Cacbonat monoethanolamin sẽ bị phân huỷ hoặc trong môi trường dung dịch axit hoặc kiềm hình thành hydrocacbonat amin:



$$RNHCOORH_3 + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + RNH_3HCO_3 \quad (12)$$

Tìm thành phần cân bằng của một hệ phản ứng tiến hành song song ấy trên cơ sở các hằng số cân bằng của các phản ứng được coi là phản ứng chính

$$K_6; K_8; K_{10}; K_{11}; K_{12}.$$

Có thể tra giá trị của các hằng số này hoặc biến thể của chúng trong các sổ tay kỹ thuật.

Trong trường hợp $\alpha > 0,5$, có thể coi phản ứng chính là phản ứng (9) và (12). Trong thực tế tính toán cân bằng vật liệu của hấp thụ, dựa trên số liệu của thực tế sản xuất, thường coi quá trình hấp thụ 50% CO_2 hình thành cacbonat và 50% hình thành bicacbonat, thực tế có thể đạt mức cacbonat hóa khoảng $\alpha = 0,65 - 0,75$.

Thực ra, trong tính toán thiết kế có thể tính quan hệ giữa áp suất riêng phần của CO_2 trong pha khí và độ hoà tan của CO_2 theo công thức thực nghiệm sau:

$$X = ap^n$$

trong đó: x - nồng độ của CO_2 trong dung dịch tính bằng mol CO_2/mol rượu EA;

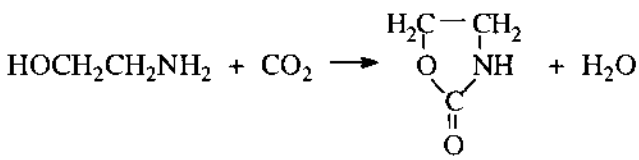
p - áp suất riêng phần của CO_2 tính bằng mmHg.

a, n - những hằng số thực nghiệm phụ thuộc vào nhiệt độ, nồng độ và loại rượu amin. Dưới đây nêu một số ví dụ:

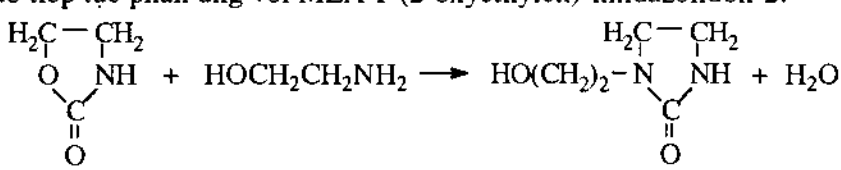
Nồng độ EA, kmol/m^3	Hệ số a	n	ở nhiệt độ 50°C
2	0,398	0,083	Với MEA
5	0,398	0,056	
2	0,190	0,197	Với DEA
5	0,170	0,187	
0,5	0,0316	0,46	Với TEA
2	0,0098	0,56	
3,5	0,0062	0,56	

Những số liệu tương tự, được đăng tải khá đầy đủ trong sổ tay công nghệ. Trong hấp thụ, song song với CO_2 còn hấp thụ H_2S, thành phần H_2S trong dung dịch hấp thụ tăng lên, áp suất bão hào của CO_2 tăng nhanh, làm giảm động lực hấp thụ. Tuy vậy dung dịch EA vẫn được coi là dung dịch tốt hấp thụ H_2S và CO_2. Tốc độ hấp thụ H_2S cao hơn nhiều so với CO_2; trong cùng điều kiện, hệ số hấp thụ gấp 3 ÷ 5 lần hấp thụ CO_2, vì vậy khi ra khỏi tháp nồng độ H_2S coi như đạt trạng thái cân bằng với dung dịch mới phun vào đỉnh tháp. Đây là một công nghệ tốt để khử H_2S - đặc biệt phù hợp trong trường hợp làm sạch H_2S trong khí thiên nhiên cung cấp cho các hộ sử dụng làm nhiên liệu.

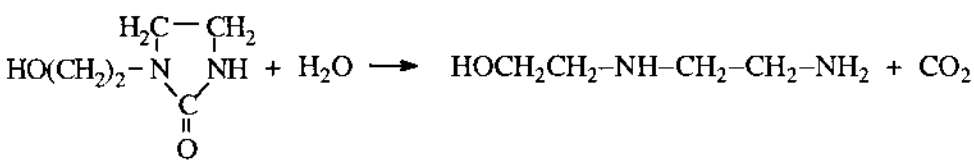
Trong dây chuyền đạm, cần khử sạch H_2S trước khi vào chuyển hóa CO, sau chuyển hóa CO là hấp thụ CO_2. Vì vậy vấn đề khử H_2S không cần quan tâm trong khử CO_2. Trong quá trình hấp thụ và tái sinh, còn xảy ra một số phản ứng phụ. Ở nhiệt độ cao, MEA và CO_2 có khả năng hình thành hợp chất khó phân huỷ – ngay trong quá trình tái sinh – ví dụ phản ứng hình thành oxazolidon 2.



Sau đó tiếp tục phản ứng với MEA 1-(2-oxyethylen)-imidazolidon-2:



và bước 3 thủy phân imidazolidon hình thành N-(2-oxyethyl)-ethylendiamin (OEEDA):



và tiếp tục hình thành các hợp chất khác nữa những trường hợp chất này vừa không tái sinh được, vừa có nhiệt độ nóng chảy cao.

3. Về mặt tốc độ hấp thụ

Thực ra khi thiết kế tháp hấp thụ, vẫn có thể dựa trên phương pháp tìm bậc chuyển khối qua đồ thị y = f(x) cân bằng và đường thao tác thực tiễn, song một số phương trình động học nêu lên cũng có giá trị tham khảo để xác định điều kiện phản ứng.

Có thể tính hệ số chuyển khối theo:

$$k = \frac{(y_1 - y_2)V}{\Delta p.V_a}, \ Nm^3\ CO_2/\text{giờ}\ .\ at\ .\ m^3\ \text{đệm}$$

trong đó: y_1 và y_2 - % thể tích CO_2 trong khí trước và sau hấp thụ;

V - tốc độ lưu lượng dòng khí Nm^3/giờ;

Δp - động lực chuyển khối atm. m^3 thể tích đệm.

Thực ra tính hệ số chuyển khối trong phản ứng hấp thụ hóa học này rất phức tạp, đều dựa vào công thức kinh nghiệm cho từng loại dung dịch hấp thụ nhất định. Tuy vậy sử dụng tính theo phương án bậc chuyển khối cho kết quả khá phù hợp số liệu thực tế sản xuất.

4. Về điều kiện công nghệ

Hấp thụ hoặc dưới áp suất thường hoặc ở áp suất trung bình 2 ÷ 3 MPa. Ngày nay phần lớn quá trình chuyển hóa CO tiến hành ở áp suất này, nên sau đó hấp thụ CO_2 cũng ở áp suất ấy.

Ở áp suất thường, thường gặp hỗn hợp khí có nồng độ CO_2 ban đầu cỡ 20 ÷ 24%, sau hấp thụ hạ xuống 1 ÷ 2,5% CO_2, nồng độ dung dịch MEA 17 ÷ 20%, nhiệt độ hấp thụ cỡ 35 ÷ 50°C.

Với hệ áp suất cao cũng dùng dung dịch MEA ở 17 ÷ 20%, hấp thụ đến mức α = 0,5 ÷ 0,55, ở nhiệt độ 35 ÷ 55°C, nồng độ khí sạch cỡ 40 ÷ 100 ml^{-1}.

Khi thiết kế điều kiện công nghệ – thường chọn nồng độ CO_2 trong dung dịch phun vào tháp – thường gọi là dung dịch nghèo, dựa vào khả năng tái sinh dung dịch sau hấp thụ (thường cỡ 0,72 Nm^3 CO_2/m^3 dung dịch 1% MEA). Dung dịch ra khỏi tháp hấp thụ tiếp xúc với khí nguyên liệu vào tháp, coi như đạt 75% nồng độ ở trạng thái cân bằng. Trên cơ sở ấyxác định lượng dung dịch hấp thụ.

Vấn đề nhiệt độ, cần phải trên cơ sở dung hoà ảnh hưởng tích cực của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng hóa học và giảm động lực chuyển khối do áp suất bão hoà tăng. thường giữ ở nhiệt độ khí vào ở mức nhiệt độ môi trường, nhiệt độ ra bởi hiệu ứng nhiệt hấp thụ: Thường vào khoảng 84500 kJ/kmol CO_2.

5. Vấn đề tái sinh dung dịch sau hấp thụ

Tái sinh thực chất là tạo điều kiện nhiệt độ cao, áp suất thấp, nhằm tách khí hoà tan, lấy khí CO_2 có thuần độ cao (thường trên 99%), tái sinh được dung dịch hấp thụ (dung dịch nghèo) qua làm lạnh trở lại tháp hấp thụ hình thành một chu trình tuần hoàn.

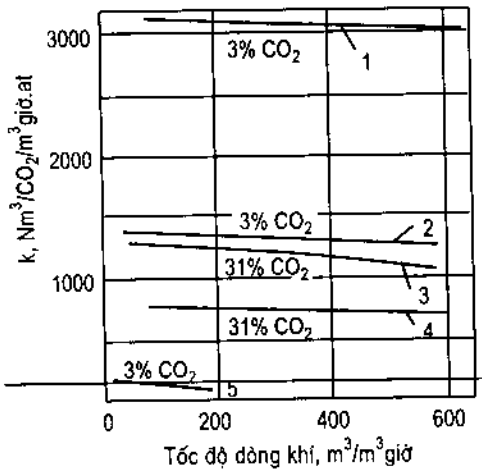
Những phản ứng phụ nói trên là phản ứng phụ trong tái sinh – phản ứng giữa MEA và CO_2. Ngoài ra nếu có oxy sẽ xảy ra một loạt phản ứng oxy hóa MEA, tuỳ mức độ có thể tạo thành α amin aldehyt (NH_2–CH_2–CH=O), axit oxalic, axit foocmic, gây tổn thất MEA, ăn mòn thiết bị...

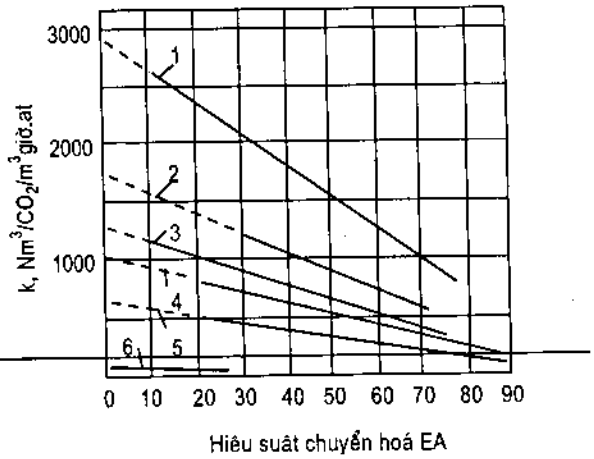
Giữ nhiệt độ tái sinh ở nhiệt độ sôi của dung dịch đưa vào tái sinh, ở áp suất đỉnh tháp tái sinh. Nếu tái sinh ở 0,167 MPa, nhiệt độ tái sinh cỡ 115 – 120°C. Nguồn nhiệt bổ sung bằng hơi nước ở 130 –145°C.

Hình 6.1 cho thấy quan hệ giữa hệ số này với nồng độ EA ở 50°C và hiệu suất chuyển hóa EA.

Hình 6.2 cho thấy quan hệ k với nồng độ CO_2 trong khí, tốc độ dòng khí.

Hình 6.3 cho quan hệ áp suất riêng phần CO_2 với độ hoà tan.



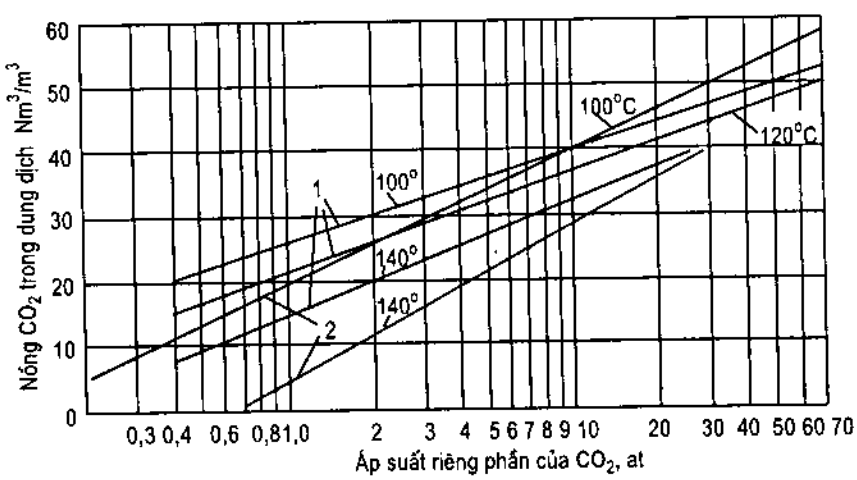


Hình 6.1:

1. dung dịch 2N M;
2. dung dịch 2 -5 N Đ;
3. dung dịch 2N M;
4. dung dịch 5N Đ.

Hình 6.2. Quan hệ giữa hệ số chuyển khối và các thông số khác ở t = 50°C, mật độ tưới 3,4 m^2/m^2.giờ:

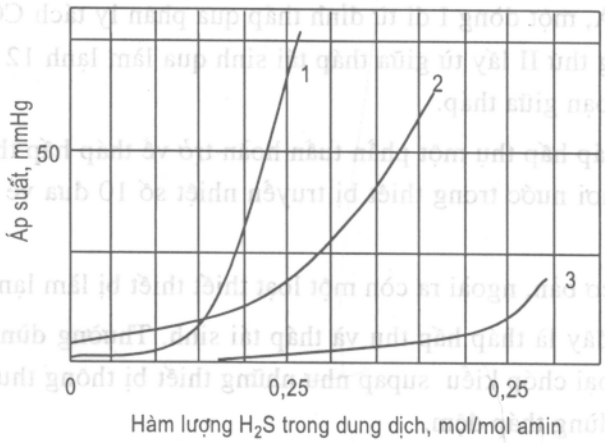
1. dung dịch 1 - 2 N M ngâm 4 - 5%CO_2;
2. dung dịch 2 - 5 N M ngâm 31- 32% CO_2;
3. dung dịch 2 - 4 D ngâm 4 - 5% CO_2;
4. dung dịch 2N M ngâm 31 - 33% CO_2;
5. dung dịch 2N D ngâm 31 - 33% CO_2;
6. dung dịch 3,5H, T ngâm 23 - 28% CO_2.



Hình 6.3. Quan hệ nồng độ CO_2 trong dung dịch với áp suất riêng phần CO_2 trong pha khí:
1- dung dịch 2,5N - M; 2- dung dịch 2,5 - Đ

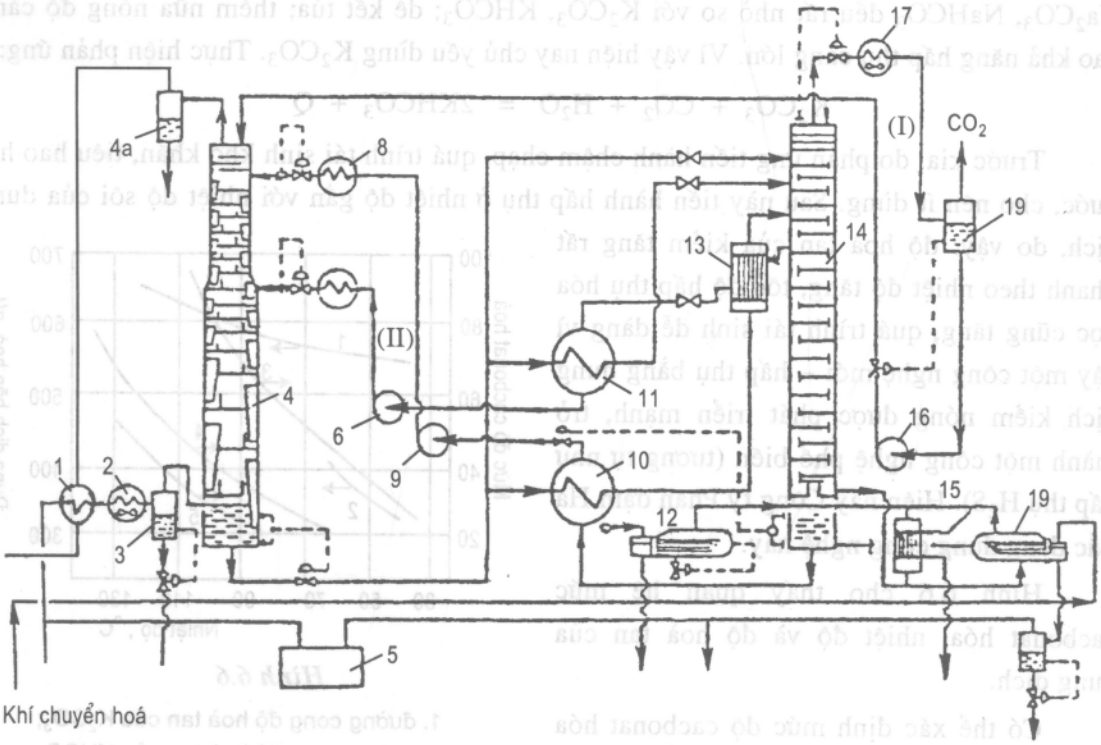
Hình 6.4. Quan hệ áp suất riêng phần CO_2 và nồng độ H_2S trong dung dịch ở 25°C.

Hình 6.5. Giới thiệu một dây chuyền điển hình.



Hình 6.4:

1. dung dịch 2,5 N - M, 0,39 mol CO_2/mol amin; 2. dung dịch 2N - D, 0,36 mol CO_2/mol amin; 3. dung dịch 2N - D, 0,19 mol CO_2/mol amin.



Hình 6.5:

1,2. thiết bị làm lạnh khí; 4. tháp hấp thụ; 6, 9, 16. bơm dung dịch; 8, 10, 12; 13, 17, 19. các thiết bị trao đổi nhiệt trong đó 12,19 gia nhiệt bằng hơi nước; 14. tháp tái sinh; 18. phân tách CO_2

Khí sau chuyển hoá CO, áp suất cỡ 2MPa, nhiệt độ 40°C dẫn vào tháp hấp thụ 4 ở đỉnh tháp phun dung dịch MEA (dung dịch nghèo) với nồng độ MEA cỡ 20%.

Có hai dòng MEA, một dòng I đi từ đỉnh tháp qua phân ly tách CO_2, qua bơm 16 đưa lên đỉnh tháp. Một dòng thứ II lấy từ giữa tháp tái sinh qua làm lạnh 12 làm lạnh 11, bơm 6 đưa về tháp hấp thụ ở đoạn giữa tháp.

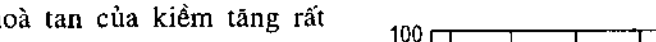
Dung dịch đáy tháp hấp thụ một phần tuần hoàn trở về tháp hấp thụ một phần qua gia nhiệt đến 145°C bằng hơi nước trong thiết bị truyền nhiệt số 10 đưa về gia nhiệt, vào giữa tháp tái sinh.

Đó là những nét cơ bản, ngoài ra còn một loạt thiết thiết bị làm lạnh dung dịch MEA.

Thiết bị chính ở đây là tháp hấp thụ và tháp tái sinh. Thường dùng tháp đĩa, hoặc đĩa lưới hoặc đĩa lỗ, hoặc loại chóp kiểu supap như những thiết bị thông thường khác, những cơ sở sản xuất nhỏ có thể dùng tháp đệm.

II. HẤP THỤ CO_2 BẰNG DUNG DỊCH CACBONAT – CÔNG NGHỆ BENFIELD

1. Thực ra cacbonat, chủ yếu là Na_2CO_3, K_2CO_3 đều có khả năng hấp thụ CO_2 tách khỏi hỗn hợp khí - để chuyển sang bicacbonat $NaHCO_3$, $KHCO_3$. Song độ hoà tan của Na_2CO_3, $NaHCO_3$ đều rất nhỏ so với K_2CO_3, $KHCO_3$; dễ kết tủa; thêm nữa nồng độ càng cao khả năng hấp thụ càng lớn. Vì vậy hiện nay chủ yếu dùng K_2CO_3. Thực hiện phản ứng:

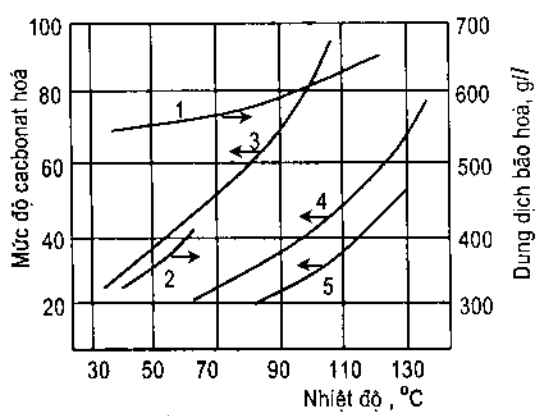


$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + Q$$

Trước kia, do phản ứng tiến hành chậm chạp, quá trình tái sinh khó khăn, tiêu hao hơi nước, cho nên ít dùng. Sau này tiến hành hấp thụ ở nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi của dung dịch, do vậy: độ hoà tan của kiềm tăng rất nhanh theo nhiệt độ tăng, tốc độ hấp thụ hóa học cũng tăng, quá trình tái sinh dễ dàng vì vậy một công nghệ mới – hấp thụ bằng dung dịch kiềm nóng được phát triển mạnh, trở thành một công nghệ phổ biến (tương tự như hấp thụ H_2S). Hiện nay Công ty Phân đạm Hà Bắc đang dùng công nghệ này.

Hình 6.6 cho thấy quan hệ mức cacbonat hóa, nhiệt độ và độ hoà tan của dung dịch.

Có thể xác định mức độ cacbonat hóa cực đại ví dụ dung dịch 40% K_2CO_3 ở 100°C, mức cacbonát hóa cực đại là 80%; 50%; 60% tương ứng là 35 và 25%.



Hình 6.6

1. đường cong độ hoà tan của K_2CO_3;
2. đường cong độ hoà tan của $KHCO_3$;
3. dung dịch 40% K_2CO_3 – nước;
4. dung dịch 50% K_2CO_3 – nước;
5. dung dịch 60% K_2CO_3 – nước;

Vượt quá mức cacbonat ấy, hoặc hạ nhiệt độ thấp hơn sẽ kết tinh $KHCO_3$.

Một số tài liệu giới thiệu công thức kinh nghiệm để tính độ hoà tan của CO_2 trong dung dịch K_2CO_3, ở miền nhiệt độ 40 ÷ 50°C như sau:

$$p^*_{CO_2} = K'.\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

trong đó: $p^*_{CO_2}$ - áp suất riêng phần của CO_2 trên dung dịch hấp thụ;

α - mức độ cacbonat hóa dung dịch tính bằng mol CO_2/mol K_2CO_3;

K' - hằng số đặc trưng cho cân bằng pha khí – lỏng tính bằng công thức:

$$\lg K' = \lg K_o + b\alpha.$$

$$\lg k_o = C - \frac{\Delta H}{2{,}3RT}$$

ΔH - nhiệt hấp thụ CO_2 bằng K_2CO_3 trong điều kiện $\alpha = 0$ (J/mol CO_2)

R = 8,33 hằng số khí (J/mol. °C)

B, C - hằng số thực nghiệm phụ thuộc vào nồng độ dung dịch hấp thụ, có thể tra trong sổ tay về Đạm.

Một số cơ sở sản xuất còn bổ sung khoảng 1 ÷ 2 % DEA vào dung dịch kiềm nhằm giảm áp suất cân bằng của CO_2, qua đó nâng cao hiệu suất và tốc độ hấp thụ dung dịch K_2CO_3 đối với CO_2, đạt mức độ làm sạch cao hơn.

2. Đứng về mặt cơ chế của phản ứng hấp thụ: có thể coi trước hết có sự điện ly trong dung dịch nước:

$$K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2K^+ + HCO_3^- + OH^- \quad (1)$$

$$KHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons K^+ + H_2CO_3 + OH^- \quad (2)$$

Khi hấp thụ CO_2: $$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad (3)$$

$$CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- \quad (4)$$

Sau phản ứng hấp thụ (3), $$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad (5)$$

và $$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \quad (6)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad (7)$$

Ở nhiệt độ 100°C hằng số điện ly $K_5 = \dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3.10^{-7}$

$$K_6 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 6.10^{-11}$$

Hấp thụ có thể bỏ qua phản ứng thuỷ phân bước 2 [6].

Vì vậy tốc độ của phản ứng hấp thụ có thể tính theo phương trình động học sau:

$$r_{CO_2} = k_3 + k_4 [CO_2] [OH^-]$$

trong đó: k_3, k_4 - hằng số tốc độ của phản ứng (3), (4); còn nồng độ $[OH^-]$ tính qua hằng số cân bằng của K_6 và hằng số điện ly của nước $K_w = [H^+][OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_6}\left[\frac{CO_3^{2-}}{HCO_3^-}\right] = R\frac{\left[CO_3^{2-}\right]}{\left[HCO_3^-\right]}$$

hoặc nếu gọi β là tỷ lệ giữa ion cabonat và bicacbonat trong dung dịch, cũng có thể thu xếp các hằng số, đưa phương trình động học về dạng bậc 1 theo CO_2:

$$r_{CO_2} = k.\ C_{CO_2}$$

trong đó: C_{CO_2} - nồng độ của CO_2 .

3. Về mặt công nghệ: phổ biến là pha thêm 1% ~ 1,5% DEA vào dung dịch kiềm 20 ÷ 30%. Hấp thụ và tái sinh ở cùng một nhiệt độ - công nghệ kiềm nóng, ở khoảng 70°C có nhiều dây chuyền hấp thụ ở 2 - 3 MPa nhiệt độ 100°C, ra khỏi tháp chừng 117 ÷ 119°C, giảm áp xuống cỡ 0,4 at. Dung dịch sau tái sinh xuống 70°C trở về tháp với tỷ lệ mol CO_2/mol MEA = 0,1.

Để tránh ăn mòn, thường bổ sung V_2O_5 như một chất ức chế quá trình ăn mòn thiết bị. Trong quá trình tuần hoàn dung dịch, một lượng nhất định V chuyển về hóa trị thấp, vì vậy thường định kỳ bổ sung không khí, hoặc đưa chất oxy hóa như KNO_3, chuyển về V^{+5}, tương tự trong hấp thụ H_2S.

III. PHƯƠNG PHÁP HẤP THỤ CO_2 BẰNG METANOL

Metanol hấp thụ tốt CO_2, hấp thụ thuần tuý mang tính chất vật lý. Bảng dưới đây cho thấy độ hoà tan ấy (ml CO_2/g CH_3OH).

	Áp suất, at				
Nhiệt độ, °C	6,8 at	10,7 at	16,5 at	22,3	30
0	59,5	94,5	174	270	
25	27,9	49,3	82,5	118	107

	Áp suất, mmHg				
Nhiệt độ, °C	50	100	200	400	700
−78	12,8	25,7	53,5	116,5	240
−59		8,3	17,0	35,0	68

Như vậy ngay ở nhiệt độ thường, độ hoà tan của CO_2 trong CH_3OH đã lớn hơn nước, độ hoà tan tăng nhanh khi nhiệt độ giảm, đặc biệt ở trong miền −30°C tới −60°C. Vì vậy quá trình tiến hành ở nhiệt độ thấp và áp suất cỡ 10 ÷ 50 at. Trong miền 0°C đến −78,5°C có thể tính độ hoà tan theo công thức:

$$\lg S = \lg P + 908/T - 6{,}865$$

trong đó: S - độ hoà tan của CO_2 – tính bằng cm^3 CO_2/g CH_3OH;

P - áp suất (Pa);

T - nhiệt độ (^oK).

Trong công nghiệp với khí hàm lượng CO_2 cao (cỡ 25 ÷ 30%), ở áp suất sau chuyển hóa (cỡ 20 ÷ 25 at) sau khi làm lạnh sơ bộ tới -20^oC đưa vào tháp hấp thụ từ đáy tháp.

Phun CH_3OH ở nhiệt độ -75^oC vào đỉnh tháp. Quá trình hấp thụ toả nhiệt, nâng nhiệt độ dung dịch tới -20^oC; dung dịch qua giảm áp lần thứ nhất xuống áp suất thường, sau đó giảm áp xuống tới độ chân không 0,2 at. Hầu hết CO_2 tách ra, do hiệu ứng nhả, nhiệt độ dung dịch xuống -75^oC lại qua bơm cao áp đưa về hấp thụ với nhiệt độ chừng -62^oC.

Phương án nàykhá ưu việt, loại trừ thao tác kém làm tổn thất CH_3OH – một dung môi dễ bay hơi. Về mặt năng lượng: nếu kết hợp tốt giữa hệ thống máy băng cung cấp lượng lạnh với quá trình tiết lưu ngay trong quá trình giảm áp dung dịch, có thể tiết kiệm được một lượng lớn năng lượng.

Trong những năm đầu thế kỷ 20, nhiều nước vẫn sử dụng công nghệ hấp thụ CO_2 bằng nước cao áp, cho dù là có thu hồi năng lượng song vẫn tốn năng lượng, hiệu quả kém, nên cho tới nay ít dùng.

Vấn đề thu hồi CO_2 trở thành một vấn đề quan trọng, vì vậy khá nhiều phương án công nghệ đã được đưa vào sản xuất. Nhưng những phương án nêu trên là khá phổ biến. Có thể tóm tắt như sau những công nghệ dùng trong tổng hợp NH_3 như sau:

Những phương pháp hoá học	Dung dịch hấp thụ	Phụ gia chống ăn mòn	Hàm CO_2 sau tinh chế
Gốc amin			
MEA	15 – 20% MEA	không	< 50 ppm
MEA + chất ức chế	25 – 35% MEA + phụ gia ức chế	có	< 50 ppm
TEA/MEA		không	< 50 ppm
AMDEA	40% – 5% MDEA + phụ gia	không	< 100 – 1000 ppm
Gốc cacbonat kali			
(Benfield) K_2CO_3 + phụ gia	25 – 30% K_2CO_3	có	< 500 ppm
K_2CO_3 + EA	K_2CO_3 + phụ gia	có	< 500 ppm
(vetrocoke) K_2CO_3 + As_2O_3	K_2CO_3 phụ gia As_2O_3	As_2O_3	< 500 ppm
K_2CO_3 + rượu amin, glycin	K_2CO_3, glycin rượu amin	có	< 250 ppm
Sulfinol	Sulfolan, dung dịch diisopropanolamin	không	< 100 ppm
Hấp thụ vật lý			
(Pursol) NMP	N-metyl-2-pyrolidon	không	< 50 ppm
(Recisol) Metanol	Metanol	không	< 10 ppm
Dung môi fluor	Propylen cabonat	không	Tuỳ áp suất
(Selexol) Propylen glycol	dimetyl ete	không	–

Chương VII

KHỬ CO KHỎI HỖN HỢP KHÍ NGUYÊN LIỆU

Tuỳ điều kiện chuyển hóa CO, hàm lượng CO trong khí than còn khoảng từ 0,4 ÷ 3% CO, sau khi khử CO_2, hàm lượng này sẽ tăng lên vì CO rất ít hòa tan trong các dung dịch dùng trong hấp thụ CO_2. Cần hạ hàm lượng CO xuống 10 ppm hoặc càng ít hơn càng tốt trước khi vào tổng hợp NH_3.

Hiện nay có hai loại phương pháp khử CO.

Phương pháp vật lý – dùng nitơ lỏng hòa tan CO, tách khỏi khí (với hàm lượng <0,5%); hoặc hấp phụ bằng zeolit.

Phương pháp hóa học: hoặc dùng phương pháp hấp thụ hóa học, hấp thụ CO bằng dung dịch thích hợp, hoặc dùng phương pháp nhiệt. Metan hoá CO nhờ phản ứng trên xúc tác $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$, biến CO thành khí trơ CH_4, hoặc oxy hóa $CO + 1/2O_2 = CO_2$, song song với phản ứng $H_2 + 1/2O_2 + H_2O$, giảm phản ứng thứ hai xuống mức tối thiểu nhờ tìm xúc tác có tính chọn lọc cao đối với phản ứng thứ nhất.

Ở đây quan tâm đến những phương pháp thường dùng trong công nghiệp.

I. PHƯƠNG PHÁP HẤP THỤ CO BẰNG DUNG DỊCH PHỨC ĐỒNG (Cu^+)

Nguyên lý cơ bản của phương pháp này là thực hiện phản ứng hấp thụ hóa học:

$$Cu(NH_3)_n^+ + NH_3\,(\text{tự do}) + CO_l \rightleftharpoons Cu(NH_3)_{n+1}CO^+ + Q \qquad (1)$$

$$\Updownarrow$$

$$CO_g$$

Phản ứng thuận: khử CO khỏi hỗn hợp khí, phản ứng nghịch: nhả CO tái sinh dung dịch đồng. Hiện công ty phân đạm Hà Bắc, cũng như nhiều cơ sở sản xuất (đặc biệt cơ sở sản xuất sử dụng công nghệ chuyển hóa CO trên xúc tác nhiệt độ cao) dùng phương pháp này.

1. Dung dịch hấp thụ

Thành phần hoạt tính là phức amoniac đồng hóa trị 1 (Cu^+), và một phần ở dạng hoá trị 2 (Cu^{++}) (do tuần hoàn dung dịch), gốc axit thường là axit axetic, foocmic, cacbonat hoặc clorua. Dùng phổ biến nhất là axit foocmic và axetic. Dung dịch foocmiat đồng amoniac có ưu điểm: khả năng hấp thụ tốt vì hàm lượng tổng Cu cao (145 – 150 g/*l*), Cu^+ cũng lớn, phản ứng ở nhiệt độ thấp gần như một chiều, nồng độ CO ở trạng thái cân bằng rất thấp nên có thể hạ hàm lượng CO trong khí tới vài ppm. Nhược điểm lớn nhất của axit foocmic là áp suất

bão hoà lớn, dễ bay hơi gây tổn thất, dễ phân huỷ khi tái sinh ở nhiệt độ cao, giá cả lại đắt. Do đó thường thay bằng axit axetic – dung dịch hấp thụ dưới dạng phức axetat đồng amoniac. Hàm lượng tổng đồng vào khoảng 140 – 160 g/*l*, hàm lượng Cu^+ không kém dung dịch foocmiat.

Như vậy với dung dịch phức axetat đồng amoniac, các thành phần cation, anion trong dung dịch bao gồm:

Cấu tử	Cu^+	Cu^{++}	Tổng NH_3	CO_3^{2-}	AC^-	HCO_3^-
Nồng độ gmol/l	A^+	A^{++}	B tổng	C	D	E (có thể bỏ qua

Tổng đồng A tổng = $A^+ + A^{++}$

$$\text{Tỷ lệ đồng } R = \frac{Cu^+}{Cu^{++}} = \frac{A^+}{A^{++}}$$

Phần amoniac ở dạng NH_3 tự do, dạng nằm trong phức, dạng cố định trong muối NH_4^+

B tổng = B phức + B cố định + B tự do

trong đó B phức = $2A^+ + 4A^{2+}$ vì phức ở dạng $[Cu(NH_3)_2]^+$ và $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Để đảm bảo dung dịch phải trung hoà về điện tích nên:

$$A^+ + 2A^{2+} + \text{B cố định} = 2C + D$$

Như vậy tính ra nồng độ NH_3 tự do trong dung dịch nguyên liệu cho hấp thụ:

$$B = \text{B tổng} - (A^+ + 2A^{2+} + 2C + D)$$

Công ty phân đạm Hà Bắc cũng như các cơ sở dùng phương pháp này để khử CO. thường dùng dung dịch có thành phần cụ thể như sau (nồng độ tính theo mol/lít)

Tổng Cu	Cu^+	Cu^{++}	NH_3 tổng	Tổng CO_2	HAC	R
2,2 ÷ 2,5	2 ÷ 2,1	0,3 ÷ 0,35	9,0 ÷ 18	< 2,2	2,2 ÷ 2,7	5 ÷ 7

Tỷ trọng của dung dịch trong khoảng 1,2 ÷ 1,25; băng điểm –25°C; độ nhớt của dung dịch khá lớn, tăng rất nhanh theo mức hạ thấp của nhiệt độ, ví dụ ở 25°C và 0°C độ nhớt khoảng 2,2 cP và 4,9 cP.

2. Phản ứng hấp thụ

Quá trình hấp thụ hóa học diễn ra theo phản ứng [1] có điều số phối trí của ion: n thường là 2. Tuy vậy còn nhiều ý kiến khác nhau. Đây là phản ứng toả nhiệt. Ở nhiệt độ thấp (0 ÷ 20°C), phức đồng amoniac có thể hoàn toàn hấp thụ CO; ngược lại ở nhiệt độ cao (70 ÷ 80°C), thực hiện phản ứng nghịch – phân huỷ $[Cu(NH)_{n+1}CO^+]$, nhả CO với một tốc độ rất cao.

Hằng số cân bằng cho hệ dung dịch thực này tính theo:

$$K_a = \frac{a_{Cu(NH_3)_3.CO^+}}{a_{Cu(NH_3)_2^+}.a_{NH_3}.a_{CO}} = K_C.\ K_\gamma$$

Nếu giả thiết nhiệt độ hoà tan của CO trong dung dịch đồng tuân theo định luật Henri, nghĩa là $C_{CO} = H.p_{CO}$ trong đó H là hằng số Henri, khi đó

$$K_C = \frac{C_{Cu(NH_3)_3.CO^+}}{a_{Cu(NH_3)_2^+}.C_{NH_3}.p_{CO}} = \frac{K_a}{K_\gamma}.H$$

Thường tính hằng số cân bằng theo công thức:

$$\lg K_C = \frac{-\Delta H}{2,303.R.T} - 0,04J + C$$

trong đó: J - cường độ ion

$$J = \frac{1}{2}\Sigma C_i.Z_i^2$$

C_i - nồng độ phân tử gmol/lít;

Z_i - hoá trị của ion;

$-\Delta H$ - hiệu ứng nhiệt;

C - hằng số;

Với dung dịch axetat đồng $-\Delta H = 44,79$ kJ/mol; C = 7,70

Với dung dịch foocmiat đồng $-\Delta H = 56,51$ kJ/mol; C = 9,83

Có thể coi như dung dịch có những ion chủ yếu sau: Cu^+, Cu^{2+}, CO_3^{2-}, Ac^-, NH_4^+. Nếu gọi N: số mol CO có thể được hấp thụ bởi 1 mol Cu^+ khi phản ứng đạt cân bằng. Vậy mối quan hệ giữa trạng thái ban đầu và cân bằng như sau:

	$Cu(NH_3)_2^+$	$Cu(NH_3).CO^+$	NH_3 tự do	
Trạng thái ban đầu	A	0	B	gmol/lít
Đến cân bằng	A – A.x*	A.x*	B – A.x*	trong đó x*: hiệu suất chuyển hóa cân bằng

Hay $K_C = \frac{x^*}{(1-x^*)(B-A.x^*)}$ từ đó rút ra:

$$x^* = \frac{1}{2A}[(A+B+\frac{1}{K_C p_O}) - \sqrt{(A+B+\frac{1}{K' p_{CO}})^2 - 4AB}$$

Sau khi dung dịch đồng ban đầu (mới) hấp thụ CO, trong dung dịch sẽ tồn tại 2 dạng CO, một ở dạng hoà tan vật lý, một ở dạng phức $[Cu(NH_3)_3CO^+]$.

Ở nhiệt độ hấp thụ cao K_C thường lớn so với H, CO chủ yếu tồn tại ở dạng phức vì vậy nồng độ phức gần đúng bằng nồng độ CO trong dung dịch.

Hoặc khi đó, mỗi đơn vị thể tích dung dịch có thể hấp thụ một thể tích V_{CO} – quy về trạng thái tiêu chuẩn, sẽ bằng:

$$V_{CO} = 22,4\ A.x^*$$

Đây có thể coi như đặc trưng cho khả năng hấp thụ của dung dịch đồng. Jaboronkob giới thiệu một công thức thực nghiệm tính khả năng hấp thụ này:

$$V_{CO} = V_{max} \cdot \frac{\alpha . p_{CO}}{1 + \alpha . p_{CO}}$$

trong đó: V_{max} - khả năng hấp thụ cực đại của dung dịch đồng (m^3 CO/m^3 dung dịch);

p_{CO} - áp suất riêng phần của CO trong pha khí;

α - hệ số tuỳ thuộc thành phần dung dịch và nhiệt độ.

Ví dụ với dung dịch thường gặp, có thể tra mối quan hệ hàm $\alpha = f(T)$ trên các sổ tay kỹ thuật.

3. Về mặt tốc độ phản ứng

Hầu hết các công trình nghiên cứu đã công bố ở nhiệt độ hấp thụ thường gặp (0 ÷ 10°C) tốc độ phản ứng rất nhanh. Phản ứng kết thúc ngay trên bề mặt phân chia pha. Có thể dựa vào đây để tính tốc độ chuyển khối. Cũng có một số công trình giả thiết quá trình hấp thụ trở lực hấp thụ ở màng pha khí, nghĩa là nếu tính theo công thức chuyển khối:

$$G_A = k_{Ag} F . \Delta p_a \quad \text{[kg CO hấp thụ/giờ].}$$

F - diện tích hấp thụ (m^2);

Δp_a - động lực hấp thụ (at).

khi đó $k_{Ag} \approx \dfrac{1}{\dfrac{pig}{\alpha_{Ag}}}$ pig - áp suất riêng phần bình quân của khí trơ (at)

α_{Ag} - hệ số chuyển khối của CO qua màng trở lực pha khí kg CO/m^3.giờ.at

trong đó hệ số α_{Ag} tính qua chuẩn số Sherwood.

$$Sh = 0,11 \ Re_m^{0,8} \ Sc^{0,8}$$

với $Sh = \dfrac{\alpha_{Ag} . d}{\lambda_{A_i}}$; $Re = \dfrac{g d_z}{\eta}$; $Sc = \dfrac{m . \eta}{\delta . A_i}$

d - đường kính đệm ;

δ_{Ai} - hệ số khuếch tán phân tử của CO trong khí trơ (kg/m.giờ);

η - hệ số độ nhớt động lực của dòng khí (kg/m.giờ);

g - tốc độ của dòng khí tính theo khối lượng, trên tháp trống (tốc độ giả) (kg/m^2.giờ);

dz - tỷ lệ thể tích đệm/ bề mặt đệm (m);

m - tỷ lệ mol CO trên mol hệ khí trơ.

$$\delta_{Ai} = \rho_A D_A \sqrt{\frac{T}{273}}$$

trong đó ρ_A - khối lượng riêng CO ở trạng thái tiêu chuẩn kg/m^3;

D_A - hệ số khuếch tán phân tử của CO trong hệ khí trơ, tính ở trạng thái tiêu chuẩn m^2/giờ;

T - nhiệt độ làm việc, °C.

Tính toán theo phương án này cho kết quả khá phù hợp với điều kiện thực tế sản xuất. Với dung dịch 120 g/l Cu^+ giá trị V_{max} = 42,2 m^3/m^3 CO và ở miền 15°C giá trị α khoảng 3,8.

4. Những thông số kỹ thuật thông dụng trong hấp thụ ở quy mô công nghiệp

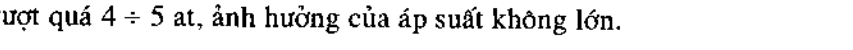
a. Vấn đề nhiệt độ: nhiệt độ ảnh hưởng tới tốc độ hấp thụ, độ nhớt của dung dịch và tiêu hao lượng lạnh. Thường nhiệt độ dung dịch ban đầu khoảng 5 ÷ 10°C; sau hấp thụ 15 ÷ 20°C.

b. Vấn đề áp suất: áp suất cao đương nhiên hấp thụ tốt, song nếu áp suất riêng phần của CO vượt quá 4 ÷ 5 at, ảnh hưởng của áp suất không lớn.

Thực tế ở công ty phân đạm Hà Bắc, với CO quãng 3%, áp suất hấp thụ vào khoảng 100 ÷ 120 at.

c. Vấn đề thành phần dung dịch: nồng độ Cu^+ trực tiếp ảnh hưởng tới hấp thụ.

Tuy vậy trong hấp thụ còn diễn ra một phản ứng phụ rất quan trọng:



$$2[Cu(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu\downarrow + Q$$

như vậy với nồng độ Cu^+ (ở dạng $Cu(NH_3)^+$), so với Cu^{2+} (ở dạng $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$) hoặc viết dưới dạng tỷ lệ đồng R = Cu^+/Cu^{2+}, sẽ trực tiếp ảnh hưởng tới cân bằng của phản ứng trên:

$$K = \frac{C_{Cu^+}}{C_{Cu^{2+}}},$$

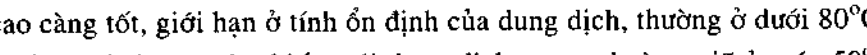
tỷ lệ này dẫn tới kết tủa đồng gây tổn thất đồng, tắc đường ống, tháp, bơm. Trong công nghiệp thường duy trì giá trị của R trong miền 5 – 7.

Từ cân bằng trên có thể thấy NH_3 ở trạng thái tự do ảnh hưởng tới năng lực hấp thụ của dung dịch đồng. Mức độ tăng không tỷ lệ thuận, thêm nữa áp suất bão hoà NH_3 sẽ ảnh hưởng tới mức độ tổn thất NH_3. Trong công nghiệp, với dung dịch axetat đồng, thường duy trì tỷ lệ $B_{tổng}$/ (2C + D) = 1,6 ÷ 1,8. Lượng axit đảm bảo tính ổn định của dung dịch mang tính kiềm này, thường giữ D/ (A+A') = 1,1, nghĩa là vượt 10% so với tổng hàm lượng đồng. Còn hiệu suất chuyển hóa thường giữ ở mức 50% hiệu suất chuyển hóa cân bằng. Khi đó nếu A = 2 ÷ 2,2 K ion/m^3 dung dịch tương ứng khả năng hấp thụ cỡ 18 ÷ 25 m^3 CO/m^3 dung dịch đồng. Nồng độ CO trong dung dịch tuần hoàn phun vào tháp hấp thụ đạt cỡ 0,005 ÷ 0,01 m^3/m.

5. Những phản ứng phụ

Một thuận lợi là dung dịch kiềm này hấp thụ các khí axit.

Ví dụ với CO_2: $2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2CO_3 + Q$ hoặc thành NH_2HCO_3 tuỳ mức độ hấp thụ CO_2 như những muối cacbonat kim loại kiềm khác với H_2S cũng vậy. Nếu còn oxy sẽ xảy ra phản ứng:



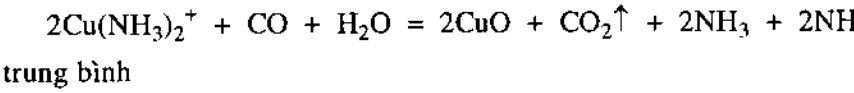
$$2Cu(NH_3)_2AC + 4NH_3 + 2HAC + 1/2O_2 = 2Cu(NH_3)_4AC_2 + H_2O + Q$$

như vậy oxy sẽ chuyển Cu^+ thành Cu^{2+}, giảm khả năng hấp thụ của dung dịch. Tuy trong khí than, hàm lượng oxy thấp song do thường lượng khí than qua xử lý quá lớn, nên để khống chế tỷ lệ R, cần quan tâm đến phản ứng này.

6. Vấn đề nhả CO và tái sinh dung dịch, quay trở lại vòng tuần hoàn hấp thụ – nhả hấp thụ; tách CO, CO_2, H_2S khỏi dung dịch; điều chỉnh R. Phản ứng tái sinh chính là phản ứng nghịch của phản ứng hấp thụ; còn với phản ứng phân huỷ các muối – sản phẩm của phản ứng hấp thụ giữa hydroxit amoni và CO_2, H_2S...

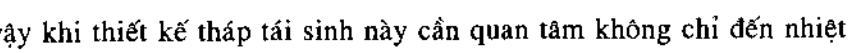
Phản ứng tái sinh tiến hành trong điều kiện ngược với phản ứng hấp thụ. Nhiệt độ tái sinh càng cao càng tốt, giới hạn ở tính ổn định của dung dịch, thường ở dưới 80°C vì ở nhiệt độ này áp suất bão hoà tăng đột biến, với dung dịch axetat thường giữ ở mức 50°C. Áp suất tái sinh cũng vậy thường giữ ở mức đủ để khí tái sinh khắc phục được trở lực trên đường ống thu hồi khí tái sinh, hoặc xả ra không khí.

Trong quá trình tái sinh còn có khả năng diễn ra phản ứng khử, giữa CO vừa nhả với Cu^+ để sinh thành Cu^{2+}; trong công nghiệp quen gọi là phản ứng hoàn nguyên, và cũng gọi ngay bộ phận thiết bị này là thiết bị hoàn nguyên.



$$2Cu(NH_3)_2^+ + CO + H_2O = 2CuO + CO_2\uparrow + 2NH_3 + 2NH_4^- - Q$$

hoặc ở mức trung bình



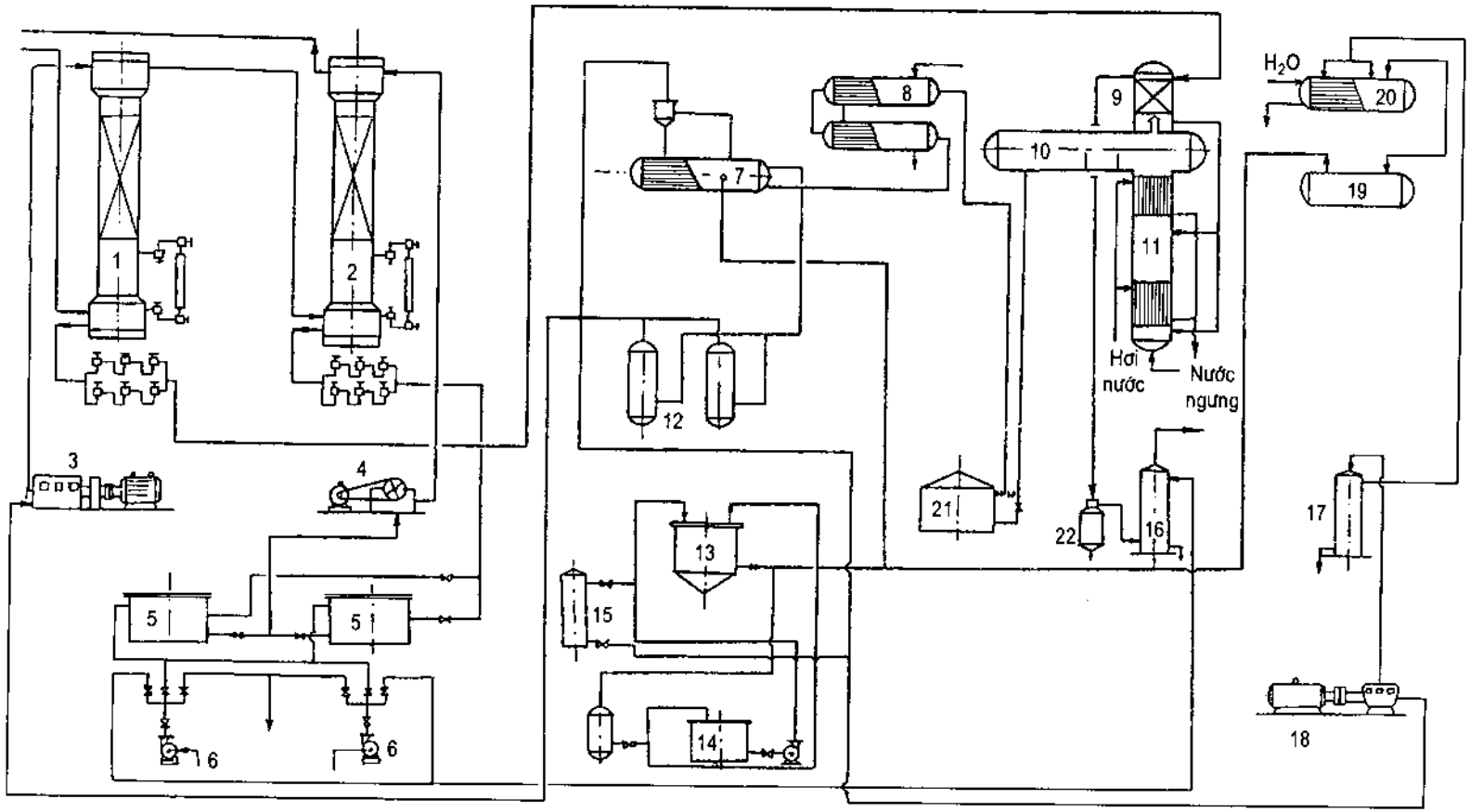
$$2Cu^{2+} + CO + H_2O = 2Cu^0 + CO_2\uparrow + 2H^+$$

Bởi vậy khi thiết kế tháp tái sinh này cần quan tâm không chỉ đến nhiệt độ, áp suất, lượng không khí thổi vào nhằm điều chỉnh R và còn lưu ý đến cả thời gian dừng của khí tái sinh trong tháp.

Hình 7.1 giới thiệu dây chuyền công nghệ, tháp hấp thụ và tái sinh tại dây chuyền đạm Hà Bắc.

II. PHƯƠNG PHÁP KHỬ CO DỰA VÀO PHẢN ỨNG TRÊN XÚC TÁC

Trong công nghiệp đạm, để bảo vệ xúc tác tổng hợp NH_3, cần hạ hàm lượng CO xuống tới mức tối thiểu. Nếu qua các bước khử CO, CO_2, O_2 nói trên, hàm lượng trong khí sản phẩm ở mức $CO + CO_2 + O_2 \geq 50$ ppm, nhất thiết phải qua khử sạch xuống cỡ 10 ppm. Trường hợp này cần sử dụng xúc tác để biến chúng thành CH_4, một chất vô hại đối với xúc tác. Có hai hướng.



Hình 7.1. Dây chuyền công nghệ hấp thụ và tái sinh CO bằng dung dịch phức axetat đồng

1. tháp hấp thụ CO (dung dịch Cu^+); 2. tháp hấp thụ CO_2 (dung dịch NaOH); 3. bơm dung dịch đồng; 4. bơm dung dịch kiềm; 5, 6 cụm bơm, thùng hoà kiềm; 7. thiết bị làm lạnh bằng amoniac; 8. thiết bị làm lạnh bằng nước; 9. tháp hấp thụ NH_3 thải; 10. thùng tái sinh; 11. thiết bị hoàn nguyên/truyền nhiệt; 12. thùng chứa; 13, 14, 15. hệ hoà tan đồng; 16. thùng phân ly; 17, 18, 19, 20. hệ làm lạnh bằng NH_3 (máy băng); 21, 22. thùng chứa, thùng lọc

Hướng thứ nhất, trên xúc tác Co-Ni thực hiện phản ứng:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta H^o_{298} = -206,2 \text{ kJ/mol}$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad = -185,0 \text{ kJ/mol}$$

$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O$$

Một số loại xúc tác thường dùng có những đặc điểm sau:

Loại xúc tác	J101 Trung Quốc	J105 Trung Quốc	C150-1-01 UCI Mỹ	C150-1-03 UCI Mỹ	MCR-2X Đan Mạch	HKM1 Nga
Ni %	≥ 21%	≥ 21%	> 50%	> 50%	24	36% NiO
Chất mang, phụ gia	Al_2O_3 42 – 46%	≥ 22,0 – 30,5 7,6 – 10% R_2O_3	Kishelgur	Al_2O_3	Gốm	
Bề mặt riêng m^2/g	250	100				
Nhiệt độ °C	300 – 500			250 – 700	250 – 700	>1700

Điều kiện làm việc hoàn toàn tương tự như quá trình tổng hợp NH_3. Trong công nghiệp, phương án này thường dùng cho hệ có công suất lớn, cỡ trên 600 tấn NH_3/ngày. Đặt một tháp metan hoá trước tháp tổng hợp NH_3.

Trong các cơ sở nhỏ, năng suất của dây chuyền đơn vị nhỏ ít sử dụng phương án này.

Với loại xúc tác nói trên có thể hạ $(CO + CO_2) \leq 5$ ppm và cũng do tốc độ của phản ứng hydro hoá CO lớn hơn so với phản ứng CO_2, nên trong hỗn hợp này, hàm lượng CO còn khoảng 2 ppm, còn lại 8 ppm là CO_2.

Hướng thứ hai, thực hiện phản ứng oxy hóa:

$$CO + 1/2O_2 = CO_2.$$

Tốc độ phản ứng lớn, CO_2 ít độc hơn tuy nhiên đồng thời cũng làm tổn thất một lượng khá lớn H_2 do phản ứng oxy hóa. Vấn đề là chọn xúc tác, với tính chọn lọc cao của xúc tác – chỉ tăng tốc phản ứng cháy của CO_2 – ví dụ MnO_2, CuO...

Tuy vậy phương án này ít được sử dụng trong công nghiệp.

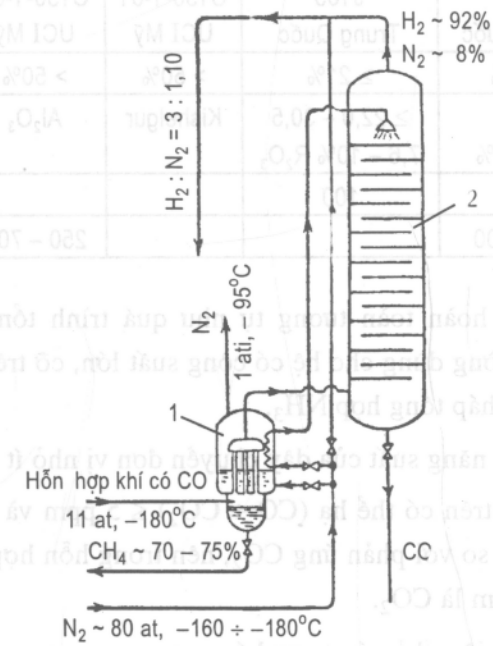
III. PHƯƠNG PHÁP RỬA CO BẰNG NITƠ LỎNG

CO hoà tan trong nitơ lỏng, có thể dùng nitơ lỏng vừa tách CO vừa cung cấp nitơ cho những dòng khí nguyên liệu thuần H_2 cho tổng hợp NH_3.

Phương pháp này dựa trên nguyên lý độ hoà tan của CO trong nitơ lỏng khá lớn. Vì vậy phương pháp này gắn liền với công nghệ làm lạnh sâu – sẽ đề cập đến trong chương VIII. Hình 7.2 là một sơ đồ làm sạch CO trong khí H_2 tách ra từ phân ly khí nóc lò cok. Hỗn hợp khí $CH_4 + H_2$ đi qua làm lạnh trong thiết bị bay hơi nitơ lỏng ở $-180^oC \div -160^oC$ (1) sau đó vào tháp rửa. Nitơ lỏng phun từ đỉnh tháp rửa (2), kiểu đĩa lỗ.

Trong quá trình đi ngược chiều, khí H_2 làm bay hơi N_2 tạo hỗn hợp khí H_2/N_2 với tỷ lệ 92% H_2, 8% N_2, sau đó bổ sung N_2 đạt tỷ lệ H_2/N_2 cần cho tổng hợp NH_3 (3/1), CO sẽ đi cùng nitơ ra khỏi tháp rửa dưới dạng sản phẩm đáy tháp.

Đây là phương án thường dùng cho các hệ chế tạo riêng rẽ H_2 và N_2 (bằng phương pháp làm lạnh sâu) trong chế tạo khí nguyên liệu cho tổng hợp NH_3.



Hình 7.2

1. tháp bay hơi nitơ lỏng; 2. tháp rửa CO

Chương VIII

PHÂN TÁCH HỖN HỢP KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LỎNG

Hoá lỏng một hỗn hợp khí, sau đó dùng phương pháp chưng tách cấu tử để đạt được các cấu tử riêng rẽ; hoặc hóa lỏng theo dạng ngưng tụ từng phần, tương ứng với các phí điểm khác nhau được thể lỏng với các thành phần riêng rẽ là phương pháp được ứng dụng khá rộng rãi hiện nay. Trong công nghiệp ứng dụng rộng rãi hai quá trình:

Quá trình hoá lỏng không khí, sau đó chưng tách được các sản phẩm với thuần độ theo yêu cầu thiết kế: nitơ, oxy, các khí trơ khác như Ar, Ne, Kr, Xe, He... gọi là công nghệ phân ly không khí.

Quá trình ngưng tụ, hóa lỏng từng phần khí than cok lấy hydro gọi là công nghệ phân ly khí than cok, tách hydro (bao gồm phân ly các hỗn hợp cacbua hydro khác). Tất cả các quá trình này đều gắn với quá trình làm lạnh.

Người ta chia quá trình làm lạnh - dựa trên cơ sở nhiệt độ cuối cùng, thành quá trình làm lạnh thường – chỉ quá trình làm lạnh xuống nhiệt độ môi trường (thường lấy nhiệt độ của nước tự nhiên). Quá trình làm lạnh đông – chỉ quá trình làm lạnh xuống khoảng gần -100^oC – thường ở -50^oC, bằng chất tải nhiệt lạnh (phổ biến dùng amoniac – freon...).

Quá trình làm lạnh sâu: chỉ quá trình làm lạnh xuống -100^oC đến -200^oC.

Như vậy quá trình hoá lỏng phân lý không khí, phân ly khí than cok thuộc loại làm lạnh sâu.

I. PHÂN LY KHÔNG KHÍ

1. Thành phần

Không khí là một hỗn hợp nhiều thành phần. Bảng 8.1 cho thấy một số thông số cơ bản.

Bảng 8.1

Thành phần	O_2	N_2	Ar	H_2	Ne	He	Xe	Kr
Hàm lượng, % thể tích	20,93	78,03	0,932	5.10^{-5}	$1,5.10^{-5}$	5.10^{-4}	$0,95.10^{-5}$	
Nhiệt độ tới hạn, °C	–118,8	–147,1	–122,4	–239,9	–228,7	–267,9	16,6	–63,8
Áp suất tới hạn, kg/cm^2	49,7	33,5	48	12,8	26,9	2,26	58,2	54,2
Nhiệt độ sôi, °C	–218,7	–210	–183,33	–262	–248,59	–270,66	–111,9	–157,2

Ngoài các thành phần trên, tùy điều kiện môi trường, địa lý... còn có thể có những thành phần khác với hàm lượng khác nhau. Ví dụ bụi, H_2O, C_2H_2...

2. Nhiệt động học của quá trình làm lạnh sâu

Ở áp suất thường, nhiệt độ hoá lỏng của không khí khô vào khoảng -213^0C. Như vậy muốn hóa lỏng khí rồi chưng phân ly lấy các cấu tử tương ứng, cần dùng công nghệ làm lạnh sâu. Rút nhiệt của hệ không khí nhiều cấu tử, truyền qua môi trường. Rõ ràng là quá trình không thể tự động tiến hành, cần cung cấp công cho hệ.

Quá trình hóa lỏng khí liên quan đến một số khái niệm sau:

2.1. Khí thực và hệ số nén

Thường dùng phương trình trạng thái khí thực xác định mối quan hệ 3 thông số của trạng thái P, V, T.

Thường dùng phương trình van der Walls:

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

Trong công nghiệp thường dùng quan hệ hệ số nén:

$$z = \frac{PV}{RT}$$

Tra hệ số nén từ giá trị của nhiệt độ tỷ đối $\tau = \frac{T}{T_{th}}$, áp suất tỷ đối $\pi = \frac{P}{P_{th}}$. Hình 8.1 cho phép xác định trị số z trong miền áp suất thấp $0 \le \pi \le 1$ và áp suất cao $0 \le \pi \le 10$, $0 < \pi \le 40$. Trong hình vẽ các đường chấm chỉ hàm $\delta = \frac{V}{V_{th}}$ (thể tích tỷ đối)

trong đó T, P,V ở trạng thái làm việc;

T_{th}, P_{th}, V_{th} ở trạng thái tới hạn.

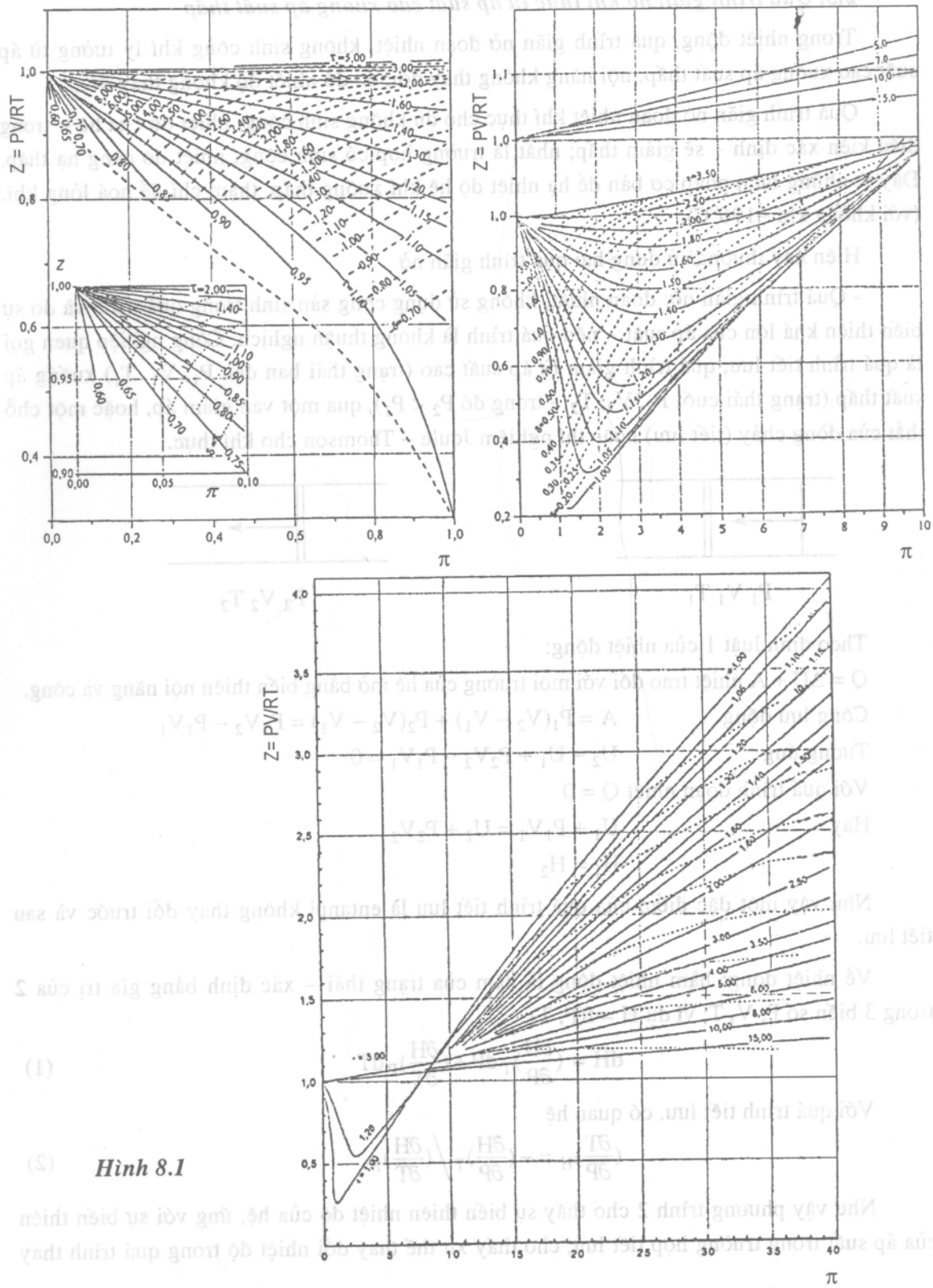
2.2. Đồ thị xác định mối quan hệ giữa các hàm nhiệt động H (entanpi), S (entropi) và hai thông số của trạng thái T, P

Từ các phương trình nhiệt động có thể xây dựng mối quan hệ này trên đồ thị 8.2 đối với không khí.

Trên đồ thị có: trục tung độ - nhiệt độ của hệ, trục hoành - entropi của hệ.

Ngoài ra còn những đường đẳng áp, đường cho các giá trị entanpi của hệ.

Với nitơ, oxy, hydro, CH_4, NH_3 cũng có những đồ thị tương tự. Cho phép xác định giá trị hàm nhiệt động của các khí này ở một trạng thái nhất định, cũng có nghĩa giúp ta xác định các hàm này ở trạng thái đầu và trạng thái cuối của mỗi diễn biến quá trình công nghệ (xem hình 8.3 và hình 8.4).



Hình 8.1

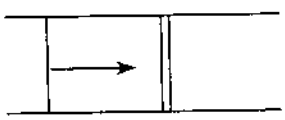
2.3. Quá trình giãn nở khí thực từ áp suất cao xuống áp suất thấp

Trong nhiệt động, quá trình giãn nở đoạn nhiệt, không sinh công khí lý tưởng từ áp suất cao xuống áp suất thấp, nội năng không thay đổi, do đó nhiệt độ không thay đổi.

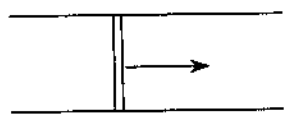
Quá trình giãn nở đoạn nhiệt khí thực cho dù không sinh công, nhiệt độ của hệ – trong điều kiện xác định – sẽ giảm thấp; nhất là trường hợp có sinh công, nhiệt độ càng hạ thấp. Đây là những biện pháp cơ bản để hạ nhiệt độ hệ khí xuống thấp, thậm chí để hoá lỏng khí, (với không khí –196°C).

Hiện nay thường sử dụng hai quá trình giãn nở

- Quá trình giãn nở: đoạn nhiệt, không sử dụng công sản sinh trong quá trình và do sự biến thiên khá lớn của áp suất – nên quá trình là không thuận nghịch. Công nghiệp quen gọi là quá trình tiết lưu, quá trình giảm từ áp suất cao (trạng thái ban đầu P_1, V_1, T_1) xuống áp suất thấp (trạng thái cuối P_2, V_2, T_2 – trong đó $P_2 < P_1$), qua một van giảm áp, hoặc một chỗ thắt của dòng chảy (tiết lưu) hoặc thí nghiệm Joule – Thomson cho khí thực.



$P_1\ V_1\ T_1$



$P_2\ V_2\ T_2$

Theo định luật 1 của nhiệt động:

$Q = \Delta U + A$ nhiệt trao đổi với môi trường của hệ mở bằng biến thiên nội năng và công.

Công lưu động $\quad A = P_1(V_2 - V_1) + P_2(V_2 - V_1) = P_2V_2 - P_1V_1$

Tương ứng $\quad U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = 0$

Với quá trình đoạn nhiệt $Q = 0$

Hay $\quad U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$

$H_1 = H_2$

Như vậy một đặc điểm của quá trình tiết lưu là entanpi không thay đổi trước và sau tiết lưu.

Về nhiệt động: hàm nhiệt động là hàm của trạng thái – xác định bằng gía trị của 2 trong 3 biến số P, V, T; ví dụ H = f(P, T).

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \qquad (1)$$

Với quá trình tiết lưu, có quan hệ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (2)$$

Như vậy phương trình 2 cho thấy sự biến thiên nhiệt độ của hệ, ứng với sự biến thiên của áp suất trong trường hợp tiết lưu, cho thấy xu thế thay đổi nhiệt độ trong quá trình thay

đổi áp suất – công nghiệp gọi là hiệu ứng tiết lưu – ký hiệu $\alpha_H = (\frac{\partial T}{\partial P})_H$

Xuất phát từ quan hệ $$dH = TdS + vdP \quad (3)$$

$$\frac{dH}{dP} = \frac{TdS}{dP} + v \quad (4)$$

hay $$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = T(\frac{dS}{dP})_T + v \quad (5)$$

$$= -T(\frac{\partial v}{\partial T})_P + v \quad (6)$$

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_P = C_P \text{ nhiệt dung đẳng áp} \quad (7)$$

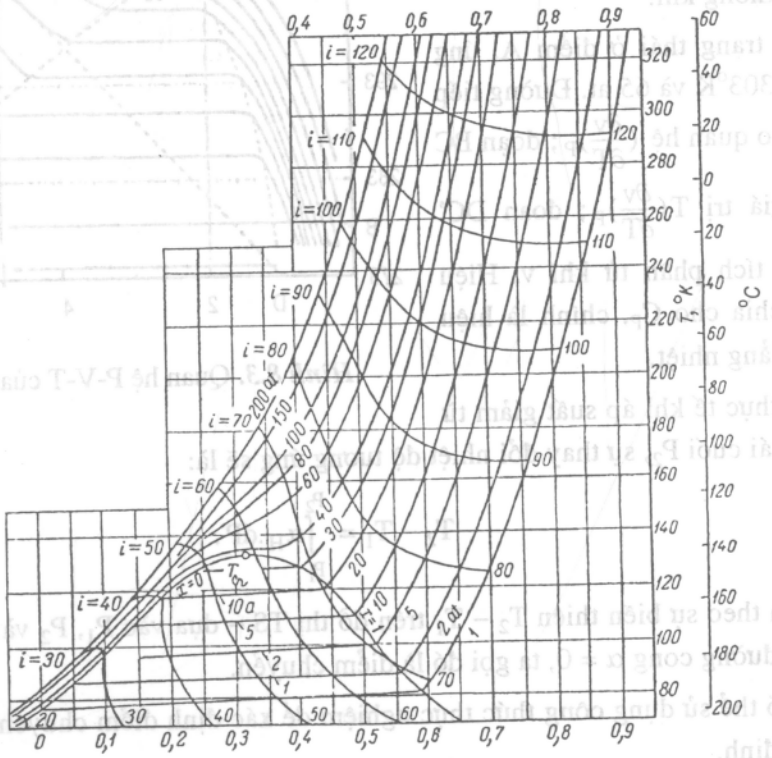
Cuối cùng hiệu ứng tiết lưu (thay 7, 6, vào 2):

$$\alpha_H = \frac{T.(\frac{\partial v}{\partial T})_P - v}{C_P} \quad (8)$$

C_P là một đại lượng luôn > 0

$(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ cũng là một đại lượng > 0

Như vậy hiệu ứng tiết lưu có thể lớn hơn zero (giá trị +) nhỏ hơn zero (giá trị –) hoặc bằng zero (= 0), tuỳ thuộc tương quan giữa thể tích phân tử v và giá trị $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$.



Hình 8.2

Trong công nghiệp yêu cầu khi giảm áp, nhiệt độ của hệ giảm hoặc hiệu ứng tiết lưu mang giá trị (+), đồng biến giữa T và P.

Có trường hợp $\alpha_H = 0$: sau tiết lưu nhiệt độ không đổi và (–) ngược lại.

Nếu xuất phát từ phương trình trạng thái khí thực:

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$$

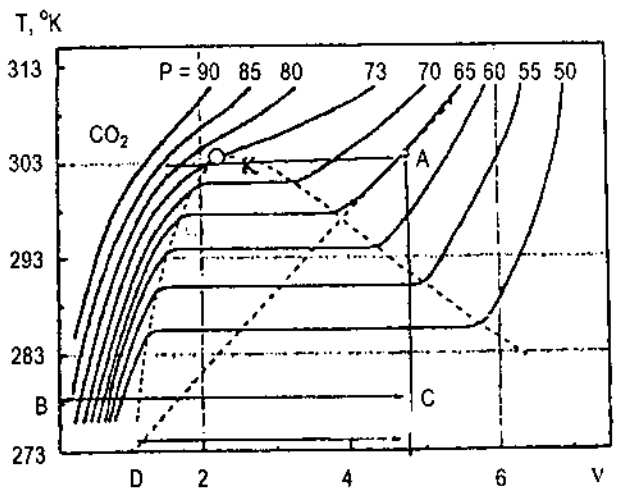
lấy giá trị đạo hàm của v theo T trong điều kiện đẳng áp $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$, thay vào phương trình (8) ta được:

$$\alpha_H = \left\{\frac{2a}{RT} - b - \frac{3ab.P}{R^2T^2}\right\} \Big/ C_P \qquad (9)$$

Phương trình (9) cho phép xác định ảnh hưởng của P và T đối với hiệu ứng tiết lưu của một chất khí xác định (ứng với a, b, C_P xác định) và cũng từ đó xác định điều kiện để hiệu ứng đạt yêu cầu thiết kế. Có thể đưa lên đồ thị. Trên đồ thị có miền $\alpha_H > 0$, $\alpha_H < 0$ giới hạn.

Cũng có thể tính giá trị α_H qua đồ thị quen biết P – V – T của mỗi loại khí. Hình 8.3 cho một ví dụ về quan hệ này đối với không khí.

Ví dụ trạng thái ở điểm A, ứng với nhiệt độ 303°K và 65 at. Đường tiếp tuyến ở A cho quan hệ $(\frac{\partial v}{\partial T})_P$; đoạn BC tương ứng giá trị $T(\frac{\partial v}{\partial T})_P$; đoạn DC' chính là thể tích phân tử khí v. Hiệu giữa chúng chia cho C_P, chính là hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt.



Hình 8.3. Quan hệ P-V-T của không khí

Trong thực tế khi áp suất giảm từ P_1 về trạng thái cuối P_2, sự thay đổi nhiệt độ tương ứng sẽ là:

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_H . dP.$$

hoặc xác định theo sự biến thiên $T_2 - T_1$ trên đồ thị TS – dựa vào P_1, P_2 và các đường đẳng antanpi bằng đường cong $\alpha = 0$, ta gọi đó là điểm chuyển.

Cũng có thể sử dụng công thức thực nghiệm để xác định điểm chuyển ấy, đối với một chất khí nhất định.

Ví dụ công thức $$\alpha_H = (a' + b'P)(\frac{273}{T})^2 \quad (10)$$

Với không khí $a' = 0,268; \quad b' = 0,00086.$

Tuy vậy với không khí, trong miền nhiệt độ, áp suất ghi trên đồ thị T–S, ta có thể thấy trong điều kiện thường gặp trong công nghiệp; dù ở trạng thái khí hoặc ở trạng thái lỏng; không khí qua tiết lưu nhiệt độ đều hạ thấp. Với oxy, nitơ, NH_3, CH_4, CO_2... cũng như vậy.

Trường hợp giãn nở đoạn nhiệt, có sinh công với ngoài, lý tưởng, làm công cực đại là quá trình thuận nghịch. Do đó đặc điểm của quá trình là entropi của hệ không thay đổi – gọi là quá trình nở sinh công hay giãn nở đẳng entropi. Cũng như trên xu thế thay đổi nhiệt độ trong quá trình thay đổi áp suất, trong công nghiệp gọi là hiệu ứng nở sinh công.

$$\alpha_S = (\frac{\partial T}{\partial P})_S \quad (11)$$

tương tự như trên. Hàm trạng thái S = f(T.P)

kết hợp $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial v}{\partial T})_P$ ta có thể rút ra:

$$\alpha_S = \frac{T.(\frac{\partial v}{\partial T})_P}{C_P} \quad (12)$$

hoặc như trên: $$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_S.dP$$

Từ đó rút ra nhận xét:

Hiệu ứng nở sinh công luôn luôn dương – nghĩa là quá trình giảm áp luôn dẫn tới hiệu quả là nhiệt độ của hệ hạ thấp.

Thực ra do làm công với môi trường, nội năng giảm thấp tất dẫn tới nhiệt độ hạ thấp.

Trường hợp nở tiết lưu, tuỳ hệ, các phân tử nằm trong vùng lực hút hoặc lực đẩy có tác dụng chủ yếu, sự giãn nở dẫn tới tăng hoặc giảm nội năng – qua đó tăng hoặc giảm nhiệt độ.

Thứ nữa: so sánh giữa công thức (12), (8) có thể thấy:

$$\alpha_S = \alpha_H + \frac{v}{C_P}.$$

Hiệu ứng nở sinh công luôn lớn hơn hiệu ứng tiết lưu một giá trị (+) bằng v/C_P; đó chính là phần tiêu hao nội năng để sinh công. Có thể kiểm chứng qua đồ thị T–S. Để thực hiện quá trình nở sinh công, trong công nghiệp dùng máy sinh công. Thực chất là một loại "máy nổ" kiểu pittông hoặc tuôcbin. Sử dụng công giãn nở vào mục đích thu hồi năng lượng.

Như vậy dùng van tiết lưu, cấu tạo đơn giản song hiệu ứng kém, không thu hồi được năng lượng giãn nở. Dùng máy sinh công hoàn toàn ngược lại. Vì vậy sử dụng cả hai, hoặc

một phương án nào là tuỳ thuộc giá trị kinh tế của phương án. Với những dây chuyền thuộc quy mô nhỏ, cỡ dưới $100m^3$ oxy/ giờ, đôi khi sử dụng máy sinh công như một thiết bị tăng hiệu quả lạnh sâu trong những trường hợp cần bù tổn thất nhiệt – như quá trình mở máy, những ngày nóng bức. Trường hợp này máy sinh công chỉ hoạt động khi cần thiết.

2.4. Vấn đề công trong quá trình hóa lỏng khí

Nhiệt độ sôi của N_2 và O_2 không khác xa nhau lắm, vì vậy để được sản phẩm có thuần độ cao, phải qua nguyên công: chưng luyện; trước đó phải hóa lỏng không khí. Trước hết xét công tiêu hao trong quá trình hoá lỏng khí.

Nếu gọi A: công tiêu hao trong quá trình hoá lỏng, (theo thói quen công (–), chỉ hệ tiếp nhận công từ bên ngoài và ngược lại;

$\Delta H_{hệ}$, $\Delta S_{hệ}$ sự thay đổi antanpi, entropi của hệ trong quá trình hoá lỏng.

$\Delta S_{môi\ trường}$ - sự thay đổi entropi của môi trường.

ΔS tổng = $\Delta S_{hệ} + \Delta S_{môi\ trường}$, bằng tổng biến thái entropi.

Quá trình thuận nghịch ΔS tổng = 0, không thuận nghịch > 0.

$$-A_{min} = \Delta H_{hệ} - T\Delta S_{hệ} \qquad (14)$$

Công thực tế $\quad -A_{tt} = -A_{min} + T\Delta S_{tổng}$

với 1 kg không khí: trạng thái ban đầu (1) tương ứng H_1, S_1, T

1 kg không khí lỏng ở 1 at, trạng thái (0) tương ứng H_0, S_0

Công tối thiểu $\quad -A_{min} = (H_0 - H_1) - T(S_0 - S_1) \qquad (15)$

Xét công tiêu hao cho quá trình phân ly không khí:

Biến động về lượng trong quá trình phân ly có thể biểu diễn theo:

Hỗn hợp ban đầu ở T và P

Cấu tử	Nồng độ	Số kmol
A	y_A	n_A
B	y_B	n_B
:	:	:
K	y_K	n_K
Tổng	1	1

Phân ly

Hệ I cấu tử	Nhiệt độ T, nồng độ	áp suất P kmol
A	$y_{A'}$	$n_{A'}$
B	$y_{B'}$	$n_{B'}$
K	$y_{K'}$	$n_{K'}$
	1	n'

Phân ly

Hệ II cấu tử	nồng độ	kmol
A	$y_{A''}$	$n_{A''}$
B	$y_{B''}$	$n_{B''}$
	1	n''

Theo nhiệt động:

$$-A_{min} = -RT\sum_{A}^{i}\left[n_i' \ln\frac{y_i}{y_i'} + n_i'' \ln\frac{y_i}{y_i''}\right]$$

Với không khí, có thể thấy nếu phân thành hai cấu tử N_2, O_2 nguyên chất, từ không khí ở trạng thái 1 at, T = 290°K, $y_{N_2} = 0{,}791$, $y_{O_2} = 0{,}209$ có thể tính $-A_{min} = 1234{,}87$ kJ/kg không khí hay 0,0149 kWh/Nm^3 không khí.

Nếu tính theo công hóa lỏng (công thức 15 hình 8.4):

$$-A_{min} = 0{,}19 \text{ kWh/kg không khí}$$

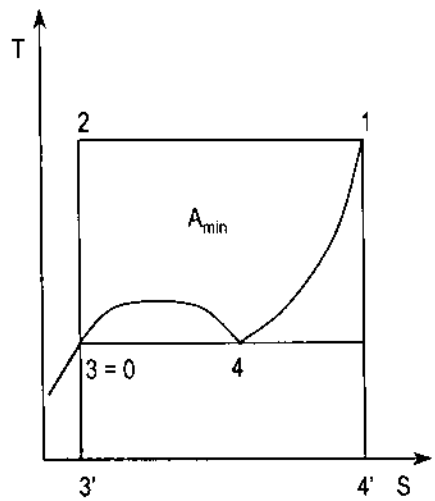
Thực ra công hóa lỏng lớn hơn nhiều, vì sản phẩm lỏng, nhiệt độ thấp biến thiên entropi rất lớn.

Thực tế lại càng lớn do không khí thực hiện quá trình thuận nghịch. Có thể miêu tả quá trình hóa lỏng lý tưởng trên chu trình hóa lỏng lý tưởng (hình 8.4).

Nén khí đẳng nhiệt từ 1 at lên áp suất 2, giãn nở thuận nghịch đến hóa lỏng hoàn toàn, (trạng thái 0 ứng với điểm 3).

Thể lỏng thu nhiệt, tăng nhiệt, đẳng áp về trạng thái ban đầu.

Theo cách tính công tối thiểu trên, diện tích 1-2-3-4 chính là công tối thiểu. Vì 1-2-3'-4' = TΔS; 1-4-3-3'-4' = ΔH.



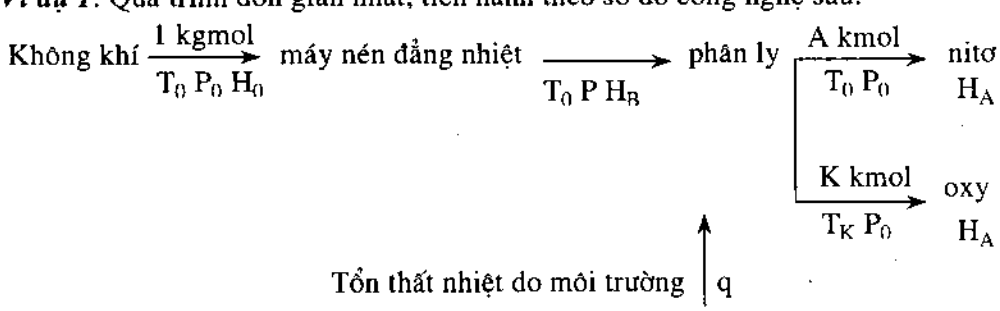
Hình 8.4

Công tối thiểu vẫn là công của chu trình lý tưởng – chỉ lấy làm chuẩn để so sánh các chu trình thực về gía trị năng lượng tiêu hao. Thực tế không thể thực hiện được không chỉ vì các bước đều là thuận nghịch mà còn vì áp suất ở trạng thái 2 quá lớn – không thực hiện được trong công nghiệp.

2.5. Vấn đề tính toán năng lượng trong quá trình phân ly không khí

Ví dụ lấy 1 kgmol không khí làm chuẩn, trạng thái ban đầu T_0, P_0 (thường là nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển 1 at, ứng với trạng thái ấy H_0.

Ví dụ 1: Quá trình đơn giản nhất, tiến hành theo sơ đồ công nghệ sau:



Phương trình cân bằng nhiệt:

$$H_B + q = AH_A + K\,H_K \qquad (17\text{-a})$$

và

$$A + K = 1 \qquad (17\text{-b})$$

gần đúng

$$H_0 = AH_0 + KH_0 \qquad (17\text{-c})$$

Trừ (17-c) cho (17-a) ta có:

$$(H_0 - H_B) = A(H_0 - H_A) + K(H_0 - H_K) + q \qquad (17)$$

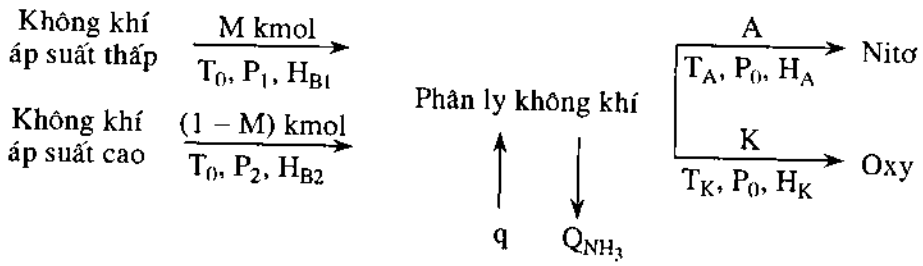
$H_0 - H_B$ - sự biến thiên enthanpi.

Trong quá trình nén khí từ P_0 đến P trong điều kiện đẳng nhiệt, suy rộng có thể gọi là hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt ΔH_{T_0}, có thể viết phương trình dưới dạng:

$$\Delta H_{T_0} = \Delta H_A + K\Delta H_K + q \qquad (18)$$

Ý nghĩa vật lý của công thức này là: nguồn gốc của lượng lạnh trong chu trình phân ly không khí là do nén khí đẳng nhiệt - đặc trưng bằng hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt. Lượng lạnh này bù vào các tổn thất nhiệt trong chu trình bao gồm: tổn thất lượng lạnh (gọi tắt là tổn thất nhiệt) do lượng nhiệt từ môi trường đưa vào chu trình; tổn thất lượng lạnh do chênh lệch nhiệt độ đầu ra của A, K so với môi trường – hay còn gọi là truyền nhiệt không hoàn toàn.

Ví dụ 2: nếu dòng khí vào có hai hệ: M kmol khí ở dạng áp suất thấp (T_0, P_1 H_{B1}) và (1 – M kmol) ở dạng áp suất cao (T_0, P_2 tương ứng H_{B2}) theo sơ đồ, cộng thêm lượng lạnh do máy lạnh (còn gọi là máy băng) với tác nhân làm lạnh là NH_3 lấy đi: Q_{NH_3}

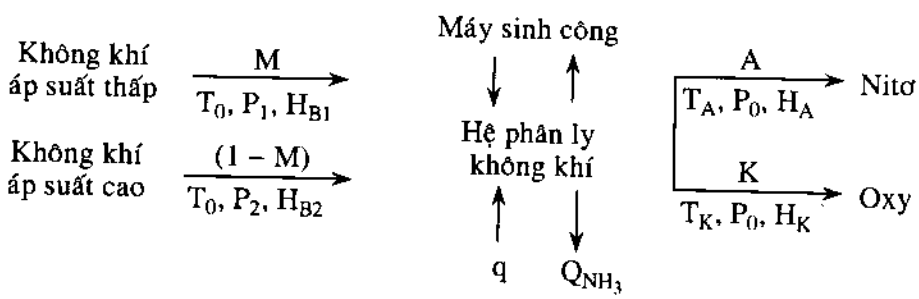


Tương tự như ở ví dụ 1, ở đây có thể viết phương trình tổng quát như sau:

$$M.\,\Delta H_{T_0\,(P1)} + (1 - M)\ \Delta H_{T_0\,(P2)} + Q_{NH_3} = A\Delta H_A + K\Delta H_K + q \qquad (19)$$

Nguồn gốc lượng lạnh để bù tổn thất bao gồm 3 phần: hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt của hệ thấp áp, hệ cao áp, và từ máy băng.

Ví dụ 3: Trường hợp bổ sung vào dây chuyền một máy sinh công.



Lượng khí đi qua máy sinh công D kmol. Quá trình giãn nở sinh công gây nên sự biến thiên enthanpi ΔH_S (tính theo quá trình đẳng entropi – lý tưởng); hiệu suất máy sinh công η_S; quá trình đoạn nhiệt.

Như vậy công thu được từ máy sinh công – hay hiệu ứng nhiệt lạnh bù cho chu trình:

$$A_D = D.\eta_S.\ \Delta H_S \qquad (20)$$

Cũng như trên, phương trình cân bằng năng lượng toàn chu trình:

$$M.\ \Delta H_{T_0\,(P1)} + (1 - M)\ \Delta H_{T_0\,(P2)} + Q_{NH_3} + D.\eta_S.\ \Delta H_S = A\Delta H_A + K\Delta H_K + q \qquad (21)$$

nghĩa là nguồn gốc lượng lạnh để bù tổn thất, bao gồm ngoài 3 phần ở ví dụ 2, thêm lượng lạnh sản sinh từ máy sinh công.

Những phương trình trong các ví dụ trên là phương trình cân bằng năng lượng. Làm cơ sở để tính toán năng lượng, nhất là để tính những điều kiện công nghệ, ví dụ áp suất, nhiệt độ, lượng lạnh bổ sung, điều kiện làm việc của máy sinh công.

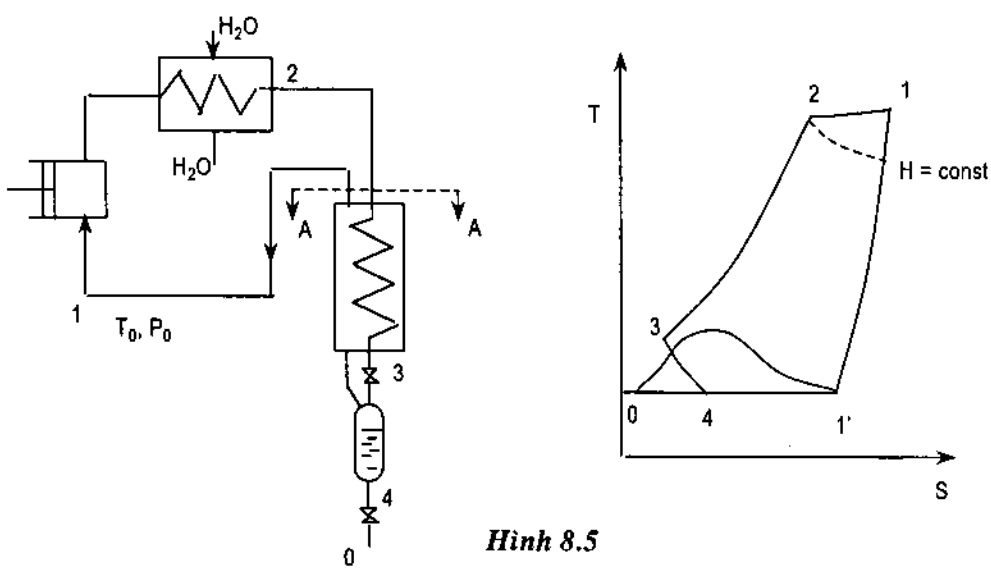
Với các dây chuyền phức tạp cũng dựa trên nguyên tắc trên để lập các phương trình loại này.

3. Những chu trình làm lạnh sâu

Hiện nay có những chu trình chỉ dựa vào hiệu ứng tiết lưu; cũng có những chu trình có thêm hiệu ứng nở sinh công.

3.1. Chu trình Linde đơn giản (xem hình 8.5)

Điểm 1: không khí ở nhiệt độ và áp suất môi trường (1 at) qua máy nén nén đẳng nhiệt đến trạng thái 2, kết hợp phân đoạn nén và làm lạnh bằng nước, P_2 T_0; tiếp tục làm lạnh đến trạng thái 3, tiến hành tiết lưu về trạng thái 4 ở áp suất P_0; ở đây qua tiết lưu, nhiệt độ không khí giảm hóa lỏng. Phần thể lỏng thu được ở trạng thái 0; phần khí quay trở về làm lạnh khí cao áp đến nhiệt độ ban đầu T_0.



Hình 8.5

Diễn biến quá trình thể hiện trên đồ thị T–S; đường 3-4 thể hiện quá trình tiết lưu: $H_3 = H_4$. Nếu như lấy 1 kg không khí qua máy nén làm chuẩn, lượng thể lỏng thu được là x kg. Như vậy có thể dựa trên quy tắc đòn bẩy xác định tỷ lệ này trên đoạn 0-1'.

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\overline{4'1'}}{\overline{04}}$$

Lập phương trình cân bằng nhiệt cho miền giới hạn bởi đường chấm (A-A) trong trường hợp chưa tính tới nhiệt tổn thất, truyền từ môi trường vào chu trình, có thể rút ra lượng thể lỏng thu được x.

$$H_2 = xH_0 = (1 - x)\,H_1$$

$$x = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_0}$$

Trường hợp có nhiệt tổn thất, nhiệt đưa vào hệ tính bằng q (ứng với một kg không khí):

$$x = \frac{(H_1 - H_2) - q}{H_1 - H_0}$$

Công nén khí: $A = \frac{RT}{\eta}\ln\frac{P_2}{P_1}$ trong đó η: hiệu suất máy nén.

Công tiêu hao cho một đơn vị khối lượng thể lỏng thu được: $L = \frac{A}{x}$.

Chu trình Linde là một chu trình mang tính nguyên tắc để xây dựng dây chuyền công nghệ. Đây là chu trình đơn giản nhất.

3.2. Chu trình Linde, có thiết bị làm lạnh bằng NH_3 (máy băng)

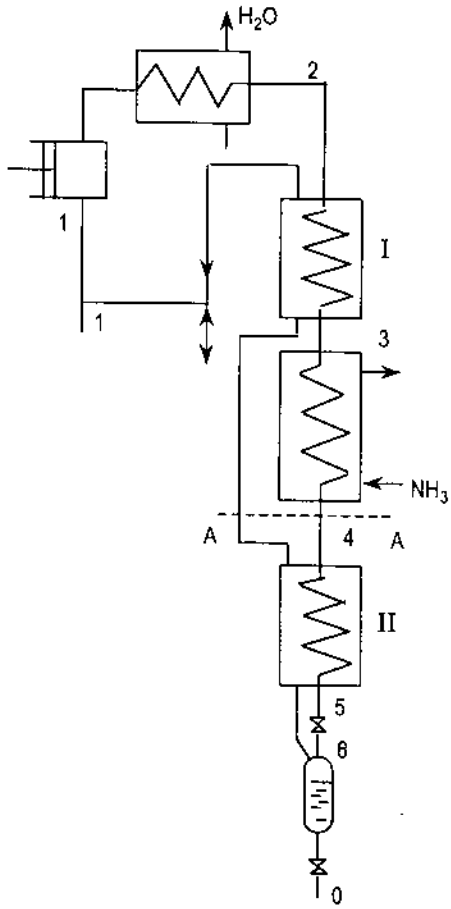
Đây là một chu trình cải tiến chu trình Linde. Xuất phát từ tính toán trên: Lượng lỏng thu được tỷ lệ thuận với hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt ΔH_{T_0} đưa máy lạnh vào hạ nhiệt độ xuống, tương ứng sẽ tăng ΔH_T (xem hình 8.6).

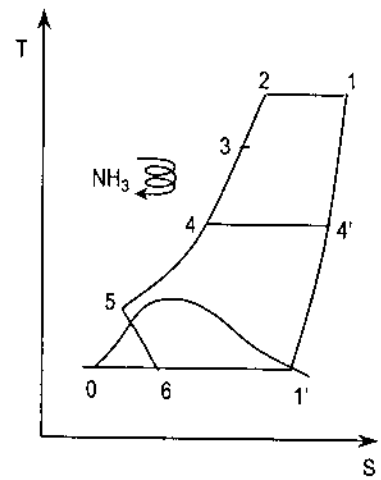
Không khí ở trạng thái 1 (T_0, P_1), qua nén đẳng nhiệt tới trạng thái 2 (T_0, P_2); qua thiết bị làm lạnh (I) xuống trạng thái 3 (T_3, P_2); qua thiết bị làm lạnh bằng NH_3 xuống trạng thái 4 (T_4, P_2) tiếp tục qua thiết bị làm lạnh II, làm lạnh xuống trạng thái 5, tiết lưu về trạng thái 6, được thể lỏng dùng làm chất tải nhiệt lạnh trong thiết bị truyền nhiệt II và I về trạng thái ban đầu.

Lập phương trình cân bằng nhiệt qua miền đường chấm A – A, trường hợp bỏ qua nhiệt tổn thất, tương ứng:

$$x_0 = \frac{H_4 - H_{4'}}{H_{4'} - H_0}$$

Như vậy rõ ràng, hiệu ứng tiết lưu đẳng nhiệt tăng, mẫu số giảm. lượng thể lỏng sẽ tăng lên; đương nhiên công nén sẽ tăng lên một lượng tương ứng với công cung cấp cho máy băng. Tuy vậy máy băng là một chu trình hiệu suất tương đối cao, do vậy năng lượng tiêu hao cho một đơn vị khối lượng thể lỏng giảm thấp.





Hình 8.6

3.3. Chu tình Linde tuần hoàn hai áp lực (xem hình 8.7)

Không khí ở trạng thái (1) T_0, P_0, nén đẳng nhiệt qua trạng thái (2) T_0, P_1 với khối lượng M kg; qua làm lạnh đến hóa lỏng hoàn toàn, đến trạng thái 3; một phần với khối lượng (1 – M) đưa vào nén tiếp lên áp suất cao trạng thái 2' (T_o, P_2), làm lạnh đến 3' tiết lưu về (P_2). Tiết lưu lần 2 về 4; được thể lỏng trạng thái 0 (P_o). Khí sản sinh sau tiết lưu làm chất tải nhiệt lạnh, trở về trạng thái T_0, P_1 và P_2.

Lập phương trình cân bằng nhiệt qua giai đoạn ra khỏi hai máy nén (mặt AA') trong trường hợp bỏ qua q ta được:

$$x = \frac{(H_3 - H_1) - M(H_3 - H_2)}{(H_1 - H_o)}$$

Công tiêu hao cho nén khí:

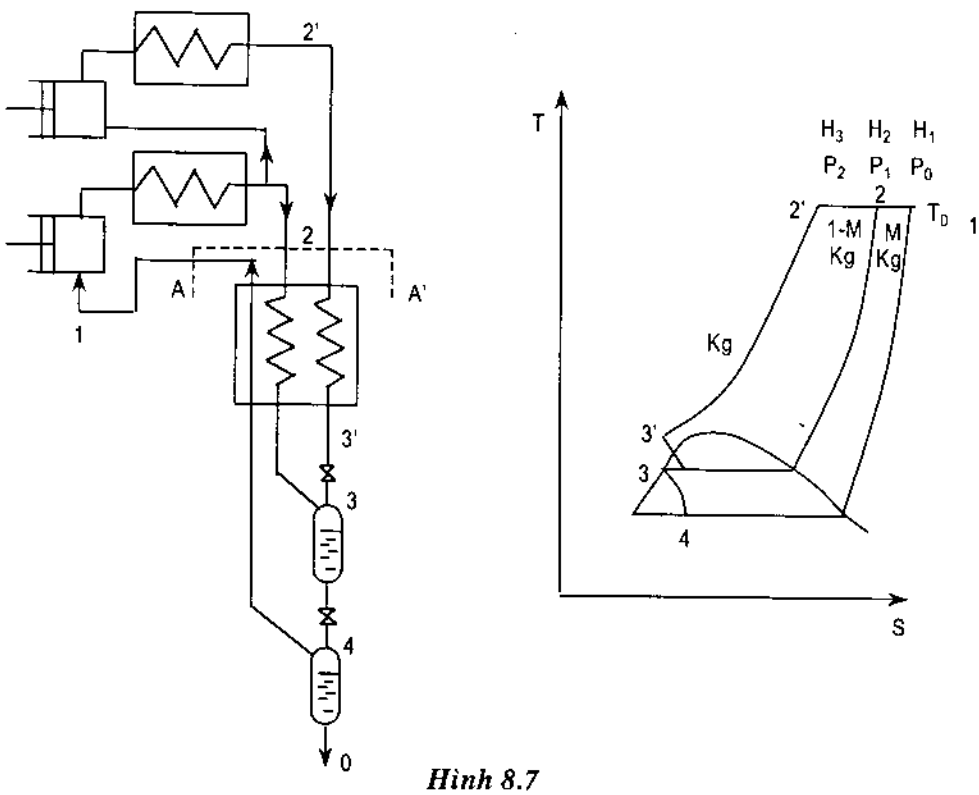
$$A = \frac{RT}{\eta_1}.\ln\frac{P_1}{P_o}.M + \frac{RT}{\eta_2}\ln\frac{P_2}{P_1}(1 - M)$$

Theo chu trình này, lượng lỏng thu được có bị giảm, song công tiêu hao giảm nhiều,

tiết kiệm khá nhiều năng lượng. Vì vậy phương án này được coi như cải tiến thứ nhất trên chu trình Linde đơn giản.

Cũng lập luận và tính toán so sánh như đối với chu trình Linde có thiết bị làm lạnh bằng NH_3; nếu giữa thiết bị truyền nhiệt nói trên, tách làm hai, đặt một thiết bị làm lạnh bằng một máy băng cho khí áp suất cao (P_2); một cho khí áp suất thấp (P_1), kết quả là công tiêu hao cho một đơn vị khối lượng không khí lỏng giảm đáng kể. Phương án này coi như cải tiến thứ hai trên chu trình Linde đơn giản.

Khi đó ta có chu trình tuần hoàn hai áp lực, có NH_3 làm lạnh.



Hình 8.7

3.5. Chu trình song song sử dụng hai hiệu ứng – tiết lưu và nở sinh công Claude

Không khí ở trạng thái 1 (T_0, P_0), qua nén đẳng nhiệt đến trạng thái 2 (P_1) (T_0), tiếp tục làm lạnh đến trạng thái 3, một phần D kg qua máy sinh công, giãn nở về 4 ứng với (P_0), tạo khí lạnh làm chất tải nhiệt lạnh bổ sung; (1 – D) kg tiếp tục làm lạnh xuống 5, tiết lưu, thể lỏng ở trạng thái 0; khí quay về truyền nhiệt trong 3 thiết bị làm lạnh về trạng thái đầu.

Có thể lập phương trình cân bằng nhiệt lượng qua mặt AA và BB để xác định lượng thể lỏng thu được; công tiêu hao bao gồm công nén khí trừ đi công thu được qua máy sinh công; và qua đó tính công tiêu hao cho đơn vị thể lỏng.

Ở đây có một điều lưu ý là xác định trạng thái vào và ra khỏi máy sinh công. Khi

trạng thái vào đã được xác định: điểm 3 ứng với áp suất P_2, nhiệt độ T_3 và tương ứng entanpi H_3.

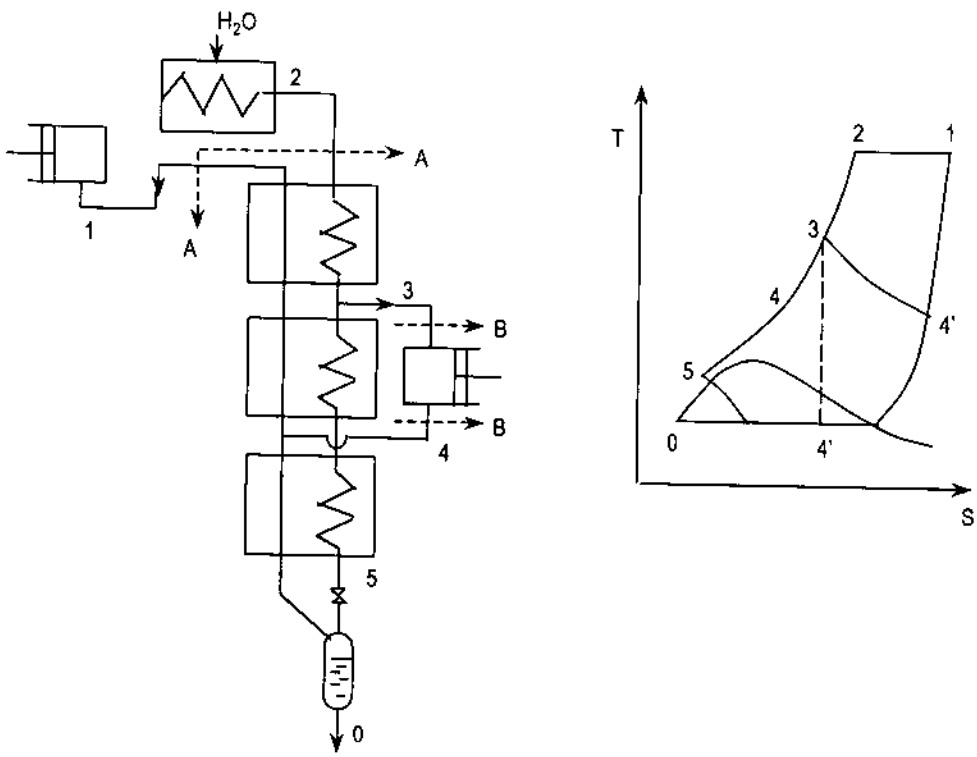
Sinh công theo phương thức lý tưởng (thuận nghịch, đẳng entropi) năng lượng thu được bằng hiệu entropi trạng thái vào và ra của máy:

$$\Delta H_S = H_3 - H_{4''}$$

Thực tế chỉ thu được $\Delta H_{St} = H_3 - H_{4'}$

Như vậy hiệu suất máy sinh công tính bằng:

$$\eta = \frac{H_3 - H_{4'}}{H_3 - H_{4''}}$$



Hình 8.8

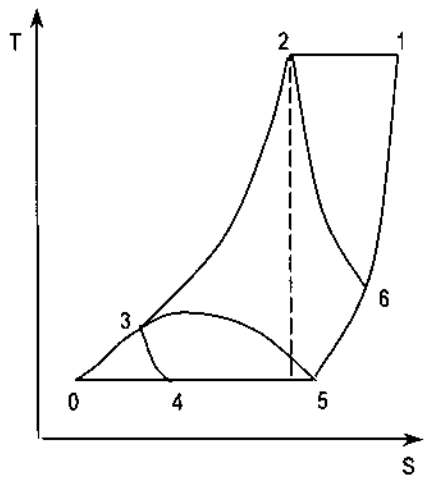
Trang bị một máy sinh công – với một hiệu suất xác định sẽ xác định được các hàm trạng thái, phục vụ cho việc thiết kế dây chuyền công nghệ. Trong công nghiệp, với hệ tuần hoàn hai áp lực cũng có thể tách một phần khí cao áp (D) đưa qua máy sinh công.

Cùng loại với chu trình Claude, có chu trình Claude nhiệt độ cao (chu trình 8.11), về cơ bản chu trình này như chu trình Claude, riêng thay đổi điều kiện khí vào máy sinh công – chu trình Geyland.

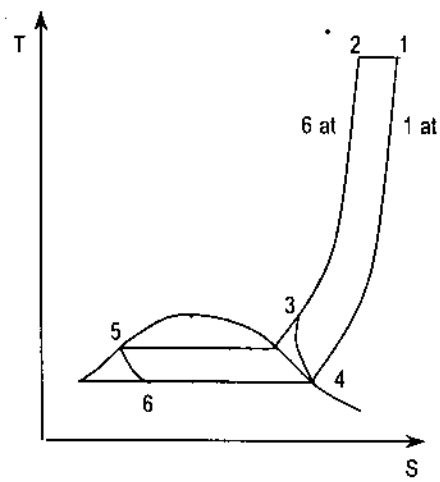
Trong Geyland, khí qua máy nén đẳng nhiệt, tách một phần D (kg/kg không khí) đưa thẳng vào máy sinh công, nhằm giảm khó khăn do máy sinh công làm việc ở nhiệt độ quá thấp gây nên – nhất là hiện tượng hoá lỏng ngay trong máy sinh công kiểu pittông.

Một dây chuyền khác làm việc ở áp suất tương đối thấp (khoảng 6 at) là dây chuyền theo chu trình 8.10, chu trình làm lạnh Kapitsa, ở đây nhiệt độ đưa vào máy sinh công kiểu tuôcbin cực thấp – tới mức hóa lỏng ngay trong máy sinh công. Chu trình này được áp dụng rộng rãi ở Liên Xô trước đây.

Hình (8.9), (8.10) cho thấy diễn biến của hai chu trình này trên đồ thị T–S.



Hình 8.9. Chu trình Geyland



Hình 8.10. Chu trình Kapitsa

4. Vấn đề chưng phân ly không khí

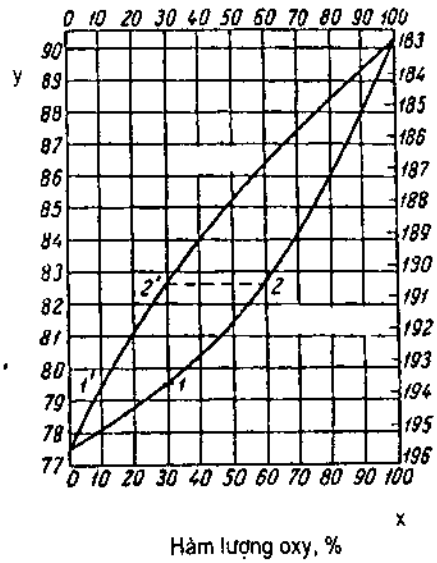
Sau khi hóa lỏng hoàn toàn, không khí lỏng là một hệ nhiều cấu tử. Trường hợp chỉ lấy oxy và nitơ làm sản phẩm, xử lý như một thể lỏng có 2 cấu tử nitơ và oxy.

Hình 8.11 cho thấy quan hệ giữa nhiệt độ sôi, thành phần không khí lỏng và thành phần pha hơi cân bằng với pha lỏng ở 760 mmHg.

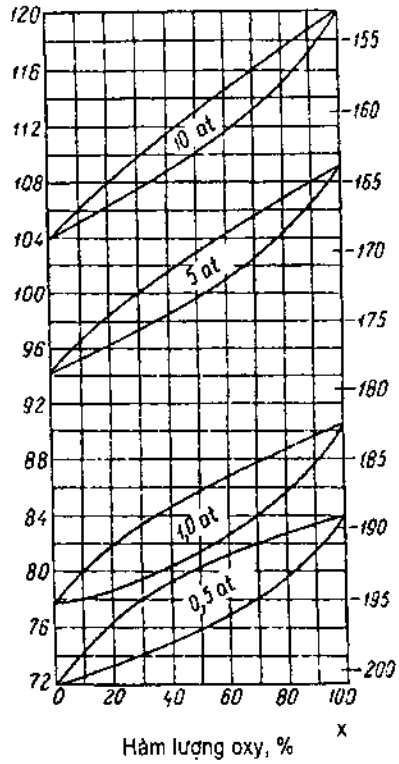
Hình 8.12 cho thấy mối quan hệ ấy ở nhiệt độ khác nhau, áp suất khác nhau.

Cũng như thiết bị chưng luyện nói chung, trong công nghệ phân ly không khí dùng tháp chưng đơn, tháp kép.

Hình 8.13 cho thấy cấu tạo của tháp chưng đơn trong dây chuyền Linde cũng như các tháp chưng đơn nói chung. Nhưng nhược điểm lớn nhất của loại tháp này là: chỉ nhận được oxy có thuần độ cao, không thể chế tạo nitơ có thuần độ cao. Mặt khác một lượng khá lớn oxy đi theo nitơ, gây tổn thất oxy, thậm chí mất tới 35% oxy trong không khí. Vì vậy chỉ dùng cho các cơ sở sản xuất nhỏ, dùng oxy làm chất làm giầu oxy trong không khí cho những loại lò cần khí thổi gió là không khí giàu oxy.



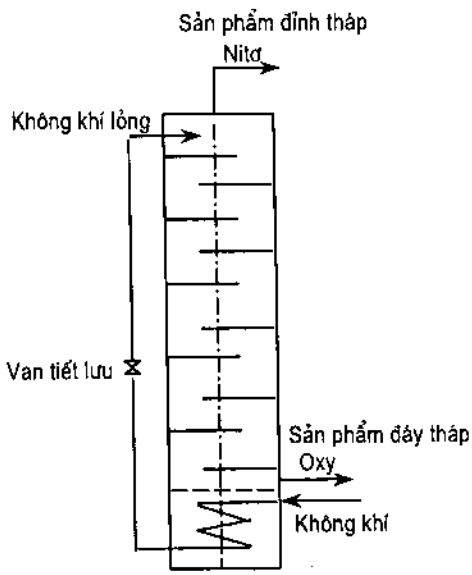
Hình 8.11



Hình 8.12

Hình 8.14 giới thiệu một loại tháp chưng được dùng rộng rãi trong hầu hết các dây chuyên phân ly không khí – tháp kép. Bao gồm hai tháp chưng: chưng sơ bộ ở áp suất cao (6,8 at) sau đó chưng một lần tiếp ở áp suất thấp (1,5 at) tháp dưới gồm bộ phận tinh luyện – tương tự tháp đơn. Tháp trên bao gồm đủ phần chưng luyện và tinh luyện.

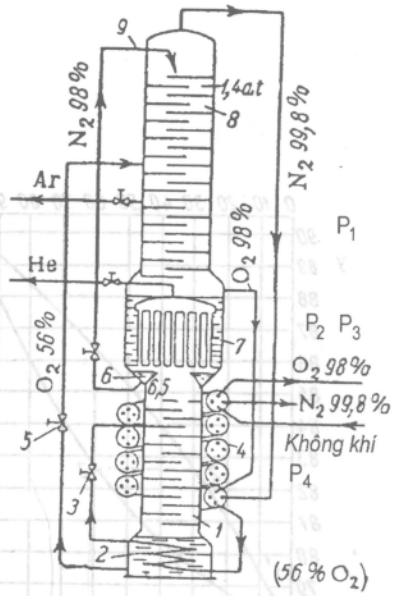
Không khí áp suất cao (cao áp) qua làm lạnh bằng oxy và nitơ sản phẩm (4), qua làm lạnh tiếp bằng cách cung cấp nhiệt cho đáy tháp chưng dưới (2) – qua van tiết lưu (3), đổ vào tháp chưng (1). Ở đây tiến hành chưng luyện; sản phẩm không khí lỏng với hàm lượng khoảng 40% đến 60% oxy ở đáy tháp, qua van tiết lưu (5) đưa lên tháp chưng trên (8).



Hình 8.13

Sản phẩm đỉnh tháp là nitơ lỏng thu về máng 6 qua van tiết lưu làm dung dịch hồi lưu đỉnh tháp trên. Nitơ sản phẩm ra khỏi đỉnh tháp đưa về thu hồi lượng lạnh trong thiết bị (4); sản phẩm đáy tháp oxy lỏng lấy ra cũng qua thu hồi năng lượng lạnh trong thiết bị (4)

Thiết bị (7) là thiết bị ngưng tụ bay hơi. Nitơ ngưng tụ ở đỉnh tháp dưới, đóng vai trò của thiết bị gia nhiệt đáy tháp trên. Oxy bay hơi ở đáy tháp trên, đóng vai trò của một thiết bị làm lạnh đỉnh tháp dưới, như những tháp chưng luyện nói chung. Khí trơ chủ yếu He tách ra ở đỉnh tháp dưới và Ar tách ra ở giữa tháp trên (trong trường hợp có thu hồi khí này).



Hình 8.14

1. tháp chưng áp suất 6,8 at; 2. bộ phận gia nhiệt đáy tháp; 3. van tiết lưu cao áp; 4. thiết bị truyền nhiệt giữa không khí cao áp và oxy nitơ sản phẩm; 5. van tiết lưu thấp áp; 6. máng chứa nitơ lỏng; 7. thiết bị bốc hơi - ngưng tụ; 8. tháp chưng áp suất 1,3 ÷ 1,5 at; 9. nitơ hồi lưu

Trong quá trình tính toán điều kiện công nghệ cần lưu ý:

Nồng độ sản phẩm N_2, O_2 theo yêu cầu của sản xuất. Áp suất đỉnh tháp trên (P_1) thường chọn càng thấp càng tốt song đảm bảo dòng khí khắc phục được trở lực của các thiết bị từ tháp về két chứa khí.

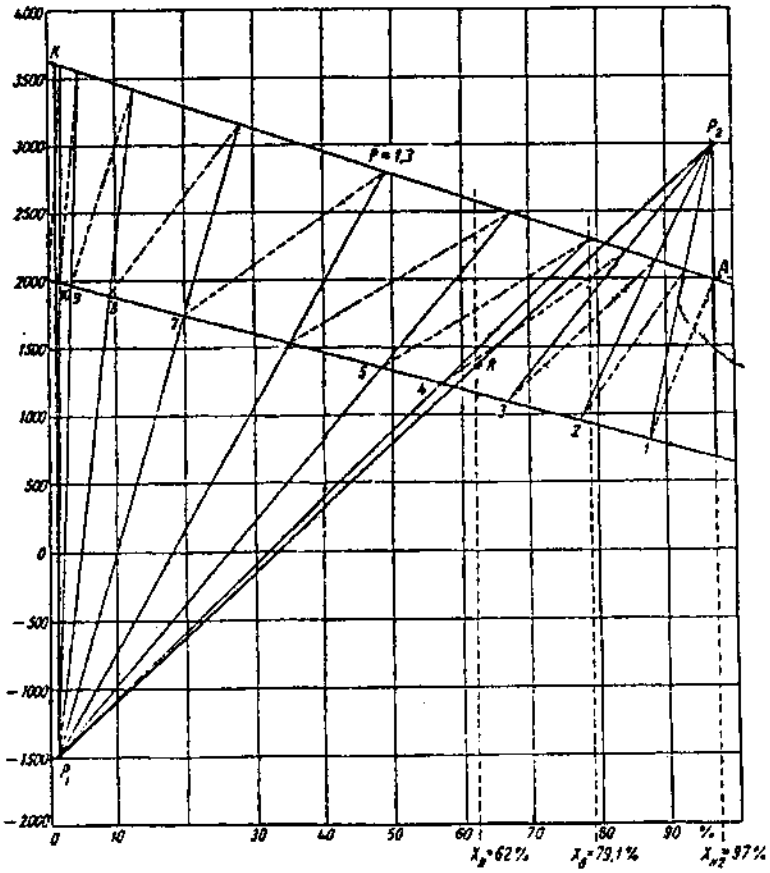
Áp suất đáy tháp trên P_2 bằng $P_1 + \Delta P_1$ trong đó ΔP_1 - trở lực tháp trên với thành phần xác định, áp suất xác định; có thể xác định nhiệt độ của tháp ở các điểm tương ứng, qua nhiệt độ sôi của thể lỏng ở thành phần đó.

Nhiệt độ sôi đỉnh tháp dưới - đảm bảo quá trình truyền nhiệt từ nitơ đến oxy với chênh lệch ΔT (động lực truyền nhiệt) khoảng 3°.

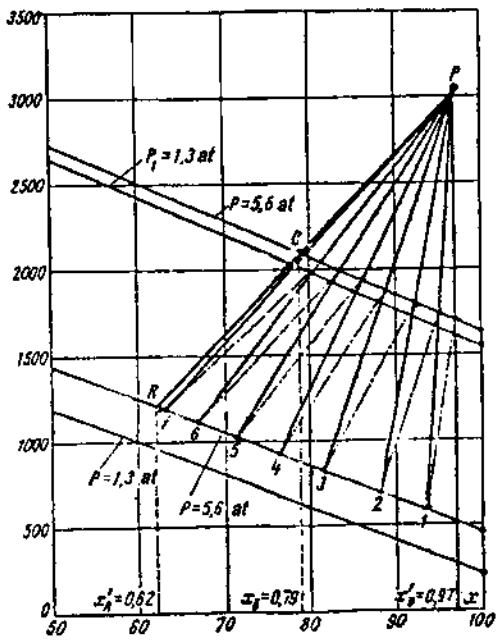
Từ đó và thành phần nitơ đảm bảo theo yêu cầu hồi lưu đỉnh tháp trên; chọn được áp suất đỉnh tháp dưới P_3 và áp suất tháp dưới P_4. Chính vì vậy thông thường tháp trên, tháp dưới làm việc ở điều kiện đã nêu trên.

Ở đây sự biến động entanpi của các đĩa khá lớn, do vậy để tính toán số đĩa lý thuyết thường sử dụng đồ thị I (x, y).

Hình 8.15 giới thiệu số đĩa của đoạn chưng, đoạn luyện tháp trên và hình 8.16 giới thiệu số đĩa đoạn chưng tháp dưới – trên đồ thị I (x, y) ở áp suất và nhiệt độ tương ứng. Thường hiệu suất đĩa khoảng 0,3. Số đĩa tháp trên khoảng 20 ÷ 30 đĩa, tháp dưới khoảng 13 ÷ 18 đĩa (tất nhiên còn tuỳ yêu cầu nồng độ sản phẩm và điều kiện làm việc.



Hình 8.15



Hình 8.16

5. Những vấn đề công nghệ trong phân ly không khí

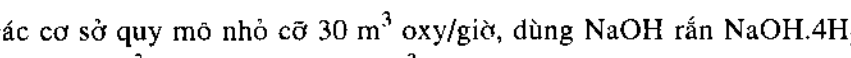
5.1. Làm sạch khí

Những tạp chất cần quan tâm xử lý trước khi đưa vào dây chuyền lạnh sâu là: bụi, H_2O, CO_2, C_2H_2...

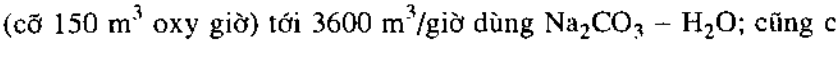
- Với tạp chất cơ học: chủ yếu là bụi. Không khí vùng công nghiệp thường lẫn bụi. Tuỳ điều kiện môi trường, hàm lượng bụi biến động trong miền 0,005 đến 0,01 g/m^3. Bụi làm tắc thiết bị – cũng như các dây chuyền khác, cần tách hết bụi – phương pháp phổ biến trong công nghệ phân ly không khí, là qua lọc màng hoặc vòng Rachig 12 × 12 × 0,3 cm tẩm dầu. Thường yêu cầu đạt 0,1 mg/m^3.

- Với CO_2: CO_2 dễ đóng băng, đặc biệt ở áp suất cao.

Thường tách bằng dung dịch kiềm KOH hoặc NaOH, ở áp suất cỡ 12 ÷ 15 at.



$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$



$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Trong các cơ sở quy mô nhỏ cỡ 30 m^3 oxy/giờ, dùng NaOH rắn $NaOH.4H_2O$. Trong các cơ sở lớn (cỡ 150 m^3 oxy giờ) tới 3600 m^3/giờ dùng $Na_2CO_3 - H_2O$; cũng có nơi dùng MEA khử CO_2.

Sau khi hấp thụ hầu hết CO_2, phần còn lại sẽ qua làm lạnh trong các thiết bị truyền nhiệt để tách dưới dạng tuyết cacbonic.

- Với H_2O, chủ yếu dùng chất hấp phụ như thường gặp: silicagel (SiO_2) alumogel ($Al_2O_3.3H_2O$); zeolit hoặc các chất hút ẩm khác.

Dưới đây nêu một số loại thường gặp:

Loại chất hấp phụ	Công thức	Hàm ẩm sau hấp thụ g/m^3
Clorua canxi	$CaCl_2$	1,5
Hydroxit natri rắn	NaOH	0,8
Silicagel	$SiO_2.H_2O$	0,03
Hydroxit kali rắn	KOH	0,014
Alumogel	$Al_2O_3.H_2O$	0,005
Zeolit		0,005

Nhất là các loại zeolit, ngày càng có nhiều loại zeolit rất có hiệu quả trong hấp phụ CO_2, H_2O ra đời.

Phần H_2O còn lại cũng sẽ qua làm lạnh trong các thiế bị truyền nhiệt để tách dưới dạng băng tuyết.

- Với C_2H_2: chủ yếu dùng silicagel hấp phụ.

5.2 Dây chuyền công nghệ

Có thể phân các loại dây chuyền công nghệ dựa trên nhóm sản phẩm của dây chuyền. Có dây chuyền sản xuất oxy sạch, > 99,2%, mục đích chính là lấy oxy, thải bỏ nitơ và các

khí khác. Phần lớn các dây chuyền này làm việc ở quy mô nhỏ, áp suất cao. Loại quy mô nhỏ (cỡ 30 m^3 oxy/giờ) thường chỉ dùng máy sinh công như một thiết bị bù lạnh khi khởi động máy hoặc trời nóng – trường hợp này máy làm việc gián đoạn. Loại lớn hơn có máy sinh công làm việc liên tục.

Dưới đây giới thiệu một số thông số kỹ thuật của các dây chuyền thường sử dụng ở Liên Xô trước đây, cũng như ở nước ta hiện nay.

Tên dây chuyền	КГН – 30	K-0,15	KT-1000	Áp suất thấp P -1
Năng suất Nm^3 oxy/giờ	30	165	1000	1300 – 3500
Nồng độ oxy sản phẩm	99,5	99,7	98,5	Oxy kỹ thuật 95 – 99
Áp suất cao của hệ	165	165	125 – 150	6
Áp suất tháp chưng I	1,4	1,4	1,4	1,4
Áp súât tháp chưng II	6,5	6,5	6,5	6,5
Đặc điểm kỹ thuật	- Máy sinh công gián đoạn - Tuần hoàn 2 áp lực - Thiết bị truyền nhiệt kiểu ống chùm	Máy sinh công liên tục Tuần hoàn 2 áp lực	- Máy sinh công liên tục - Thiết bị truyền nhiệt kiểu tháp trữ nhiệt	- Máy sinh công kiểu tuốc bin - Kripton (hệ 0,1% Kr-Xe)

Máy sinh công kiểu pittông

Có những dây chuyền liên hợp mà sản phẩm vừa là oxy khí, vừa ở dạng lỏng. Cũng có thể chuyển chế độ sản xuất nitơ sạch ở dạng khí hoặc lỏng trên cùng một dây chuyền công nghệ, chỉ thay đổi các thông số kỹ thuật trong quá trình thao tác.

Phổ biến nhất trong công nghệ tổng hợp NH_3 là các dây chuyền sản xuất nitơ sạch, oxy công nghiệp.

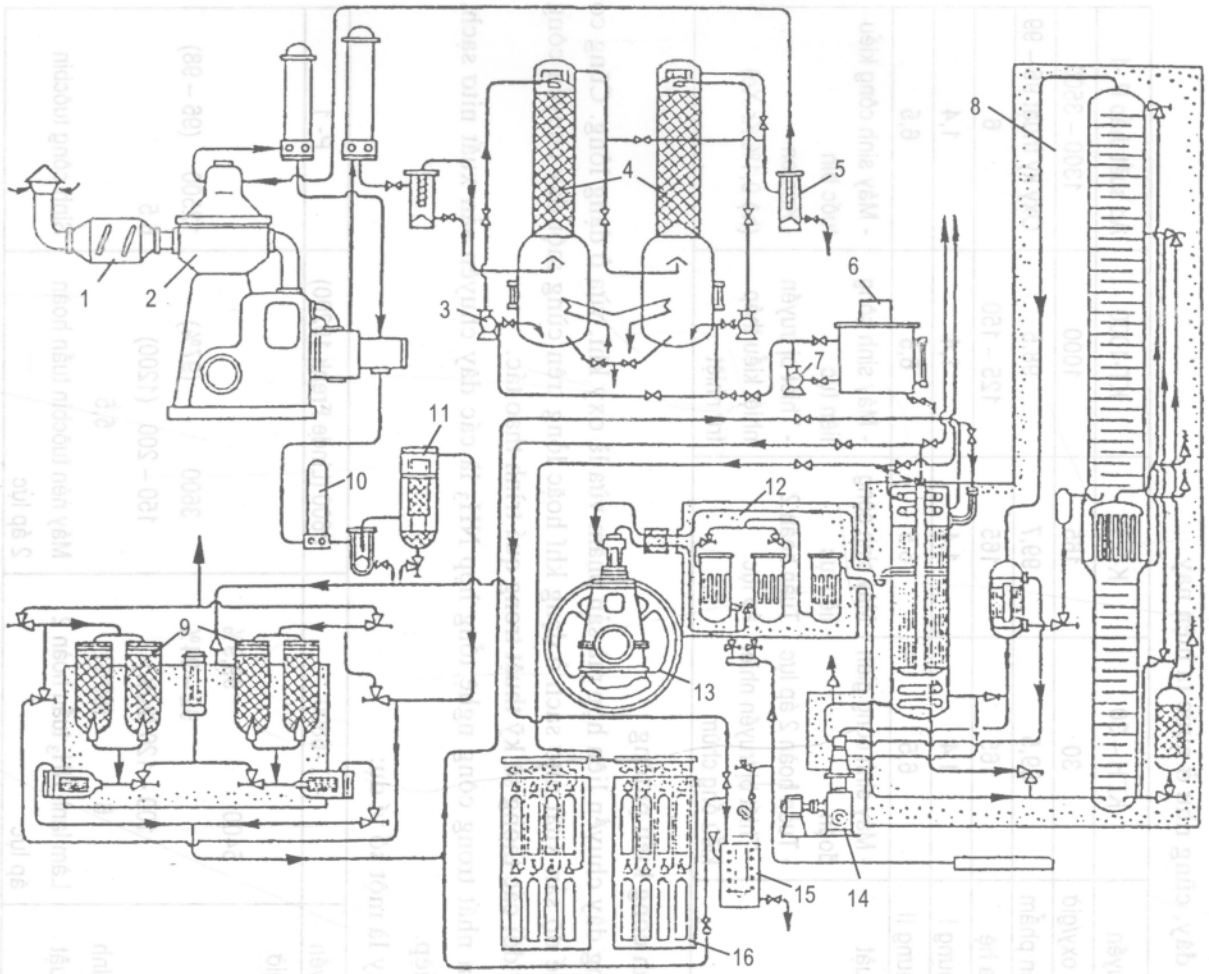
Dưới đây là một số ví dụ:

Tên dây chuyền	Г-6800	3600 (Linde Frenk 19200)	P- 1
Năng suất m^3/giờ			
- Theo nitơ	5400 99,9%		
- Theo oxy	92 – 94%	3600 (97%)	12500 (96 – 98)
Áp suất cao	100 – 120 (20%)	150 – 200 (1200)	6,5
Áp suất trung bình	6 (80%)	5,5	
Đặc điểm kỹ thuật	Làm lạnh NH_3 tuần hoàn 2 áp lực	Máy nén tuôcbin tuần hoàn 2 áp lực	Sinh công tuôcbin

Hình 8.17 giới thiệu một dây chuyền sản xuất oxy quy mô nhỏ.

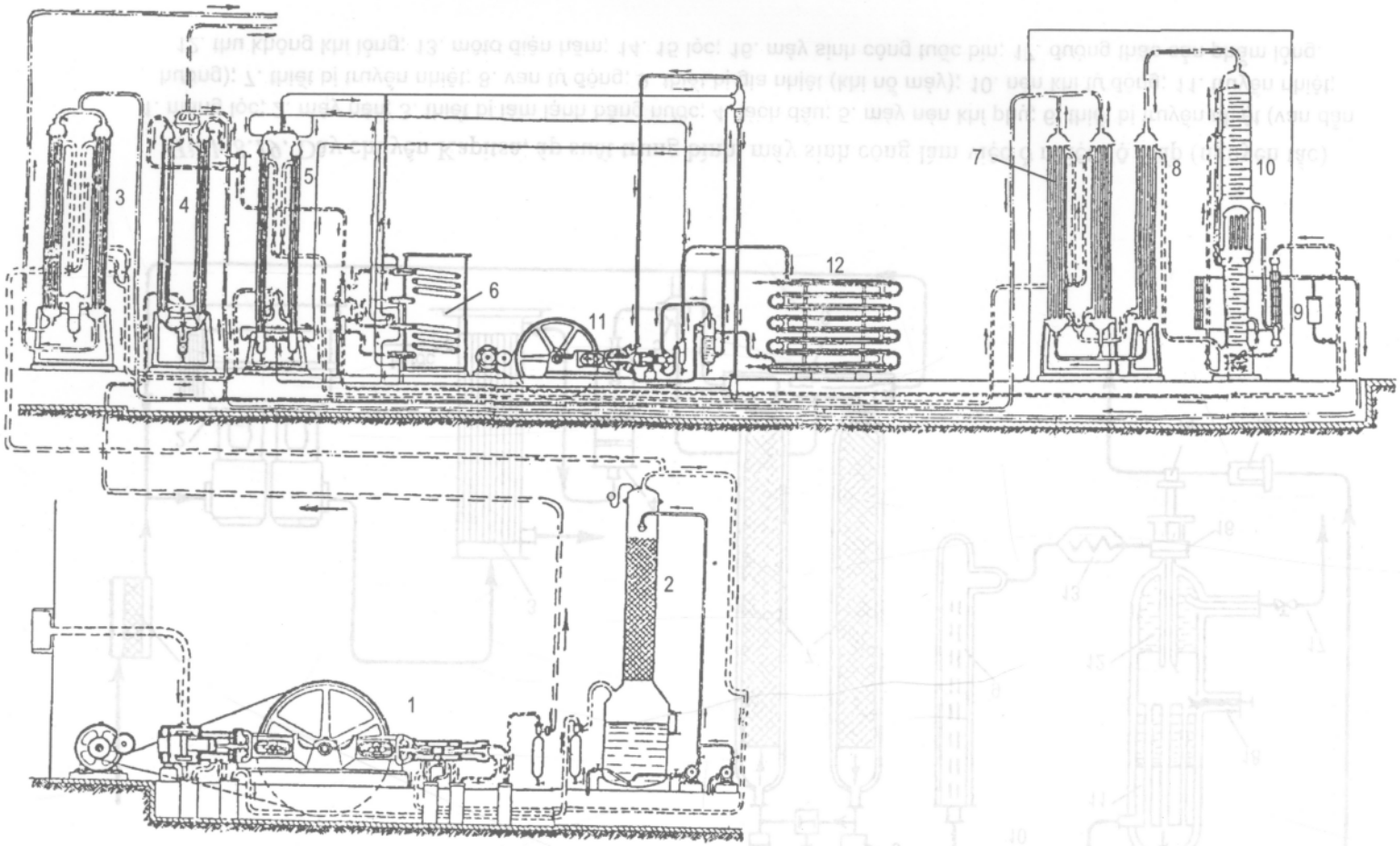
Hình 8.18 giới thiệu một dây chuyền sản xuất oxy nitơ sạch.

Hình 8.19 giới thiệu một dây chuyền Kapitsa - sử dụng máy sinh công, làm việc ở nhiệt độ thấp.



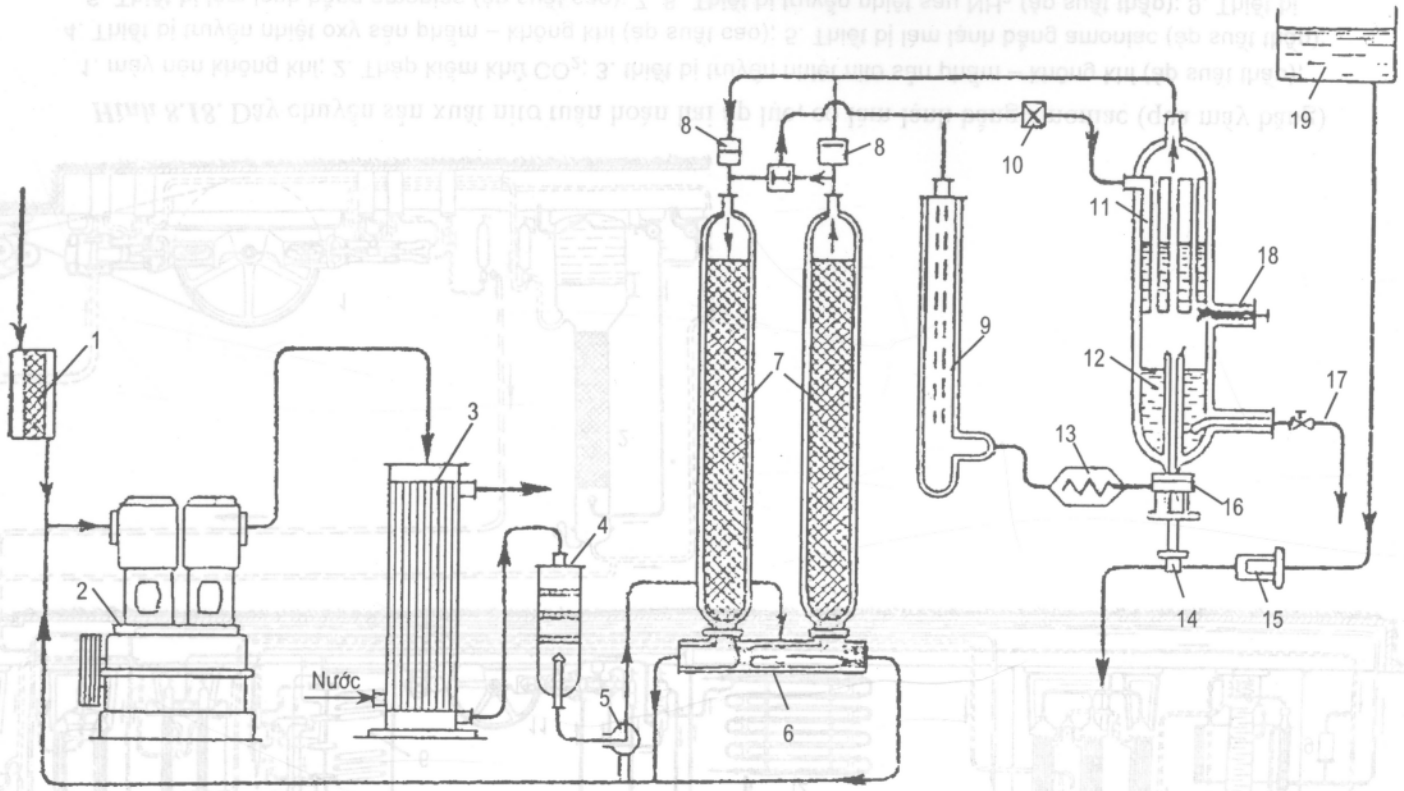
Hình 8.17. Dây chuyền sản xuất cỡ 150 m^3 oxy dạng khí/giờ – có máy sinh công tuần hoàn hai áp lực.

1. màng lọc; 2. máy nén không khí; 3. bơm kiềm; 4. tháp rửa CO_2; 5. thiết bị phân ly; 6. thùng hoà tan kiềm; 7. bơm kiềm; 8. tháp chưng; 9. bộ lọc hơi nước bằng silicagel; 10. thiết bị truyền nhiệt; 12. bộ hấp phụ khí, lọc sau sinh công; 13. máy sinh công; 15. bộ gia nhiệt không khí sấy khởi động; 16. đóng chai oxy.



Hình 8.18. Dây chuyền sản xuất nitơ tuần hoàn hai áp lực, có làm lạnh bằng amoniac (qua máy băng)

1. máy nén không khí; 2. Tháp kiềm khử CO_2; 3. thiết bị truyền nhiệt nitơ sản phẩm – không khí (áp suất thấp); 4. Thiết bị truyền nhiệt oxy sản phẩm – không khí (áp suất cao); 5. Thiết bị làm lạnh bằng amoniac (áp suất thấp); 6. Thiết bị làm lạnh bằng amoniac (áp suất cao); 7, 8. Thiết bị truyền nhiệt sau NH_3 (áp suất thấp); 9. Thiết bị truyền nhiệt sau NH_3 (áp suất cao); 10. Tháp chưng; 11, 12. hệ máy băng.

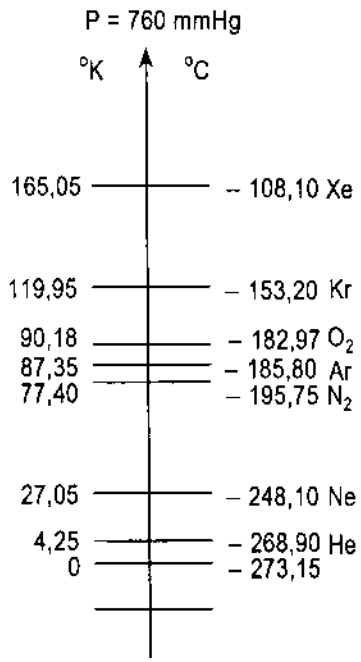


Hình 8.19. Dây chuyền Kapitsa, áp suất trung bình, máy sinh công làm việc ở nhiệt độ thấp (nguyên tắc)

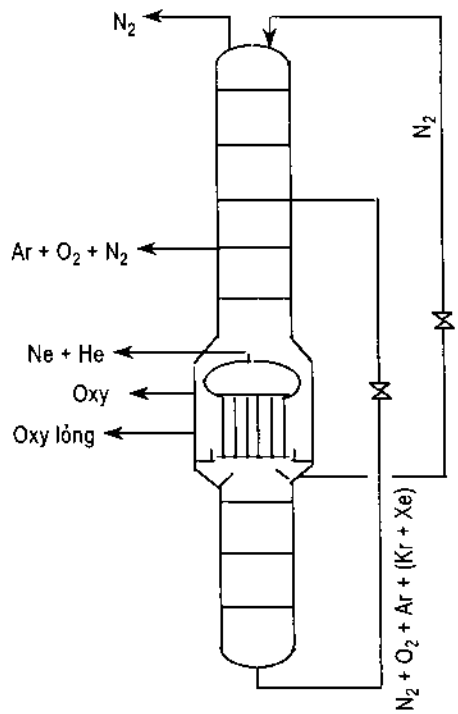
1. màng lọc; 2. máy nén; 3. thiết bị làm lạnh bằng nước; 4. tách dầu; 5. máy nén khí phụ; 6. thiết bị truyền nhiệt (van dẫn hướng); 7. thiết bị truyền nhiệt; 8. van tự động; 9. thiết bị gia nhiệt (khi nổ máy); 10. nén khí tự động; 11. truyền nhiệt; 12. thu không khí lỏng; 13. môtơ điện hãm; 14. 15 lọc; 16. máy sinh công tuốc bin; 17. đường tháo sản phẩm lỏng.

II. VẤN ĐỀ THU HỒI KHÍ HIẾM

Bảng 8.1 cho biết thành phần, tính chất khí hiếm trong không khí. Có thể hình dung sự phân bố các khí hiếm trong tháp chưng phân ly không khí như sơ đồ sau (hình 8.20, 8. 21):



Hình 8.20. Phân bố nhiệt độ sôi các khí ở áp suất khí quyển



Hình 8.21. Phân bố các khí trong các dòng

Biện pháp sử dụng rộng rãi hiện nay để chế tạo khí hiếm, là tách chúng ra khỏi dòng khí bằng chưng luyện. Trước hết tách thành từng cụm khí, sau đó chưng từng cụm bằng tháp chưng. Số tháp chưng tối thiểu n bằng số cấu tử C trừ đi 1:

$$n = C - 1$$

Đó là nguyên tắc chung của chưng luyện.

1. Tách Ar

Argon chủ yếu dùng cho công nghiệp chế tạo bóng đèn điện, cho việc tạo môi trường khí trơ: hàn, nấu kim loại đặc biệt cho thép không gỉ, hợp kim và kim loại nhôm, magiê.

Sản phẩm argon công nghiệp là hỗn hợp 85% Ar và 15% nitơ. Do phí điểm của argon nằm giữa oxy và nitơ, nên nếu không lấy argon, argon sẽ phân bố trong khí sản phẩm: oxy sản phẩm lẫn 0,3 – 0,6% Ar; nitơ sản phẩm lẫn 0,15%.

Trong tháp chưng Ar nằm ở quãng đĩa thứ 18 của tháp chưng (trên) trong trường hợp thường gặp – tháp chưng 32 đĩa.

Hình 8.22 cho thấy hàm lượng các khí N_2 – Ar – O_2 trong pha hơi, dọc theo chiều cao tháp.

Hình 8.23 cho thấy một tháp chưng phụ nhằm lấy hỗn hợp khí giàu Ar từ đĩa 18 ra khỏi tháp với hàm lượng Ar khoảng 7 ÷ 10% và 1% nitơ.

Từ đỉnh tháp chưng argon 5 tách ra Ar với nồng độ 80 ÷ 90% Ar, 1 ÷ 10% O_2 và 4 ÷ 8% N_2.

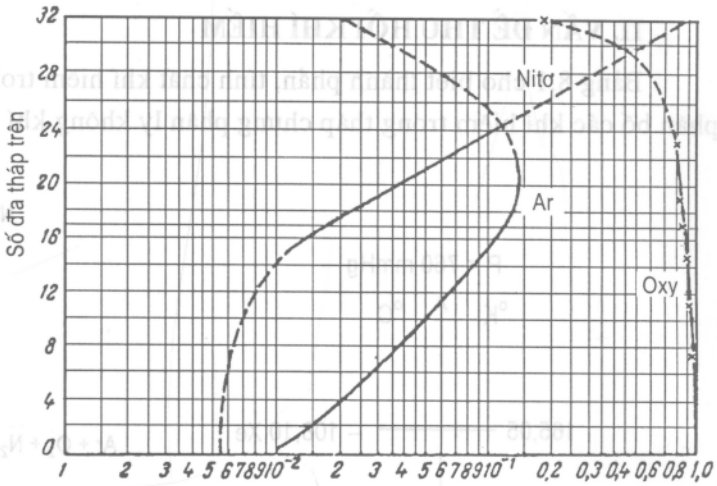
Chất tải nhiệt lạnh trong thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp là không khí không thuần đáy tháp dưới, qua bình silicagel hấp phụ C_2H_2, qua tiết lưu, qua thiết bị này rồi quay về ngăn tiếp liệu tháp chưng phân ly không khí.

Ar thô đưa vào đáy tháp chưng và tuần hoàn với tháp chưng trên. Thường tháp chưng thô có 36 đến 48 đĩa. Có trường hợp lên đến 80 đĩa, nhằm nâng cao chất lượng Ar.

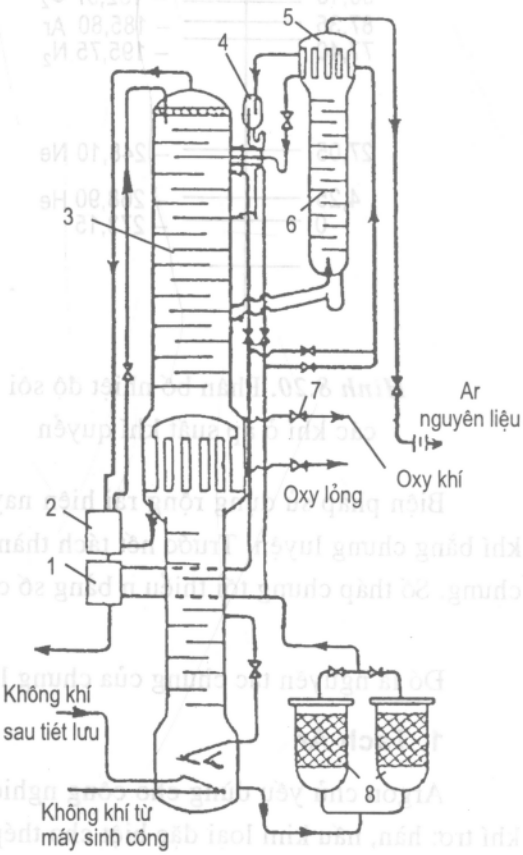
Sản phẩm Ar thô, thường chỉ đạt 65 ÷ 75% Ar, 5% N_2, và khoảng 35% O_2. Hiệu suất tách Ar trong miền 50 ÷ 70%.

Muốn được Ar sạch để đưa vào sử dụng – thường qua đốt trong sunfua, hoặc hydro chuyển oxy thành SO_2, H_2O, tách khỏi khí, cuối cùng đạt sản phẩm có nồng độ Ar 92% - nitơ 8%.

Trường hợp phổ biến nhất, đốt oxy trong H_2 trên xúc tác paladi – xúc tác kim loại phân bố trên chất mang oxit nhôm hoạt tính, nhiệt độ phản ứng trong miền 500 ÷ 550°C hydro đưa vào hệ có nồng độ hydro trên 99,8%, oxy < 0,2%.



Hình 8.22



Hình 8.23:

1, 2. bộ phận trao đổi nhiệt quá lạnh; 3. tháp chưng trên; 4. bình phân ly; 5. ngưng tụ đỉnh tháp; 6. tháp chưng Ar; 7. oxy khí; 8. bình silicagel hấp phụ C_2H_2

Gần đây sử dụng một số dây chuyền tách oxy bằng zeolit. Zeolit NaA ở 90°C có khả năng hấp phụ oxy cao gấp 40 ÷ 45 lần so với argon và nitơ. Sau 30 giây hấp phụ có thể đạt nồng độ 99,9 ÷ 99,99% argon, 0,01 ÷ 0,05 nitơ và dưới 0,003% oxy.

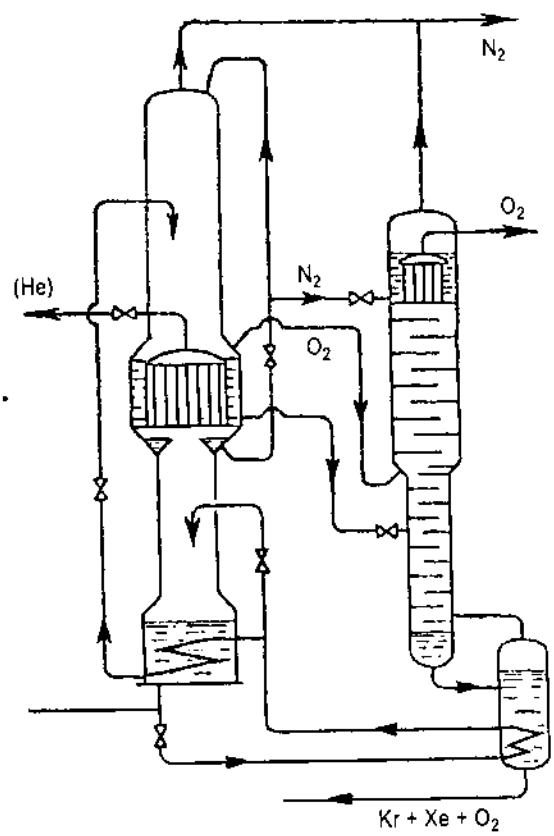
2. Tách kripton và xenon

Hệ số dẫn nhiệt của kripton chỉ bằng 1/2 của argon và xenon bằng 1/3 vì vậy có thể giảm tổn thất điện tới 20 ÷ 25% so với bóng Ar, tuổi thọ của đèn tăng ba bốn lần; thể tích của bóng đèn cũng vì thế mà giảm.

Tuy vậy hàm lượng Kr, Xe trong không khí rất nhỏ, 150 ÷ 160 vạn m^3 không khí mới được 1 m^3 Kr và Xe. Vì vậy chỉ có thể lấy Kr, Xe từ những dây chuyền phân ly không khí với sản lượng lớn (15000 ÷ 20000 m^3/giờ).

Phí điểm của Kr (−153,2°C), Xe (−109,1°C) tương đối cao, vì vậy Kr, Xe nằm trong phần sản phẩm oxy, tách ra từ sản phẩm oxy khí (hình 8.24). Quá trình công nghệ thường bao gồm ba bước:

1. Từ sản phẩm oxy đỉnh thiết bị ngưng tụ của tháp trên, tách ra một dòng qua tháp chưng phụ, quá trình chưng được sản phẩm đỉnh tháp là oxy với tác nhân làm lạnh trong thiết bị ngưng tụ đỉnh tháp là nitơ; sản phẩm đáy tháp là oxy giàu khí trơ (0,1 ÷ 0,2% Kr, Xe). Yêu cầu đối với sản phẩm này là hàm lượng cacbua hydro không quá 1000 ÷ 1200 mg trong 5 dm^3 chất lỏng.



Hình 8.24

Sau khi bay hơi – oxy giàu kripton, xenon, được nén lên 5 at qua hệ thống làm sạch khí: khử cacbua hydro trên silic hoạt tính (Kieselghur) khử CO_2 và H_2O bằng zeolit, hạ hàm lượng CO_2 xuống 0,002 ÷ 0,003%.

2. Nâng hàm lượng Kr lên nồng độ 95%, Xe: 5% - tổng nồng độ 99% bằng cách hấp phụ trên than hoạt tính ở 65 ÷ 75% và cuối cùng nhả.

3. Bước cuối cùng, tinh chế chế tạo kripton và xenon sạch.

Dây chuyền YCK-1M của Liên Xô (cũ) gia công ở 5 at với nguyên liệu dòng oxy có 0,2 ÷ 0,22% Kr, Xe là 120 m^3/giờ.

Thu được sản phẩm (Kr + Xe) có nồng độ 99,5% ÷ 99,9%.

3. Tách Ne và He

Dùng Ne trong công nghiệp chế tạo đèn chiếu sáng và tín hiệu. Dưới dòng điện cao áp phát màu đỏ tươi.

He là một loại khí trơ sử dụng rộng rãi trong việc tạo môi trường ngăn sự xâm nhập của oxy. Hàm lượng Ne và He trong không khí càng thấp (0,0018% và 0,0005%). Với phí điểm vào loại thấp nhất, He, Ne trở thành khí không ngưng tích tụ trên đỉnh thiết bị ngưng tụ ở đỉnh tháp dưới.

Như các thiết bị ngưng tụ khác, phần khí này tích tụ làm giảm hệ số truyền nhiệt – cần xả bỏ.

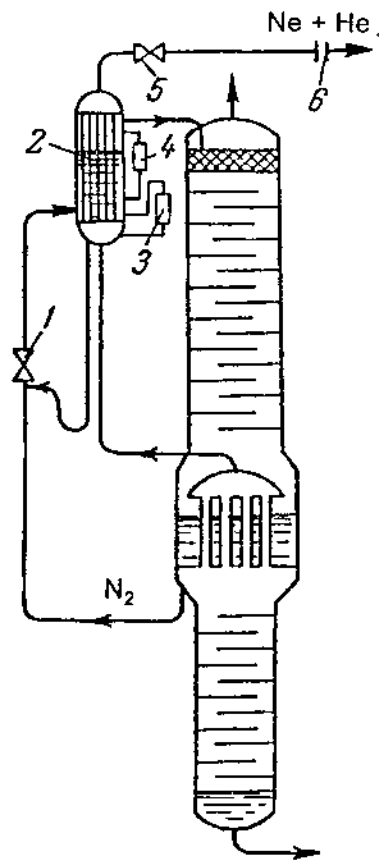
Hình 8.25 cho thấy sơ đồ có tính nguyên tắc tách Ne – He. Từ áp suất đỉnh tháp dưới (5 at), phần không ngưng có nhiệt độ 93°K đưa lên hoặc làm lạnh ngưng tụ đỉnh tháp trên, hoặc từ thiết bị ngưng tụ đặt ngoài tháp – làm lạnh bằng nitơ lỏng hồi lưu đỉnh tháp trên.

Sau ngưng tụ này được hỗn hợp khí với hàm lượng 70% N_2; 23% Ne; 7% He, - khí thô. Khí thô qua nén đến 50 at, ngưng tụ nitơ bằng không khí lỏng, tiếp tục dùng than hoạt tính tách nitơ.

Nitơ làm nhạt màu của neon, cần khử triệt để.

He không ảnh hưởng đến chất lượng màu của neon, nên hàm lượng He cho phép đạt 30% trong neon sản phẩm.

Để đạt neon có thuần độ cao, cần tiếp tục làm lạnh bằng hydro lỏng hoặc heli lỏng để tách triệt để nitơ.

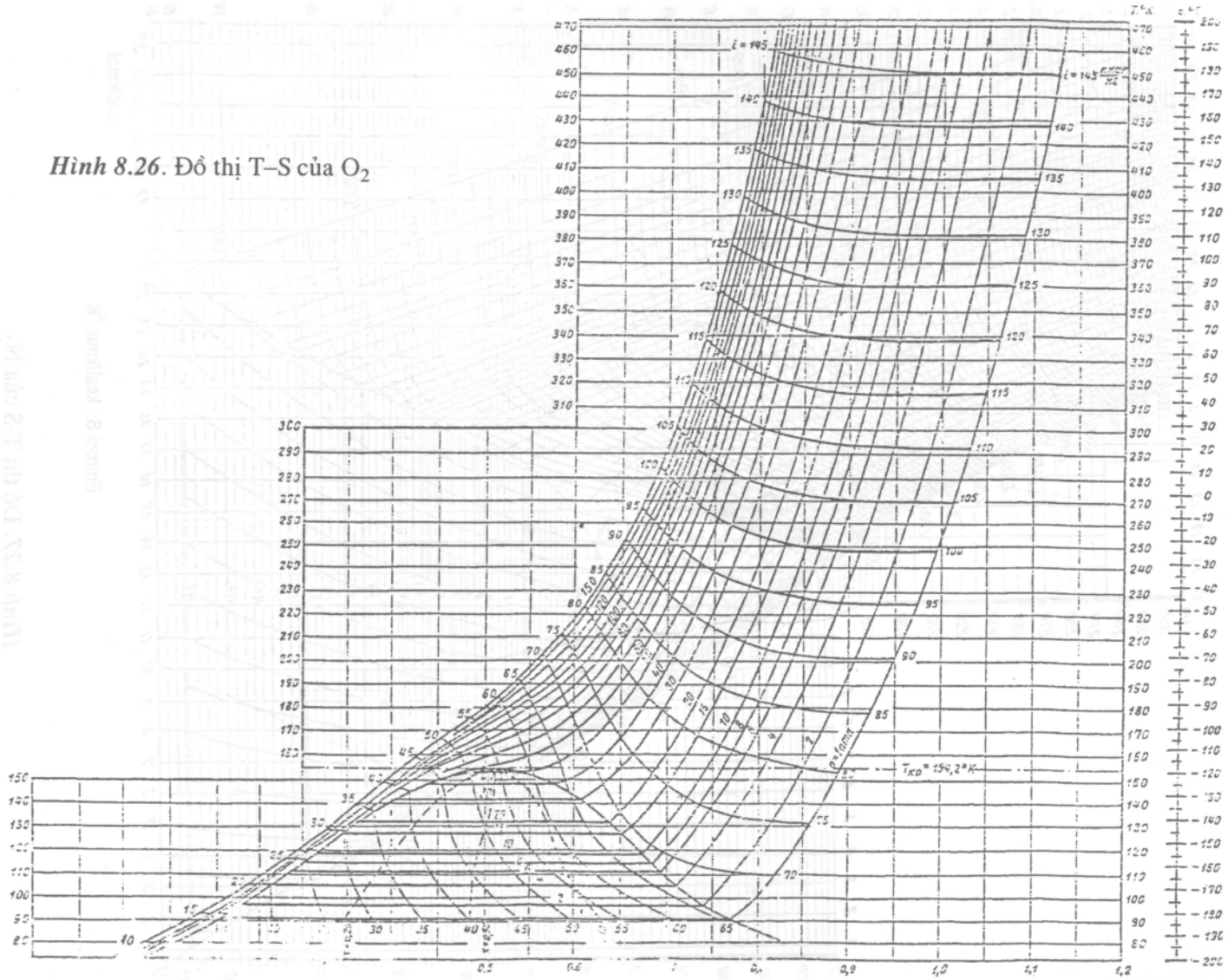


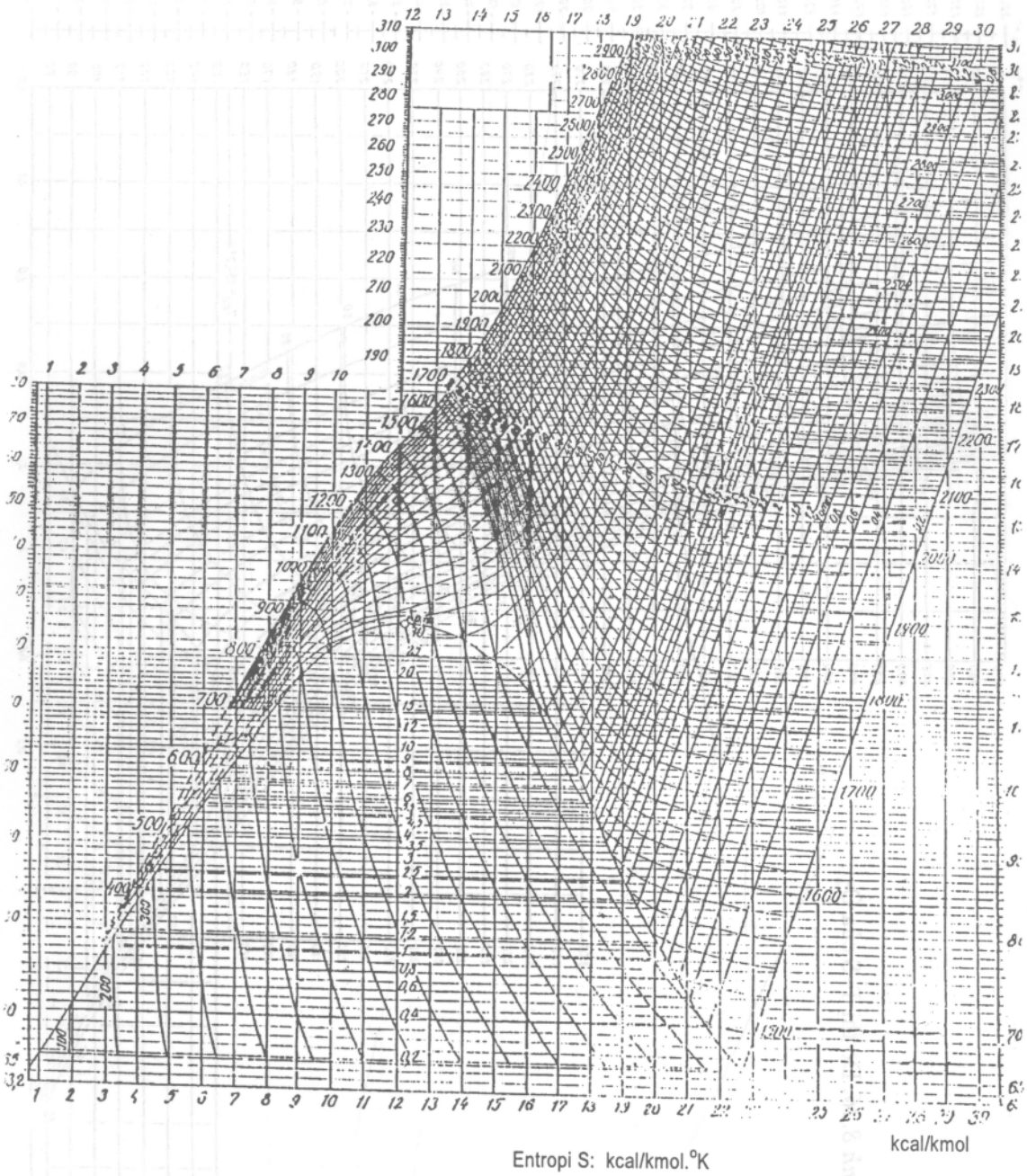
Hình 8.25

1. van tiết lưu; 2. thiết bị ngưng tụ; 3,4. đo mức lỏng; 5. van xả; 6. đo lưu lượng

Công nghiệp phân ly không khí thường chỉ lấy neon. Hàm lượng heli trong khí thiên nhiên cao hơn – thường coi đây là nguồn chủ yếu cung cấp heli.

Hình 8.26. Đồ thị T–S của O_2





Hình 8.27. Đồ thị T-S của N_2

III. LÀM LẠNH SÂU PHÂN LY KHÍ THAN COK, CHẾ TẠO H_2

Trong quá trình chưng luyện dầu mỏ cũng như công nghiệp luyện cok, bên cạnh các sản phẩm thể rắn, thể lỏng, còn một lượng lớn sản phẩm phụ thể khí, thành phần chủ yếu là khí hydro và cacbua hydro.

Ví dụ: Quá trình hydro hóa dầu FO loại dầu nặng thường thu được thể khí có thành phần như sau:

57% H_2; 26% CH_4; 9% CO và N_2.

Quá trình cracking dầu mỏ cho sản phẩm khí:

18% H_2; 29,6%CH_4; 18,5% C_2H_4; 27,2% C_2H_6; 5% C_3H_8 và C_3H_6; 1,2% C_4H_{10}...

Quá trình luyện cốc, tuỳ điều kiện công nghệ, nguyên liệu, sẽ cho sản phẩm khác nhau. Song cụ thể 1 tấn than (hàm ẩm 8%) có thể thu được 0,72 tấn than cok và khoảng 270 ÷ 280 Nm^3 khí nóc lò cok (cỡ 0,13 ÷ 0,14 tấn), gọi tắt là khí than cok.

Thành phần khí than cok đại thể như sau:

	H_2	CH_4	C_nH_m	CO	CO_2	N_2	O_2	H_2S
% thể tích	45 ÷ 60	22 ÷ 28	1,5 ÷ 3,5	5 ÷ 7	2 ÷ 3,5	2 ÷ 5	0,1 ÷ 1	1,2

Ngoài ra còn có benzen (3,5 g/m^3), naphtalen 0,05 ÷ 0,08 g/m^3, hợp chất cyanua và lưu huỳnh (0,5 ÷ 1,5 g/m^3), NO (1 ml/m^3), amoniac 2 ÷ 4 kg/tấn.

Chỉ một số nước Châu Âu và Nhật sử dụng khí chưng cất dầu mỏ cho sản xuất NH_3.

Khoảng trước 1939 với sản lượng NH_3 của thế giới vào khoảng 3 triệu tấn/năm trong đó 90% đi từ than và cok, sau đó ít dần, song phân ly khí than cok lấy hydro và các thành phần khác vẫn là một nguồn nguyên liệu đáng kể.

Trước khi đưa vào phân ly lấy hydro, cần qua một quá trình làm sạch.

1. Tách naphtalen và benzen

Nhiệt độ đóng rắn của benzen: 5,48°C, naphtalen càng cao; như vậy qua làm lạnh sâu sẽ làm tắc thiết bị, van, đường ống. Qua tháp hấp thụ với chất hấp thụ dầu cok, dầu sola, xăng có thể hoà tan tách benzen, naphtalen.

2. Khử H_2S đã trình bày trong chương IV.

3. Khử NO

NO có khả năng kết hợp với oxy, các cacbua hydro không no hình thành các hợp chất gốc nitơ (5 ÷ 9% nitơ) có dạng như dầu cok; các hợp chất này không ổn định, những vùng tích luỹ hợp chất này với hàm lượng lớn có thể gây cháy – nổ khi có điều kiện. Vì vậy khử oxit nitơ trở thành một khâu quan trọng đặc biệt khi hàm lượng thấp, có các chất khử như H_2S – phản ứng oxy hóa NO trong oxy hoặc chất oxy hóa đều tiến hành với một tốc độ rất thấp. NO_2, N_2O_3 hoạt tính cao dễ khử hơn.

Hợp chất sunfua của các nguyên tố nhóm 8 để kết hợp với NO nhất là sunfua của Fe^{3+} trong môi trường kiềm. Sunfua Fe^{2+} kém hơn.

Trong phương pháp khô, dùng Fe_2O_3 FeS khử H_2S đồng thời cũng khử NO hình thành $NaFe_4(NO)_7S_8$ và $NaFe(NO)_2S_3$. Hợp chất này không ổn định, phơi nắng phân huỷ nhả NO. Hàm lượng Fe_2O_3 trong chất hấp phụ càng cao, oxy trong khí cok càng ít; quá trình hấp phụ NO càng nhanh, có thể đạt hiệu suất khử NO tới 80 ÷ 90%.

4. Khử CO_2

Như đã bàn về tác hại trong chương VIII và khử trong chương VI, tổ hợp lại dây chuyền làm sạch như sau:

Khí cok → nén → tháp khử naphtalen, benzen → khử H_2S (phương pháp ướt) →
→ khử H_2S (phương pháp khô) → khử CO_2 → phân ly.

1. Cơ sở hoá lý của quá trình làm lạnh phân ly khí cok

Quá trình làm lạnh phân ly hỗn hợp khí chủ yếu dựa vào sự khác biệt về nhiệt độ sôi (nhiệt độ ngưng tụ) của các cấu tử ở điều kiện áp suất khác nhau. Dưới đây là các số liệu chính.

Loại khí	Nhiệt độ sôi °C					
	1 at	10	15	20	25	30
C_3H_6	– 47,5	0	+ 20	+ 37,1	+ 43,8	+ 47
C_2H_6	– 88,7	– 33	– 18	– 7	+ 3	+ 11
C_2H_4	– 103,7	– 56	– 39	– 29	– 20	– 13
CH_4	– 161,58	– 129	– 114	– 107	– 101	– 95
O_2	– 182,97	– 157	– 116	– 140	– 137	– 133
CO	– 191,47	– 166	– 154	– 149	– 146	– 142
N_2	– 195,8	– 175	– 163	– 158	– 155	– 152
H_2	– 252,7	– 244	– 239	– 238	– 237	– 236

Nhiệt độ tới hạn của các cấu tử như sau:

CH_4: –82,5°C; O_2 –118,82°C; CO: –140,2°C; N –147,13°C.

Như vậy quá trình phân ly khí dựa vào hóa lỏng từng phần tiến hành hoặc ở áp suất thấp: 10 at; hoặc ở áp suất cao: 25 at, khuynh hướng phổ biến là ở 10 at.

Mặt khác, có thể thấy phí điểm các cấu tử cách nhau khá xa vì vậy có thể dùng biện pháp làm lạnh, từng bước ngưng tụ cụm các cấu tử không cần hoá lỏng toàn bộ rồi chưng luyện như trường hợp tách N_2 và O_2 từ không khí. Ở đây có hai vấn đề cơ bản cần lưu ý:

1. Cần phân tách với hiệu suất cao nhất các cacbua hydro, đặc biệt là CH_4, một cấu tử có hàm lượng cao thứ hai, phí điểm thấp vào bậc nhất.

2. Cần tách toàn bộ CO khỏi H_2 ở miền nhiệt độ rất thấp trong công nghiệp dùng nitơ lỏng để tách CO – bổ sung N_2 cho H_2 tạo hỗn hợp H_2 và N_2 theo yêu cầu của tổng hợp NH_3; tháp rửa làm việc trong hệ 3 cấu tử $H_2 - CO - N_2$ (xem chương VII).

2. Một số vấn đề công nghệ

Hiện nay sử dụng rộng rãi hai dây chuyền công nghệ. Dây chuyền Linde: làm việc ở 13 at, tiến hành làm lạnh khí lò cok bằng khí sản phẩm tách ra từng bước trong chu trình làm lạnh Linde đơn giản, một lần tiết lưu và nitơ lỏng.

Bảng 8.2 cho thấy một ví dụ về sản phẩm các cụm ngưng tụ (bao gồm thành phần và lượng) lần lượt qua các thiết bị làm lạnh (1-2) thu cụm etylen; làm lạnh (3) và thiết bị phụ tách cụm CH_4; thiết bị làm lạnh bằng nitơ lỏng tách hoàn toàn metan và tháp rửa CO bằng nitơ lỏng, thực hiện cân bằng của hệ $N_2 - CO - H_2$.

Thực ra chất tải nhiệt lạnh chủ yếu ở đây là nitơ lỏng hoá hơi – hệ có nhiệt độ thấp nhất, hàm nhiệt lớn nhất (–190°C)

Sản phẩm hỗn hợp khí H_2/N_2 có tỷ lệ 3/1; tạp chất thường duy trì ở mức $CH_4 < 0,15$ %, CO < 80 ppm; $O_2 < 100$ ppm.

Thực ra các phản ứng ngưng tụ, tách khỏi thiết bị truyền nhiệt không mấy giá trị, ít sử dụng riêng rẽ mà trộn lẫn làm nhiên liệu, quay trở lại cung cấp cho quá trình cok hóa than.

Hỗn hợp này thường có các thành phần sau: CH_4: 50 ÷ 52%, C_mH_n: 3,5 ÷ 45%; CO: 12 ÷ 14%: O_2: 0,9 ÷ 1,1%; N_2: 23 ÷ 26%; H_2S: 3 ÷ 6%

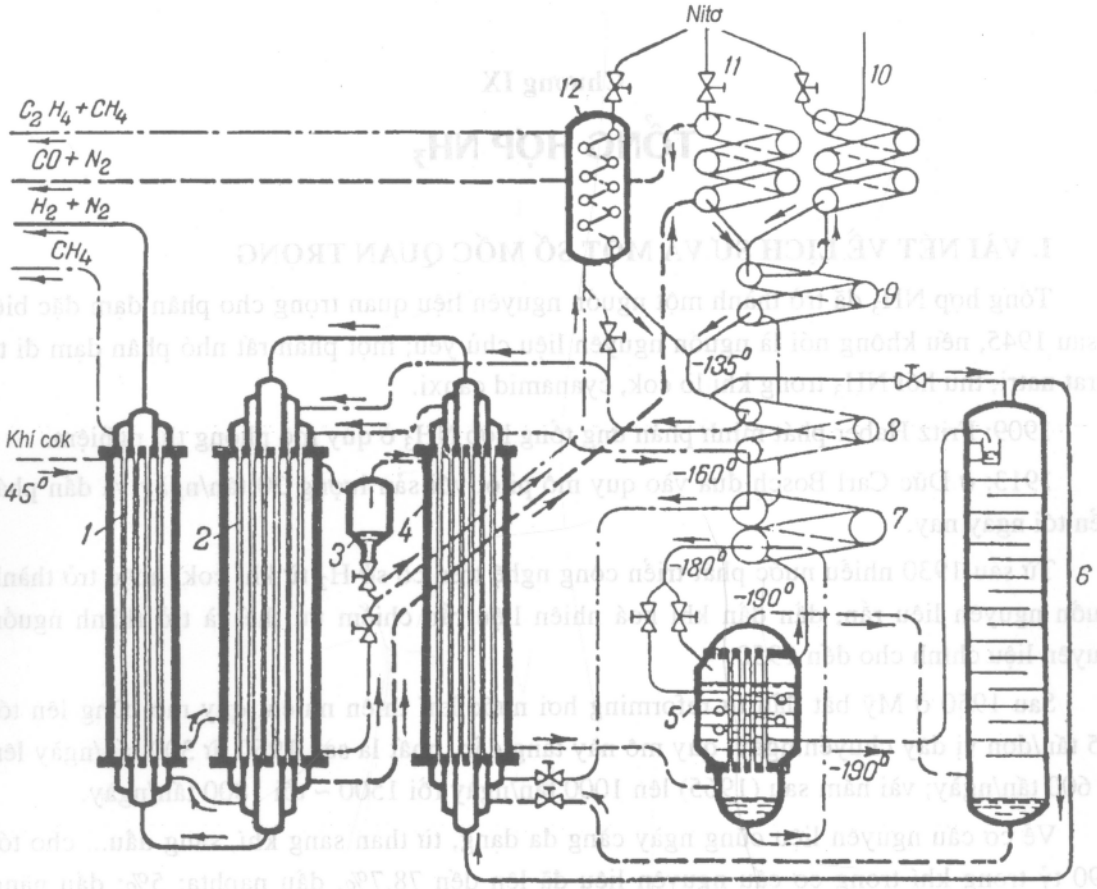
Nhiệt trị: 23023 kJ/m^3 ÷ 23860 kJ/m^3.

Hiện nay cũng có một số cơ sở tách riêng rẽ để sử dụng: ví dụ chuyển hóa CH_4 lấy H_2, từ etylen lấy etylic, chế tạo dicloethan... bằng những phương pháp hóa học như hấp thụ etylen bằng axit sunfuric rồi chế biến tiếp; hoặc tiến một bước chưng phân ly...

Một dây chuyền khác, tiến hành ở áp suất cao: chu trình Claude làm việc ở 25 at; dùng máy sinh công – nhiệt độ sau máy sinh công –210°C. Sau thiết bị làm lạnh số 1, hạ nhiệt độ xuống –65°C; qua thiết bị số 2 tách cụm etylen; qua thiết bị số 3 hạ xuống –100°C tách cụm CH_4; tách tiếp tạp chất còn hệ $CO - H_2 - N_2$, hệ qua giãn nở sinh công hạ nhiệt độ –200 ÷ –210°C, ngưng tụ tiếp tạp chất còn lại hệ khí hàm lượng H_2: 93%; N_2: 5,5%; CO: 1,1% tiếp tục rửa bằng nitơ lỏng ở tháp đĩa (khoảng 48 đĩa).

Bảng 8.2

Thành phần	H_2	CH_4	CO	N_2	C_nH_{2n}	O_2	Σ
1. Qua thiết bị làm lạnh số 1 khu lạnh sâu, nhiệt độ hạ từ –45°C xuống –100°C							
Nm^3/giờ	4884	2429	722	528	172	61,6	8800
% V	55,5	27,6	8,2	6,0	2,0	0,7	100
2. Qua thiết bị làm lạnh số 2 – thu được cụm sản phẩm etylen, hạ –100°C xuống –145°C							
Nm^3/giờ		220	10,5	30,8	159	-	420
%V		52,5	2,5	7,5	37,5		100
3. Qua thiết bị làm lạnh số 3 hạ khí từ – 145°C xuống – 180°C							
Nm^3/giờ	4884	2209	711	497,5	17,5	61,6	8380
%V	58,3	26,4	8,5	5,9	0,21	0,7	100
4. Qua thiết bị làm lạnh phụ số 3, lưu giữ tách cụm CH_4							
Nm^3/giờ	280	2108	412	247	17,5	41,9	8700
%V	9,0	68,4	13,2	7,8	0,51	1,36	100
Đạt hiệu suất tách		95,9%					
5. Qua thiết bị ngưng tụ bằng nitơ lỏng hạ nhiệt độ xuống –190°C							
Nm^3/giờ	4604	101	300	236		19,7	5280
%V	87,2	1,9	5,7	4,4		0,37	100
6. Cụm CH_4 ngưng tụ tách ra từ thiết bị ngưng tụ bằng nitơ lỏng							
Nm^3/giờ	14,8	68,5	37,5	22,2		5,3	146,3
%V	10,0	45,5	126,7	15,3		3,5	100
Đạt hiệu suất tách		98,5%					
7. Thành phần khí vào tháp rửa nitơ lỏng							
Nm^3/giờ	4589	34,3	262	234		14,4	5134
%V	89,4	0,67	5,1	4,55		0,28	100
8. Phần sản phẩm đáy tháp							
Nm^3/giờ	17,8	34,3	262	861		14,4	1100
%V	1,5	2,9	22,0	72,4	-	1,2	100
Đạt hiệu suất tách		100	100				



Hình 8.28. Dây chuyền làm lạnh phân ly khí cok Linde:

1, 2,4. thiết bị làm lạnh; 3. thiết bị phân ly; 5. thiết bị làm lạnh bốc hơi nitơ lỏng; 6. Tháp rửa CO; 7 ÷ 12. thiết bị làm lạnh nitơ.

Chương IX

TỔNG HỢP NH_3

I. VÀI NÉT VỀ LỊCH SỬ VÀ MỘT SỐ MỐC QUAN TRỌNG

Tổng hợp NH_3 đã trở thành một nguồn nguyên liệu quan trọng cho phân đạm đặc biệt là sau 1945, nếu không nói là nguồn nguyên liệu chủ yếu; một phần rất nhỏ phân đạm đi từ nitrat natri, thu hồi NH_3 trong khí lò cok, cyanamid canxi.

1909: Fritz Haber phát minh phản ứng tổng hợp NH_3 ở quy mô phòng thí nghiệm.

1913: ở Đức Carl Bosch đưa vào quy mô pilot với sản lượng 30 tấn/ngày và dần phát triển tới ngày nay.

Từ sau 1930 nhiều nước phát triển công nghệ trên cơ sở H_2 từ khí cok, hoặc trở thành nguồn nguyên liệu rắn, dần dần khí hoá nhiên liệu rắn chiếm ưu thế và trở thành nguồn nguyên liệu chính cho đến 1950.

Sau 1950 ở Mỹ bắt đầu từ reforming hơi nước khí thiên nhiên, quy mô cũng lên tới 165 tấn/đơn vị dây chuyền.ngày; quy mô này tăng dần, nhất là sau 1960 từ 300 tấn/ngày lên tới 600 tấn/ngày; vài năm sau (1965) lên 1000 tấn/ngày rồi 1500 ~ tới 1800 tấn/ngày.

Về cơ cấu nguyên liệu cũng ngày càng đa dạng, từ than sang khí, sang dầu... cho tới 1990 tỷ trọng khí trong cơ cấu nguyên liệu đã lên đến 78,7%, dầu naphta: 5%; dầu nặng 3,4%, than và cok: 10,9%, các nguồn khác 1,6%.

Về định mức tiêu hao năng lượng cũng giảm dần. Ví dụ đi từ khí thiên nhiên; nếu định mức tiêu hao năng lượng cho 1 tấn NH_3 năm 1943 – 1965 trong khoảng 10,5 ÷ 11,1 Gcal thì khoảng 1995 đã giảm xuống mức cỡ 6,8 ÷ 7 Gcal; với than là 9,8 Gcal; dầu FO: 8,5 Gcal. Những biến đổi này xuất phát từ quá trình cải tiến công nghệ tổng hợp NH_3, xuất phát từ nguyên lý của quá trình công nghệ, đặc biệt là công nghệ xúc tác, quy mô và phương án tận dụng nhiệt.

II. NHỮNG CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP NH_3

Phản ứng tổng hợp NH_3, trong công nghiệp là một phản ứng thuộc loại phản ứng khí rắn - hệ không đồng nhất, tiến hành trên xúc tác với thành phần cơ bản là sắt từ và một số phụ gia như: Al_2O_3, K_2O, CaO...

1. Cơ sở nhiệt động của phản ứng

Là một phản ứng hai chiều, số phân tử thay đổi trước và sau phản ứng.

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3\,(g)$$

Ngoài tính thành phần cân bằng qua hằng số cân bằng, hằng số này có thể xác định qua phương trình nhiệt động. Trong công nghiệp giới thiệu khá nhiều công thức kinh nghiệm để tính hằng số cân bằng (K_p) ở điều kiện làm việc khác nhau. Công thức sau cho kết quả phù hợp:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}.p_{H_2}^{3/2}} = \frac{1}{P}\cdot\frac{y_{NH_3}}{y_{N_2}^{1/2}.y_{H_2}^{3/2}}$$

$$\lg K_{p\,(p\to 0)} = \lg K_p$$

$$= \frac{2001,6}{T} - 2,69112\lg T - 5,5193.10^{-5}T + 1,8489.10^{-7}T^2 + 2,6898$$

hoặc đơn giản hơn, công thức thực nghiệm của A. Nilssen trong miền áp suất làm việc từ 1 ~ 100 MPa:

$$\lg K_p = \frac{2074,8}{T} - 2,4993\lg T + aT + 1,856.10^{-7}T^2 + c$$

Giá trị của a và c thay đổi theo áp suất

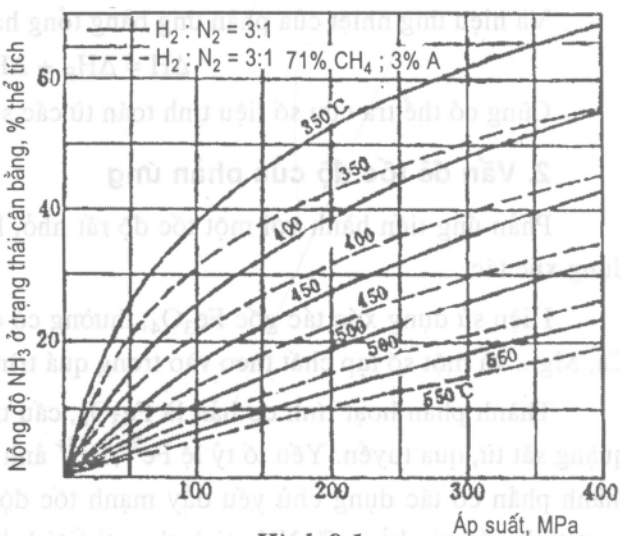
Áp suất, MPa	1,01	3,04	5,07	10,13	30,40	60,80	101,3
$a.10^5$	0	−3,4	−12,56	−12,56	−12,68	−108,56	−268,33
c	1,993	2,021	2,001	2,206	2,206	3,059	4,473

Cũng có thể tính theo fougat (f_i) và hệ số fougat (γ_i):

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{1/2}.f_{H_2}^{3/2}} = \frac{p_{NH_3}.\gamma_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}.\gamma_{N_2}^{1/2}.p_{H_2}^{3/2}.\gamma_{H_2}^{3/2}} = K_p.K_\gamma$$

Trong các công thức trên, áp suất riêng phần của các cấu tử (p_i), thành phần tính theo % thể tích (y_i) đều tính ở trạng thái cân bằng - trạng thái cao nhất phản ứng có thể đạt tới. Từ đó có thể xác định nồng độ NH_3 hoặc hiệu suất chuyển hoá ở trạng thái cân bằng.

Hình 9.1 cho kết quả giá trị nồng độ NH_3 ở trạng thái cân bằng ở áp suất, nhiệt độ làm việc khác nhau. Ứng với dòng nguyên liệu có tỷ lệ H_2/N_2 = 3/1 và H_2/N_2 = 3/1 trong đó có 7% CH_4 và 3% Ar.



Hình 9.1

Trong trường hợp tính toán công nghệ, có thể tham khảo đồ thị này hoặc các số liệu tính toán trong các sổ tay chuyên dụng.

Phản ứng toả nhiệt, hiệu ứng nhiệt của phản ứng thay đổi theo nhiệt độ, áp suất tổng hợp. Nhiều công thức kinh nghiệm cho phép tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Ví dụ hiệu ứng nhiệt của phản ứng giữa N_2, H_2 nguyên chất tạo thành NH_3:

$$-\Delta H_R = 38338{,}9 + \left[0{,}23131 + \frac{356{,}61}{T} + \frac{159{,}03.10^6}{T^3}\right]P +$$

$$+ 22{,}3864T + 10{,}572.10^{-4}T^2 - 7{,}0828.10^{-6}T^3 \text{ kJ/kmol}$$

Trong thực tế sản xuất, phản ứng diễn ra trong hỗn hợp khí N_2, H_2, NH_3 và khí trơ, cần tính đến nhiệt hỗn hợp. Quá trình hỗn hợp thường thu nhiệt vì vậy giá trị nhỏ hơn giá trị tính toán theo công thức trên vào khoảng 10 ÷ 13%. Có thể tính nhiệt hỗn hợp khi phản ứng sinh thành 1 mol NH_3 theo:

$$\Delta H_M = \frac{1}{Y_{NH_3}}(H_S - H_S^o) - \frac{1 - Y_{NH_3}}{Y_{NH_3}}(H_M - H_M^o) - (H_a - H_a^o)$$

$\frac{1}{Y_{NH_3}}$ - số mol hỗn hợp sau khi phản ứng hình thành 1 mol NH_3;

$\frac{1 - Y_{NH_3}}{Y_{NH_3}}$ - số mol hỗn hợp H_2, N_2, CH_4, Ar trong hỗn hợp khí sản phẩm;

H_S - nhiệt hàm mola của hỗn hợp khí có NH_3, chỉ số o chỉ nhiệt hàm tiêu chuẩn;

H_M - nhiệt hàm mola của hỗn hợp khí có H_2, N_2, CH_4, Ar trong hỗn hợp khí, chỉ số o chỉ nhiệt hàm tiêu chuẩn;

H_a - nhiệt hàm mola của NH_3.

Và hiệu ứng nhiệt của phản ứng bằng tổng hai hiệu ứng trên:

$$\Delta H = \Delta H_R + \Delta H_M$$

Cũng có thể tra cứu số liệu tính toán từ các sổ tay chuyên dụng.

2. Vấn đề tốc độ của phản ứng

Phản ứng tiến hành với một tốc độ rất nhỏ, kể cả ở nhiệt độ cao. Vì vậy buộc phải sử dụng xúc tác.

Hiện sử dụng xúc tác gốc Fe_3O_4, thường có các phụ gia oxit của các nguyên tố Al, K, Ca, Mg... và một số tạp chất theo vào trong quá trình chế tạo như Si, Ti, S, P, Cl...

Thành phần hoạt tính cơ bản là Fe_3O_4, cấu trúc spinen, có thể dùng nguyên liệu dạng quặng sắt từ, qua tuyển. Yếu tố tỷ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} ảnh hưởng rất lớn tới hoạt tính xúc tác, đây là thành phần có tác dụng chủ yếu đẩy mạnh tốc độ phản ứng. Trong công nghiệp quen tính hoạt tính xúc tác bằng % NH_3 tính theo thể tích khí ra khỏi tháp trong một điều kiện nhất

định - ví dụ ở nhiệt độ 475°C (nguyên khai), tốc độ lưu lượng, áp suất xác định...; còn có hoạt tính sau tăng nhiệt độ làm việc, thể hiện tính ổn định nhiệt của xúc tác - thường nâng nhiệt lên nhiệt độ cao (khoảng 550°C) trong vòng 20 giờ, sau đưa trở lại nhiệt độ nguyên khai - xác định hoạt tính.

Dưới đây là một ví dụ về một loại xúc tác:

Fe^{2+}/Fe^{3+}	0,45	0,51	0,55	0,60	0,73
hoạt tính nguyên khai NH_3 %	15,7	18,9	20,0	20,1	18,4
hoạt tính sau tăng nhiệt NH_3 %	15,6	18,8	20,1	20,2	17,8

Oxit nhôm - đưa thêm vào xúc tác như một phụ gia kết cấu - làm thay đổi cấu trúc pha của cấu tử chính: làm tăng bề mặt riêng của α-Fe và tạo độ xốp lớn; giảm xu hướng tăng kích thước tinh thể khi làm việc ở nhiệt độ cao (ví dụ ở 500 ÷ 520°C), bảo đảm ổn định cấu trúc bề mặt. Thường pha 25% Al_2O_3 đảm bảo ổn định riêng.

K_2O, CaO được coi như phụ gia loại thay đổi cấu trúc điện tử, giảm công thoát electron khỏi bề mặt, qua đó nâng cao hoạt tính của xúc tác.

Cũng có một nồng độ K_2O tối ưu - cỡ 0,5 ÷ 1%, hơn nữa sẽ giảm bề mặt riêng - nhất là của Fe.

CaO như một chất trợ dung, tạo điều kiện đồng nhất thành phần trong quá trình chế tạo.

MgO tương tự như CaO, ngoài ra còn có tác dụng ngăn sự lớn lên của tinh thể sắt, tăng độ ổn định nhiệt.

Cũng có một khuynh hướng đưa thêm tổng oxit đất hiếm. Cộng với những phát kiến trong chế tạo, hoạt tính xúc tác tăng rõ rệt, nhiệt độ và áp suất làm việc đều giảm, tạo điều kiện làm biến đổi công nghệ như hạ áp suất tổng hợp xuống phổ biến ở mức 9 ÷ 10 MPa, nhiệt độ làm việc có thể giảm xuống 360, thậm chí 350°C, mang lại những giá trị kinh tế lớn lao.

Bảng 9.1 giới thiệu một số đặc điểm của các loại xúc tác loại này.

Xúc tác này được chế dưới dạng mảnh, dạng cầu, dạng trụ và gần đây để giảm trở lực, còn có những dạng có cấu tạo cầu kỳ hơn như dạng trục rỗng, trụ rỗng có vách ngăn...

Về mặt thành phần và các thông số nói trên, đều là dạng ban đầu, trước khi đưa vào sử dụng - cần qua một giai đoạn: hoàn nguyên xúc tác - chuyển sắt từ dạng oxit sang dạng α-Fe, dạng xúc tác hoạt tính. Quy trình khác nhau tuỳ loại xúc tác, do các hãng sản xuất xác định. Song đều chung những nguyên tắc cơ bản nhằm đảm bảo hoạt tính của xúc tác.

Trong quá trình này, về mặt hoá học: thực hiện phản ứng với một điều kiện khống chế nghiêm ngặt, giữa dòng khí H_2 hoặc $N_2 + 3H_2$:

$$Fe_3O_4\ (\text{rắn}) + 4H_2\ (\text{khí}) \rightleftharpoons 3Fe\ (\text{rắn}) + 4H_2O\ (\text{khí}) \quad \Delta H^o_{298} = 149{,}9\ \text{kJ/mol}$$

Sản phẩm là α-Fe dạng tinh thể phân tán ở dạng hạt mịn (~ 200 ⊕) nằm trong xúc tác. Đây chính là những trung tâm hoạt tính. Tuỳ mức độ hoàn nguyên (theo từ thông dụng trong công nghiệp) càng tăng, bề mặt riêng cũng như độ xốp (tỷ lệ thể tích mao quản/khối lượng hạt) tăng rõ rệt.

Ví dụ ở 450°C mức độ hoàn nguyên (%)	0	20%	60%	100%
bề mặt riêng (m^2/g)	0	2	6,5	10
ở 500°C bề mặt riêng (m^2/g)	0	0,8	2,2	4
độ xốp (ml/g)	0	0,01	0,035	0,065

Bảng 9.1

Hãng	Loại xúc tác	Thành phần phụ gia							Điều kiện làm việc		
		K_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	CoO_2	CoO	Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C	V, $10^4\ h^{-1}$
UCI Mỹ	C-73-3-02	0,6	2,4	1,4				5	4,9 ÷ 15	375 ÷ 475	0,6 ÷ 2
	C-73-1-01	0,5 ÷ 0,8	2 ÷ 3	0,7÷1,2		< 0,4			9,8 ÷ 98	400 ÷ 590	1 ÷ 5,6
ZCI Anh	35-4	0,8	2,5	2,0	0,3	0,4			14,7 ÷ 58,8	350 ÷ 550	2
	35-8	1	3,2	2,5	0,4	0,5			9,8 ÷ 58.8	350 ÷ 550	
BASF Đức	S6-10	0,54	2,9	2,8	0,32	0,35			9,8 ÷ 58.8	380 ÷ 530	3
Topspe Đan mạch	KM-1	0,66	2,85	3,27	0,28	0,78			9,8 ÷ 98	380 ÷ 550	1,5
ГИАП Liên Xô (cũ)	CA-1	0,7 ÷ 1	3 ÷ 4	< 0,7	< 0,7				9,8 ÷ 29,4	400 ÷ 550	3
	CA-1BП	0,87	2,85	1,90	0,9	0,35			9,8 ÷ 29,4	350 ÷ 550	
Casale Thuỵ Sĩ	C16.3.5	0,8 ÷ 2	2,5 ÷3,5	2 ÷2,5	0,1 ÷0,4	0,2 ÷0,6	0,5 ÷2,5		9,8 ÷ 29,4	350 ÷ 500	3
Trung Quốc	A110-1	0,6 ÷ 0,8	2,2 ÷ 2,6	1,4 ÷ 1,8		≤ 0,4			30	370 ÷ 550	
	A201	0,45 ÷ 0,7	1,9 ÷ 2,6	1 ÷ 1,5		≤ 0,4			20	380 ÷ 500	

Đối với một số loại xúc tác, có một số công trình công bố động học của quá trình, chủ yếu là phương trình động học xác định tốc độ của quá trình, song thực tế quá trình hoàn nguyên vẫn dựa vào thực nghiệm - hoặc dựa vào tín hiệu: nồng độ amoniac trong nước ngưng sau hoàn nguyên.

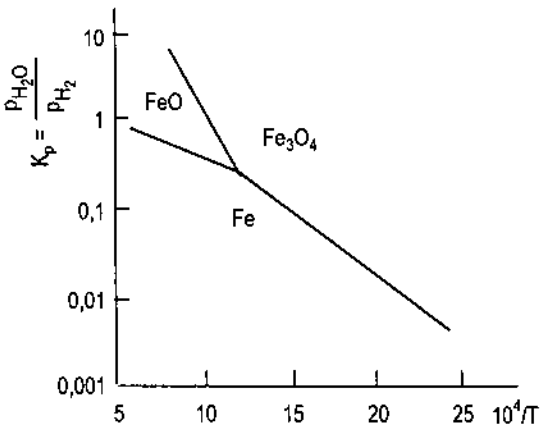
Về mặt định tính, có thể lưu ý:

Quá trình hoàn nguyên là quá trình thu nhiệt, phản ứng hai chiều tăng nhiệt độ có lợi cho phản ứng - tăng tốc độ sinh thành α-Fe; song ngược lại H_2O với hàm lượng lớn có thể chuyển α-Fe trở thành Fe_3O_4 quan hệ cân bằng giữa $Fe–O_2–H_2$ như hình 9.2.

Theo đó, ở $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,1$.

Ở 350°C toàn bộ Fe_3O_4 chuyển thành Fe (nếu thời gian đủ dài).

Nhiệt độ cũng vậy, càng cao càng có lợi cả về mặt cân bằng và vận tốc của phản ứng, song cần quan tâm đến khả năng làm tăng kích thước tinh thể sắt vừa hình thành, và đương nhiên phải giới hạn trong miền nhiệt độ làm việc của xúc tác.



Hình 9.2

Cũng từ đồ thị có thể coi H_2O như chất độc đối với xúc tác, cần quan tâm đến tỷ lệ H_2O/H_2, điều chỉnh tỷ lệ này qua tốc độ lưu lượng dòng khí, vì chính tốc độ lưu lượng này ảnh hưởng tới tỷ lệ nói trên.

Trong công nghiệp, quá trình hoàn nguyên tiến hành ngay trên thiết bị phản ứng, là giai đoạn mở máy của dây chuyền công nghệ.

Cũng do cấu trúc chính của xúc tác là tinh thể sắt mịn - hoạt tính cao nên khi dừng máy, tháo dỡ xúc tác - tuân thủ nghiêm ngặt quy trình công nghệ trong quá trình chuyển lại α-Fe về dạng Fe_3O_4 là một việc cực kỳ quan trọng chống hư hại xúc tác, thậm chí phản ứng giữa xúc tác với oxy hoặc không khí có thể mãnh liệt đến mức làm nóng chảy cả xúc tác lẫn thiết bị phản ứng chứa xúc tác. Trong công nghiệp quen gọi là: quy trình thuần hoá xúc tác: chuyển α-Fe về dạng Fe_3O_4.

Thường tiến hành thuần hoá ở áp suất thấp (0,3 ÷ 0,5 MPa), nhiệt độ thấp (< 130°C), dòng khí tuần hoàn bổ sung oxy dần từ 0,1% đến 21%, tuỳ biến động của nhiệt độ.

Các nhà chế tạo xúc tác khống chế nghiêm ngặt hàm lượng chất độc đưa vào theo nguyên liệu trong quá trình chế tạo (chủ yếu các nguyên tố và hợp chất của chúng: S, P, Cl, As...). Các nhà công nghệ cần đề xuất các quy định nghiêm ngặt, khống chế hàm lượng chất độc vĩnh viễn (S, P, Cl, As...). Các chất phá hỏng hoàn toàn xúc tác, không thể khôi phục hoạt tính; các chất độc tạm thời (các oxit H_2O, CO, CO_2) oxy hoá α-Fe thành oxit và có thể khôi phục khi trong dòng khí không còn chúng nữa.

Để giữ hoạt tính xúc tác, đảm bảo xúc tác làm việc lâu dài (khoảng 5 ÷ 7 năm) còn cần lưu ý những thông số ảnh hưởng tới tính chất vật lý của bề mặt như bụi, than, sự biến động thất thường của nhiệt độ...

Khá nhiều công trình nghiên cứu cơ chế của phản ứng tổng hợp trên xúc tác gốc oxit sắt, tương ứng đưa ra những phương trình động học.

Cơ chế của phản ứng và theo đó là phương trình động học của Temkin, Puzob được nói đến nhiều hơn, và kết quả tính toán ở điều kiện áp suất trung bình 30 MPa, nhiệt độ trong miền 400 ÷ 500°C khá phù hợp thực tế công nghiệp.

Ở đây tác giả giả thiết: bước hấp phụ N_2 trên trung tâm hoạt tính là bước chậm nhất; quá trình hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt do hai ông đề xuất - hay còn gọi là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt logarit; hấp phụ ở mức trung bình. Từ đó phương trình động học có dạng:

$$r = \frac{dN_{NH_3}}{dS} = k_1 . p_{N_2} . \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^a - k_2 . \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^b \quad (kmol/m^2.h)$$

k_1, k_2 - hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch;

p_i - áp suất riêng phần các cấu tử than gia phản ứng ở thời điểm xác định tốc độ phản ứng;

a, b - những hằng số thực nghiệm - với xúc tác Fe_3O_4 a = b = 0,5 hoặc ở áp suất cao, chính xác hơn dùng fougat thay cho áp suất riêng phần

$$\frac{dN_{NH_3}}{dS} = \left[k_1 . f_{N_2} . \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2}\right)^a - k_1 . \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3}\right)\right] . e^{-(\overline{V}_a - a\overline{V}_s) . \frac{P}{RT}}$$

trong đó $\overline{V}_a$, $\overline{V}_s$ - thể tích mola của hợp chất trung gian bề mặt và nitơ ở dạng hấp phụ (cm^3/mol), với xúc tác oxit sắt có thể lấy giá trị $\overline{V}_a = \overline{V}_s = 27\ cm^3$.

Phương trình động học trên dùng trong miền áp suất 1 ÷ 50 MPa. Trong tính toán, thiết kế công nghệ thường chuyển các phương trình trên về dạng dễ tính hơn như sau:

$$\frac{dY_{NH_3}}{d\tau} = \frac{V_o . dY_{NH_3}}{dV_R}$$

$$= k.p^{-0,5}.(1 - Y_{io})^{-1,5} . \frac{\left[L^2.(1 - Y_{io})^4 (1 - bY_{NH_3})^4 - Y_{NH_3}^2\right]\left[1 + Y_{NH_3}\right]^2}{Y_{NH_3}.(1 - bY_{NH_3})^{1,5}}$$

$$L = \frac{y_{NH_3}^*}{\left[1 - y_{NH_3}^* - y_{io}^*(1 + y_{NH_3}^*\right]^2} = 0,325.K_P.P$$

$$b = \frac{1 + y_{io}}{1 - y_{io}}; \qquad \frac{k_1}{k_2} = K_P^2$$

$$k = \left(\frac{4}{3}\right)^{1,5} .22,4.\delta.k_2$$

Trong các công thức trên $\tau = \frac{V_R}{V_o}$ chỉ thời gian tiếp xúc

V_R - thể tích vùng phản ứng (m^3);

V_o - tốc độ lưu lượng dòng nguyên liệu (m^3/h);

P - áp suất tổng hợp (atm);

y_i^* - chỉ nồng độ tính theo % thể tích - ở trạng thái cân bằng;

y_i - chỉ nồng độ tính theo % thể tích - ở trạng thái xác định r;

Y_{io} - hàm lượng khí trơ trích trong dòng khí không có amoniac (% V);

Y_{NH_3} - hàm lượng NH_3 (% V);

δ - bề mặt riêng xúc tác (cm^2/cm^3).

Từ các phương trình trên có thể xác định thời gian phản ứng từ nồng độ NH_3 bằng không đến nồng độ Y_{NH_3}.

$$\tau_o = p^{0,5} \int_0^{Y_{NH_3}} \frac{Y_{NH_3}(1 - bY_{NH_3})^{1,5}}{k.(1 + Y_{NH_3})} \cdot \frac{(1 - Y_{io})^{1,5}.dY_{NH_3}}{L^2.(1 - Y_{io})^4.(1 - bY_{NH_3})^4 - Y_{NH_3}^2}$$

Cần lưu ý, xúc tác dùng trong tổng hợp NH_3 phần lớn có kích thước hạt trong miền 8 ÷ 15 mm. Mặc dù hoạt tính xúc tác dần được nâng cao, song cho tới nay hầu hết phản ứng xúc tác hệ khí - rắn này đều diễn ra trong miền khuếch tán trong, nghĩa là cần tính đến hiệu suất lợi dụng bề mặt trong của xúc tác. Khi đó tốc độ thực của phản ứng tính bằng:

$$r_{ktt} = k.f(y).\eta$$

Tính toán hiệu suất η khá phức tạp vì:

$$\eta = f(R.C_i.n.T.P)$$

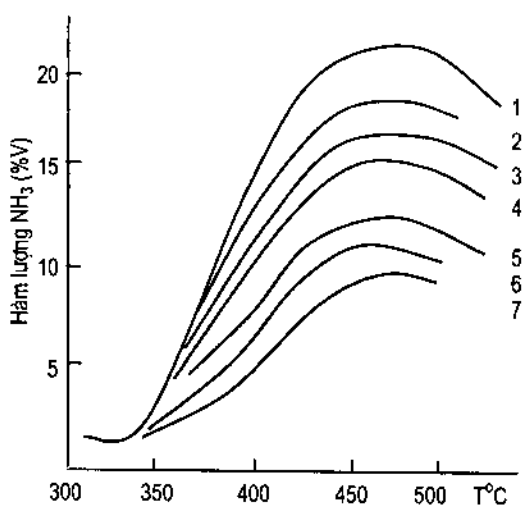
trong đó R - đường kính hạt xúc tác;

C_i - nồng độ các cấu tử ở mỗi một hiệu suất chuyển hoá xác định, tương ứng nhiệt độ T, áp suất P;

n - bậc của phản ứng - phản ánh dạng của phương trình động học.

Trong trường hợp thiết kế công nghệ - có thể tham khảo số liệu kinh nghiệm trên hình 9.3, để xác định hàm lượng NH_3 khi ra khỏi vùng phản ứng. Ở điều kiện áp suất 30 MPa, tốc độ lưu lượng 30000 h^{-1}.

Ngoài ra, trong nhiều trường hợp cụ thể có thể dùng những công thức thuần tuý kinh nghiệm để tính những thông số cần thiết.



Hình 9.3.

Đường kính hạt: 1: 0,6 mm; 2: 2,5 mm; 3: 3,75 mm; 4: 6,24 mm; 5: 8,03 mm; 6: 10,2 mm; 7: 16,25 mm

Ví dụ: Phương trình cũng của Temkin, song chỉ chú ý đến phản ứng thuận; làm việc với xúc tác gốc oxit sắt, phụ gia Al_2O_3 và K_2O (cũng có thể cho giá trị gần đúng - vì phản ứng ở khá xa trạng thái cân bằng):

$$\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k_1 \frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}}$$

Trong đó k_1 có giá trị:

t^oC	425	450	475	500	525
$k_1.10^{-4}$	0,32	0,94	2,27	5,34	11,8

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng bằng 14 kcal/mol hoặc tính hàm lượng NH_3 trong khí sau phản ứng (x) (% mol)

$$\frac{k_1}{V_o \cdot p^{0,5}} = -0,5(1 + x)(1 - x)^4 \ln\left[1 - \frac{x^2(1 - x_m^*)}{x^*(1 - x)^4}\right]$$

Trong đó p: áp suất (atm);

x^* - hàm lượng NH_3 ở trạng thái cân bằng;

k_1 - hằng số tốc độ phản ứng;

V_o - tốc độ lưu lượng (giờ$^{-1}$) hoặc đơn giản hơn, công thức tính cường độ sản xuất của xúc tác

$$g = 0,771.V_o.a_1.\delta$$

a_1 - phần trăm NH_3 hình thành trong tháp, tính bằng $\frac{A_1 - A_2}{100 + A_2}$

A_1, A_2: hàm lượng NH_3 nơi ra và vào thiết bị (% mol).

δ - sự giảm thể tích hệ khí do phản ứng = $\frac{100 + A_2}{100 + A_1}$.

Trong những năm gần đây, xuất hiện xúc tác kim loại quý ruthenium trên chất mang graphit hoặc gốm thay cho xúc tác gốc oxit sắt. Vấn đề này sẽ đề cập ở chương sau.

3. Vấn đề cân bằng lỏng hơi trong hệ NH_3

Sản phẩm sau phản ứng là một hỗn hợp khí H_2, N_2, khí trơ và NH_3. Do đặc điểm vận tốc của phản ứng, nồng độ trong khí sản phẩm đều thấp, khoảng 16 ÷ 20%. Cần dựa vào làm lạnh để tách NH_3 ngưng tụ dưới dạng lỏng. Phần nitơ, hydro chưa phản ứng quay tuần hoàn trở lại tháp tổng hợp.

Nồng độ NH_3 ở trạng thái cân bằng x_{NH_3} (tính theo % thể tích) thay đổi theo nhiệt độ và áp suất. Tính theo công thức của A. Mikhel:

$$\lg x_{NH_3} = 2,3591 + \frac{6,56799}{\sqrt{10,2P}} = \frac{1168,1288}{(273 + t)}$$

P - áp suất (MPa);

t - nhiệt độ (^oC).

Trong công nghệ, coi như quá trình làm lạnh đạt trạng thái cân bằng pha trong thiết bị. Có thể trực tiếp dùng công thức này để tính lượng NH_3 thu được trong thiết bị phản ứng.

III. NHỮNG VẤN ĐỀ CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP NH_3

1. Điều kiện công nghệ

Hiện nay, dựa vào áp suất của dây chuyền thường chia ra làm 3 loại:

Hệ thống làm việc ở áp suất thấp	10 ÷ 20 MPa
Hệ thống làm việc ở áp suất trung bình	20 ÷ 35 MPa
Hệ thống làm việc ở áp suất cao	45 ÷ 100 MPa

Tuỳ loại xúc tác khác nhau, áp suất tổng hợp có thể khác nhau. Song có một số đặc điểm chung:

Về nhiệt độ: phản ứng tổng hợp là phản ứng trong hệ không đồng nhất, khí rắn, hai chiều và toả nhiệt. Vì vậy như phản ứng cùng loại, có điều kiện tối ưu. Nhiệt độ tối ưu giảm dần theo hiệu suất chuyển hoá càng tăng. Thường xác định nhiệt độ tối ưu qua giá trị dr/dT = 0 (ứng với nồng độ ban đầu và hiệu suất chuyển hoá nhất định).

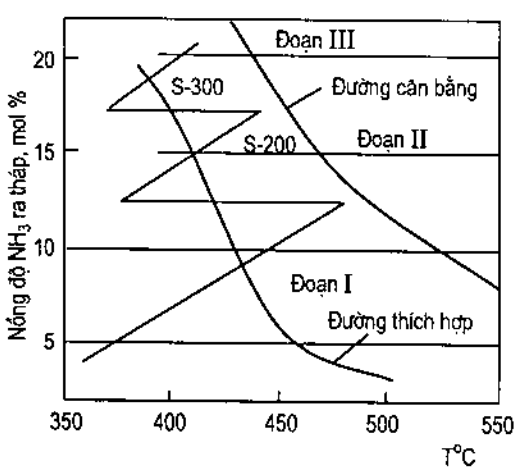
Về giá trị miền nhiệt độ làm việc: tuỳ loại xúc tác sử dụng.

Để đảm bảo nhiệt độ làm việc quanh miền tối ưu, sử dụng loại thiết bị truyền nhiệt nội bộ hoặc trung gian. Phần thiết bị truyền nhiệt trung gian hoặc dùng hình thức gián tiếp, hoặc trực tiếp bằng cách truyền nhiệt từ chất tải nhiệt lạnh qua thành ống của thiết bị truyền nhiệt, hoặc bổ sung khí nguyên liệu lạnh (120 ÷ 150^oC) vào giữa hai đoạn của phản ứng xúc tác.

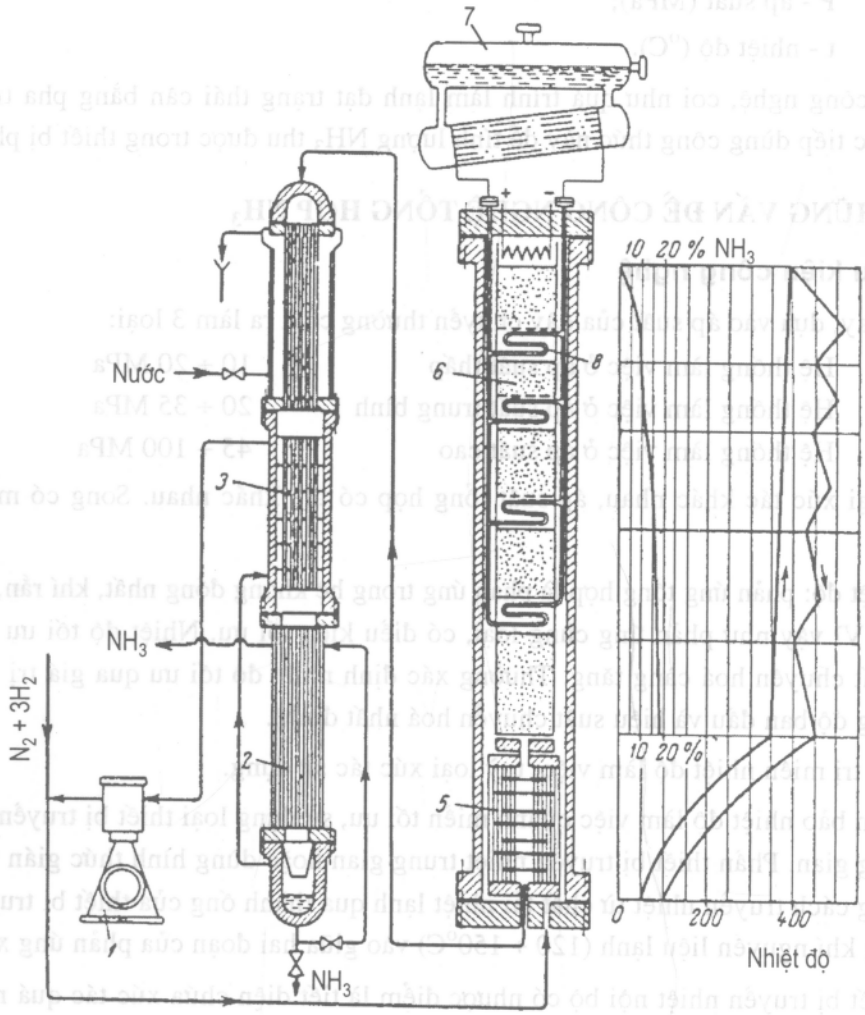
Do thiết bị truyền nhiệt nội bộ có nhược điểm là tiết diện chứa xúc tác quá nhỏ so với tiết diện dọ dựng xúc tác nên lượng xúc tác bị hạn chế; năng suất thiết bị quá thấp; không hợp với dây chuyền có sản lượng lớn, nên chỉ dùng cho hệ cỡ 100 ÷ 150 tấn NH_3/ngày. Hiện hầu hết đều chuyển thành thiết bị truyền nhiệt trung gian.

Hình 9.4 cho một hình ảnh về tháp tổng hợp 3 đoạn trên xúc tác oxit sắt của hãng Topsoe.

Hình 9.5 giới thiệu một loại tháp tổng hợp trên xúc tác oxit sắt, 5 đoạn, thiết bị làm lạnh trung gian sản xuất hơi nước 16 at, năng suất 300 tấn/ngày đêm, áp suất tổng hợp 300 at, lượng xúc tác 6,4 m^3. Bên cạnh là đường phân bố nhiệt độ và nồng độ NH_3 theo chiều cao tháp.



Hình 9.4



Hình 9.5

1. bơm tuần hoàn; 2. thiết bị làm lạnh bằng NH_3; 3. thiết bị làm lạnh; 4. thiết bị làm lạnh bằng nước; 5. thiết bị trao đổi nhiệt; 6. xúc tác; 7. bình phát sinh hơi nước; 8. ống truyền nhiệt

Về thành phần khí nguyên liệu: Quá trình tổng hợp NH_3, dòng khí đưa vào tháp bao gồm hai phần: khí nguyên liệu từ công đoạn chế tạo khí nguyên liệu đưa sang với tỷ lệ H_2/N_2 khoảng 3 ÷ 3,1; 0,5% khí trơ (CH_4, Ar) và khí sản phẩm của quá trình tổng hợp sau khi đã tách phần lớn NH_3 (bao gồm H_2/N_2, NH_3 và khí trơ). Gọi chung là khí tuần hoàn.

Ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng chủ yếu có hai loại khí: một loại là hỗn hợp H_2 và nitơ và một loại là khí trơ.

Với H_2 và nitơ, đương nhiên nồng độ càng cao càng có lợi cho phản ứng kể cả tăng tốc độ phản ứng và chuyển dịch cân bằng. Có thể dựa vào phương trình động học để tính tỷ lệ $H_2/N_2 = \gamma$ với giá trị tối ưu. Ví dụ với phương trình Temkin, γ tối ưu ứng với giá trị 1,5.

Tuy vậy tiêu hao theo phản ứng với hệ số tỷ lượng = 3/1; giá trị tối ưu lập tức bị phá vỡ. Vì vậy trong công nghiệp đều giữ tỷ lệ $\gamma = 3/1$; hoặc trong trường hợp bổ sung khí lạnh, thường bổ sung hỗn hợp khí giàu H_2, tách từ khí phóng không.

Với khí trơ: do dòng khí đi tuần hoàn, nên nồng độ khí trơ tăng dần trong dòng tuần hoàn. Hàm lượng khí trơ tăng, tương tự giảm áp suất riêng phần cấu tử khác; do vậy tốc độ phản ứng, cân bằng phản ứng bị giảm tương ứng với mức giảm do áp suất tổng hợp hạ thấp gây nên.

Dựa vào tính toán kinh tế để xác định nồng độ khí trơ trong khí tuần hoàn (cũng là khí nguyên liệu đưa vào tổng hợp NH_3); một bài toán giữa tác hại do giảm tốc độ phản ứng, cân bằng phản ứng và tổn thất N_2, H_2, NH_3 do thải bỏ.

Khống chế nồng độ này bằng cách phóng không (hoặc định kỳ hoặc liên tục) một lượng khí tuần hoàn. Lượng khí phóng không cần tính toán dựa vào lượng khí trơ đưa vào hệ thống trong khí mới bằng lượng khí trơ phóng không.

Hiện nay thường giữ hàm lượng khí trơ trong khí tuần hoàn chừng 8 ÷ 12% (tổng CH_4 và Ar). Như vậy dòng khí nguyên liệu có thành phần: 8 ÷ 12 % khí trơ; 3% NH_3; còn lại là hỗn hợp H_2/N_2 với tỷ lệ 3/1.

Về áp suất: áp suất làm chuyển dịch cân bằng, làm tăng tốc độ của phản ứng thuận cũng như giảm tốc độ của phản ứng nghịch, tạo điều kiện dễ dàng cho phân tách NH_3 sản phẩm khỏi dòng khí tuần hoàn; cường độ sản xuất của thiết bị lớn; hiệu ứng nhiệt lớn... Hạn chế duy nhất của áp suất là đầu tư cho thiết bị trong dây chuyền, mức độ khó khăn đối với yêu cầu của thiết bị.

Vì vậy tuỳ tình hình kinh tế kỹ thuật của đất nước để chọn áp suất làm việc. Có một thời ở nước ta và một số nước có hoàn cảnh tương tự, cho rằng nên chọn công nghệ 300 at, một số nước tiên tiến chọn áp suất cỡ 1000 at, thậm chí cao hơn.

Tuy vậy hiện nay xuất phát từ khả năng chế tạo xúc tác hoạt tính cao, có khả năng làm việc ở nhiệt độ thấp - có lợi cho động lực của phản ứng tổng hợp; thêm nữa khả năng chế tạo và sử dụng loại máy nén tuôcbin làm việc ở áp suất cao và vốn có hiệu suất cao, đẩy mạnh xu thế tổng hợp ở áp suất thấp - cỡ 10 ÷ 15 MPa.

2. Dây chuyền công nghệ

Hình 9.6 giới thiệu dây chuyền công nghệ công đoạn tổng hợp NH_3 ở áp suất trung bình 30 MPa, năng suất 1360 tấn/ngày. Khí nguyên liệu tổng hợp có hàm lượng 0,3% Ar, 1% CH_4, 20 ppm CO, CO_2, trộn với khí tuần hoàn qua 4 lớp xúc tác của tháp tổng hợp NH_3 (2) - có bổ sung khí lạnh trung gian; tiến hành tổng hợp ở 31,5 MPa, sản phẩm khí có hàm lượng NH_3 khoảng 14 ÷ 16% (NH_3), nhiệt độ khoảng 480 ÷ 530°C, tiến hành làm lạnh xuống 335°C, và ra khỏi tháp tổng hợp, làm lạnh tiếp bằng nước ở thiết bị làm lạnh số (3) hạ nhiệt độ xuống 215°C, làm lạnh tiếp trong thiết bị làm lạnh số (4) bằng khí tuần hoàn xuống

60 ÷ 75°C, qua thiết bị làm lạnh bằng không khí (5) hạ nhiệt độ xuống 30 ÷ 40°C; ở đây NH_3 ngưng tụ, tách ra khỏi khí trong thiết bị phân ly số (6); NH_3 sản phẩm đưa về kho chứa sau khi qua màng lọc (8) ở áp suất 2 MPa.

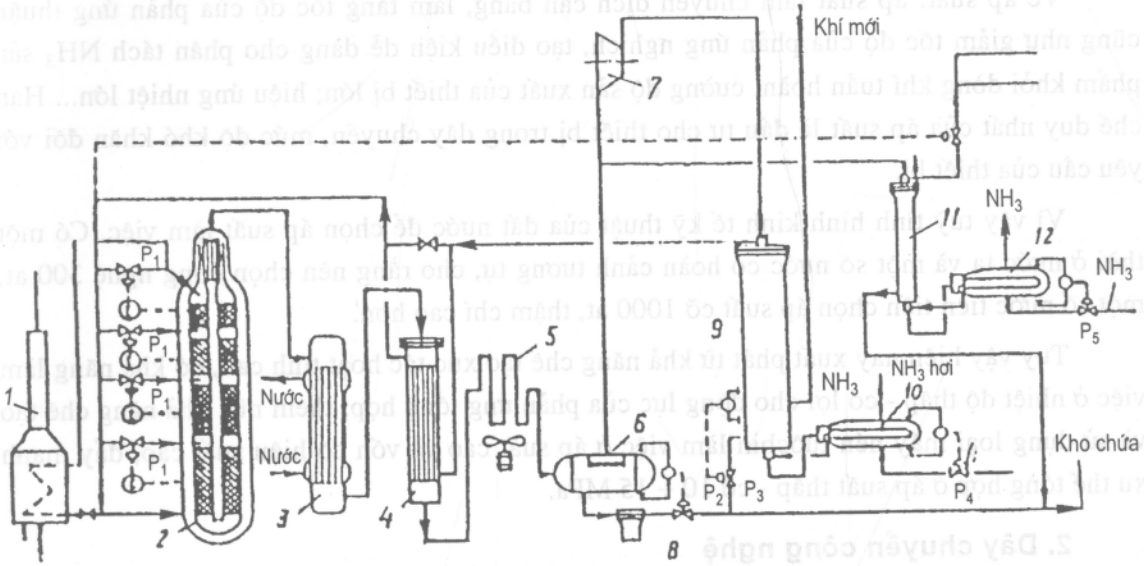
Hỗn hợp khí sau khi tách NH_3 còn lại 10 ÷ 12% NH_3. Qua máy nén tuần hoàn (7) nâng áp suất lên 31,5 MPa - nhằm bổ sung tổn thất áp suất trên thiết bị và đường ống.

Từ máy nén (7) khí qua thiết bị truyền nhiệt (9), thiết bị làm lạnh bằng NH_3 trong hệ máy băng (10), hạ nhiệt độ xuống 5 ÷ 2°C, qua thiết bị phân ly đặt trong thiết bị truyền nhiệt (9) - sản phẩm lỏng qua giảm áp xuống 2 MPa đưa về kho chứa cùng sản phẩm phân ly từ thiết bị số (6).

Sau khi trộn với khí mới (hỗn hợp khí nguyên liệu), khí tuần hoàn có hàm lượng NH_3 (chừng 3%), khí trơ (chừng 8 ÷ 10%), quay trở lại tháp tổng hợp NH_3, hình thành một chu trình tuần hoàn.

Để tách khí trơ, trích một lượng khí phóng không trong dòng khí tuần hoàn.

Khí phóng không qua thiết bị ngưng tụ phân ly (11), thiết bị làm lạnh bằng NH_3 (12), thu hồi NH_3 dưới dạng sản phẩm ngưng tụ. Phần khí đưa về dùng làm nhiên liệu, hoặc qua hấp phụ, thu hồi khí hydro.



Hình 9.6. Sơ đồ dây chuyền tổng hợp NH_3 ở 30 MPa

Cũng có một số dây chuyền sử dụng bộ gia nhiệt ngoài (1) phục vụ việc nâng nhiệt độ tháp tổng hợp bằng khí nóng - khí này được nâng nhiệt nhờ đốt nguyên liệu.

Cũng có nơi dùng điện trở đặt ngay trong tháp tổng hợp.

Một số dây chuyền - nhất là dây chuyền năng suất lớn, để triệt để khử CO, CO_2 còn

đặt thêm tháp metan hoá, thực hiện phản ứng chuyển CO và CO_2 thành metan trên xúc tác.

Cùng với dây chuyền ở áp suất này còn có các hệ nhỏ: 200 tấn NH_3/ngày, hệ trung bình 600 ÷ 900 tấn/ngày.

Những dây chuyền áp suất thấp (10 ÷ 15 MPa); những dây chuyền áp suất cao (100 MPa) đều có cấu trúc tương tự dây chuyền này - điều khác biệt ở mức độ làm lạnh (dẫn đến mức độ phức tạp khác nhau ở hệ thiết bị làm lạnh).

Dây chuyền áp suất thấp, để phân ly được NH_3 như mức độ ở áp suất trung bình cần làm lạnh xuống -20^oC là đủ. Một vài dây chuyền, đặc biệt ở áp suất cao có thể thực hiện chế độ ghép các tháp tổng hợp kèm với hệ làm lạnh bằng nước thành một chuỗi nối tiếp, thay cho hệ thống làm việc tuần hoàn. Về quy mô sản xuất, cũng có những cơ sở sử dụng quy mô nhỏ (180 ÷ 200 tấn/ngày), đặc biệt ở những vùng xa biển, vùng có nguồn nguyên liệu với trữ lượng nhỏ.

3. Thiết bị trong dây chuyền

Thiết bị quan trọng nhất trong dây chuyền là tháp tổng hợp NH_3. Thay đổi cấu tạo tháp tổng hợp, gắn liền với tìm xúc tác mới là hai hướng được coi là nhiều tiến bộ nhất trong tổng hợp NH_3.

Nhiều năm gần đây, sử dụng ruthemin như một loại xúc tác mới nhất; trải qua một giai đoạn dài ruthemin quá đắt, dẫn đến hạn chế mức sử dụng xúc tác này. Cho đến nay do giá thành hạ, xúc tác được sử dụng rộng rãi hơn. Ưu thế ở chỗ hoạt tính cao nên lượng xúc tác dùng ít, áp suất làm việc thấp, nhiệt độ cao, độ bền và tuổi thọ đạt yêu cầu, nhất là khi tìm được các chất mang tốt như chất mang graphit (hãng Kellog); gốm (hãng Topsoe).

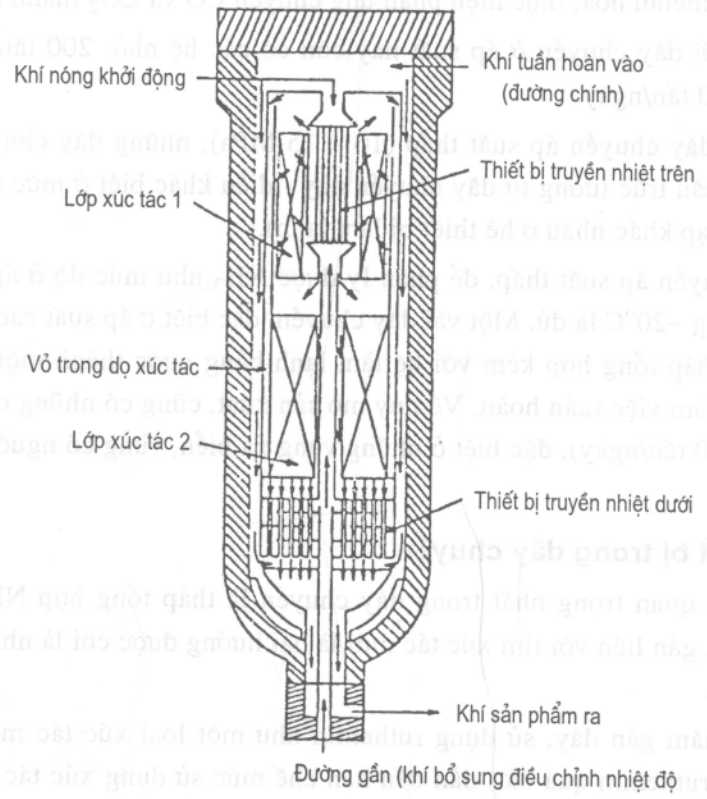
Về thông số vật lý của xúc tác. Cố gắng dùng xúc tác có đường kính hạt nhỏ nhằm giảm ảnh hưởng của khuếch tán trong, về cấu trúc lớp xúc tác - cố gắng làm lớp xúc tác mỏng nhằm giảm tổn thất áp suất, song đảm bảo nạp một lượng xúc tác tối đa trên một đơn vị thể tích. Về cấu trúc tháp và dây chuyền - cố gắng thu hồi nhiệt phản ứng để sản sinh hơi nước, cung cấp cho máy phát điện, hoặc phát lực giảm năng lượng tiêu hao trong 1 tấn sản phẩm.

Trên cơ sở những nguyên tắc trên, hiện nay chỉ có các cơ sở sản xuất quy mô nhỏ (cỡ 180 tấn/ngày) còn sử dụng thiết bị truyền nhiệt nội bộ còn đều chuyển sang thiết bị truyền nhiệt trung gian.

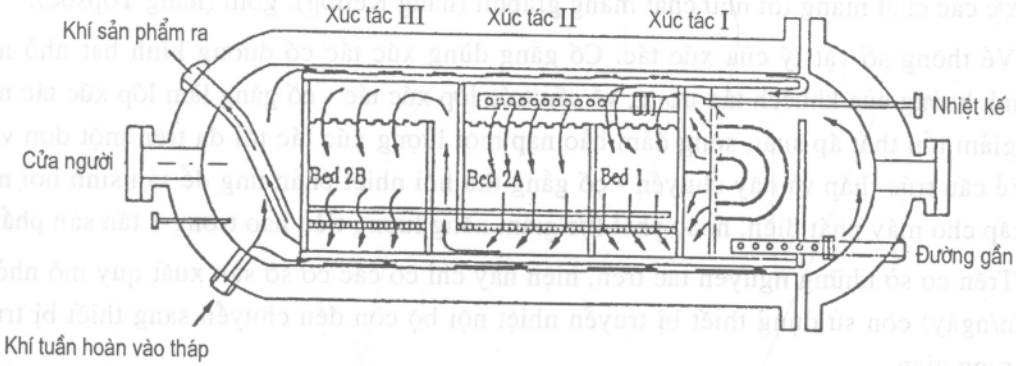
Dòng khí đi chuyển từ dạng hướng trục (thẳng góc với tiết diện tháp) sang hướng kính (đi từ tâm ra hoặc ngược lại - theo chiều của đường bán kính tháp).

Hình 9.5 giới thiệu cấu tạo một loại tháp có thiết bị truyền nhiệt trung gian, dòng khí đi hướng trục, thu hồi nhiệt phản ứng sản xuất hơi nước.

Hình 9.7 giới thiệu sơ đồ cấu tạo tháp có thiết bị truyền nhiệt trung gian, dòng khí đi hướng kính (tháp Topsoe S-200).



Hình 9.7. Tháp Topsoe - 200

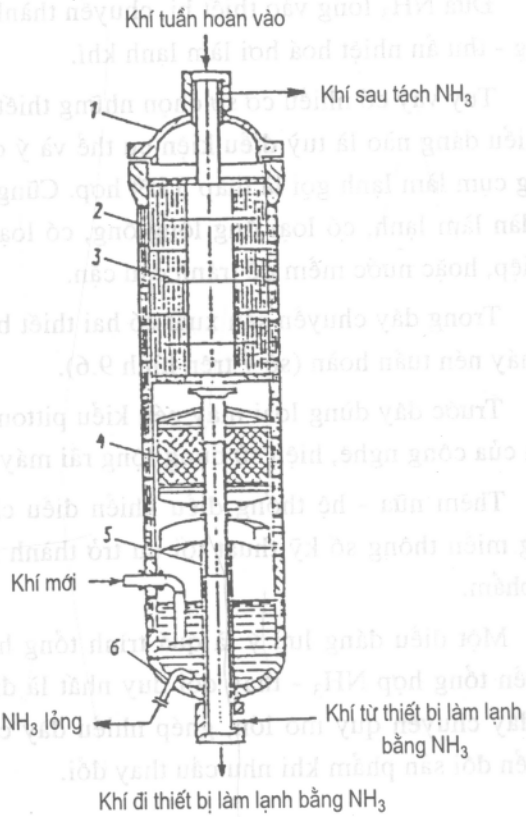


Hình 9.8. Tháp Kellog loại nằm

Hình 9.8 giới thiệu sơ đồ cấu tạo của tháp tổng hợp loại nằm (tháp của hãng Kellog).

Hình 9.9 giới thiệu sơ đồ cấu tạo thiết bị làm lạnh kèm bộ phận phân ly NH_3 sản phẩm ở dạng lỏng.

Phần dưới tháp là thiết bị tách NH_3 lỏng. Phần trên là thiết bị truyền nhiệt giữa khí tuần hoàn và khí đã tách NH_3.



Hình 9.9

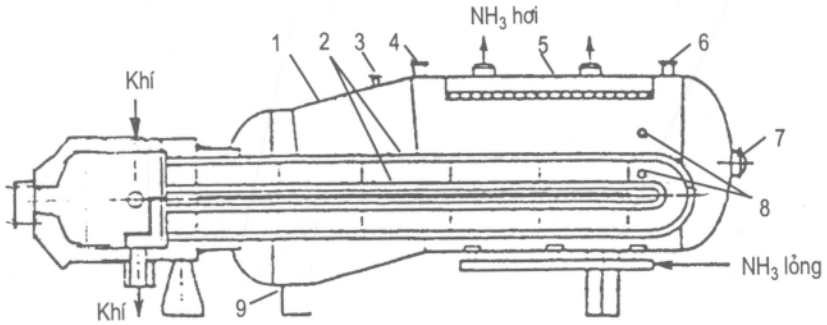
1. nắp thiết bị; 2. thành thiết bị; 3. thiết bị truyền nhiệt; 4. vòng đệm phân tách NH_3 lỏng; 5. ống trung tâm; 6. ngăn chứa NH_3 lỏng

Khí từ tuôcbin đi vào tháp (khí tuần hoàn), đi ngoài khe ống, sau đó đưa sang thiết bị làm lạnh tiếp bằng NH_3 bay hơi.

Sau khi làm lạnh xuống -2^oC, khi quay trở lại qua bộ phận phân ly NH_3 sản phẩm.

Thể lỏng tách ra khỏi đáy tháp; khí đi lên theo trong ống về tháp tổng hợp NH_3.

Hình 9.10 giới thiệu thiết bị làm lạnh bằng NH_3 (số 12 hình 9.6). Hỗn hợp khí từ thiết bị làm lạnh (số 9) qua đi vào dàn truyền nhiệt chữ U hạ nhiệt độ xuống -2^oC trở về thiết bị phân ly NH_3 (4) trong thiết bị làm lạnh (9).



Hình 9.10. Thiết bị làm lạnh bằng NH_3

1. nắp; 2. dàn ống truyền nhiệt chữ U; 3. ống dẫn đo áp suất trong thiết bị; 4, 5. ống dẫn nối các thiết bị an toàn; 6. đường dẫn hơi NH_3; 7. cửa sửa chữa; 8. ống đo mức lỏng; 9. ống xả

Đưa NH_3 lỏng vào thiết bị, chuyển thành pha hơi trong thiết bị và trở về hệ thống máy băng - thu ẩn nhiệt hoá hơi làm lạnh khí.

Tuy vậy có nhiều cơ sở chọn những thiết bị có cấu tạo khác như dạng đứng. Chọn thiết bị kiểu dáng nào là tuỳ điều kiện cụ thể và ý đồ của người thiết kế. Hình 9.5 giới thiệu một dạng cụm làm lạnh gọi là tháp 3 kết hợp. Cũng như vậy, đối với thiết bị làm lạnh bằng nước, có dàn làm lạnh, có loại ống lồng ống, có loại ống chùm... với chất tải nhiệt là nước công nghiệp, hoặc nước mềm để tránh cáu cặn.

Trong dây chuyền sản xuất có hai thiết bị quan trọng là máy nén hỗn hợp khí $N_2 + H_2$ và máy nén tuần hoàn (số 7 trên hình 9.6).

Trước đây dùng loại máy nén kiểu pittong, máy tuần hoàn cũng vậy. Theo với sự phát triển của công nghệ, hiện sử dụng rộng rãi máy nén và máy nén tuần hoàn kiểu tuôcbin.

Thêm nữa - hệ thống điều khiển điều chỉnh tự động nhằm đưa quá trình hoạt động trong miền thông số kỹ thuật tối ưu trở thành những biện pháp quan trọng để hạ giá thành sản phẩm.

Một điều đáng lưu ý là quá trình tổng hợp methanol có thể thực hiện trên cùng dây chuyền tổng hợp NH_3 - thay đổi duy nhất là điều kiện công nghệ và xúc tác. Vì vậy trong các dây chuyền quy mô lớn, ghép nhiều dây chuyền đơn vị, người ta tạo điều kiện có thể chuyển đổi sản phẩm khi nhu cầu thay đổi.

Chương X

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AXIT NITRIC

Axit nitric là một trong những hợp chất được chế tạo sớm nhất, đại thể ở quy mô công nghiệp đã trải qua các phương pháp:

Axit hoá natri nitrat bằng axit sunfuric (trước năm 1920).

Trực tiếp tổng hợp từ nitơ và oxy (bắt đầu năm 1902).

Cuối cùng là phương pháp oxy hoá NH_3 xuất hiện ở Đức từ 1908.

Cho tới nay phương pháp này trở thành phương pháp chính để chế tạo HNO_3 trong quy mô công nghiệp.

75% axit nitric sản phẩm được sử dụng làm phân bón, dưới dạng nồng độ 50 ÷ 65%; phần lớn dùng trong phân huỷ quặng photphat chế tạo nitrophotphat. Một phần dùng để chế tạo các hợp chất nitro cacbua thơm (nitro-aromatics) và nitroalkan; phần lớn dùng trong công nghiệp thuốc nổ. Axit còn dùng trong chế tạo axit adipic - một hợp chất trung gian trong sản xuất nylon (trường hợp này dùng axit đặc).

Axit nitric là một loại axit mạnh, chất oxy hoá mạnh.

Trong thương trường thường có hai loại - loại oxit loãng có nồng độ HNO_3 khoảng 42 ÷ 65%; axit đậm đặc khoảng 96,0% ÷ 98,5% HNO_3.

Có thể trực tiếp chế tạo axit loãng, sau đó cô đặc; cũng có thể trực tiếp chế tạo axit đặc.

Ở đây chỉ bàn đến phương pháp chế tạo HNO_3 từ NH_3:

1. Nguyên liệu: không khí, NH_3, không có những tạp chất có hại đối với xúc tác như: bụi, dầu... các nguyên tố hoặc hợp chất của As, Bi, P, Pb, S, Si, Sn là nguyên liệu cho quá trình chế tạo.

2. Quá trình chế tạo axit loãng bao gồm các bước:

- Oxy hoá NH_3 tạo sản phẩm oxit nitơ;
- Oxy hoá oxit nitơ thành dioxit nitơ.
- Hấp thụ dioxit nitơ - phản ứng với nước tạo axit nitric.

I. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AXIT NITRIC LOÃNG

A. Quá trình oxy hoá NH_3

Oxit nitơ - sản phẩm của quá trình oxy hoá NH_3 có thể có nhiều sản phẩm từ hoá trị không đến hoá trị 5 (N_2, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5). Song có thể coi những phản ứng sau là phản ứng chính:

1. $4NH_3\,(g) + 5O_2\,(g) \rightarrow 4NO\,(g) + 6H_2O\,(g) + 227\ (kJ/mol)$

2. $2NH_3\,(g) + 2O_2\,(g) \rightarrow N_2O\,(g) + 3H_2O\,(g) + 276\ (kJ/mol)$

3. $4NH_3\,(g) + 3O_2\,(g) \rightarrow 2N_2\,(g) + 6H_2O\,(g) + 317\ (kJ/mol)$

Một số phản ứng phụ khác:

4. $4NH_3\,(g) + 6NO\,(g) \rightarrow 5N_2\,(g) + 6H_2O\,(g) + 451\ (kJ/mol)$

Phản ứng thường tiến hành ở nhiệt độ cao, có phản ứng phân huỷ NH_3

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$$

Để đảm bảo thúc đẩy phản ứng một cách chọn lọc, chuyển chủ yếu NH_3 thành NO theo phản ứng (1), biện pháp sử dụng duy nhất là thực hiện oxy hoá NH_3 trên xúc tác. Hiện Pt được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

Thành phần chính của xúc tác Pt là Pt, ngoài ra còn pha thêm Pd và Rh nhằm nâng cao thêm hoạt tính và cường độ xúc tác. Thường kéo bạch kim dạng sợi có đường kính 0,04 ÷ 0,09 mm dệt thành lưới, hoặc dệt thành lỗ hình thoi - nhằm tăng cường độ chịu kéo của lưới ở nhiệt độ cao - các nước phương Tây thường dùng loại này.

Loại lưới mới chế tạo, nhẵn bóng, hoạt tính kém - cần qua giai đoạn hoạt hoá - có thể thực hiện hoạt hoá Pt ngay trong thiết bị phản ứng bằng cách hoạt hoá trên ngọn lửa hydro, cũng có thể hoạt hoá bằng ngọn lửa cồn - lưới Pt qua hoạt hoá mất màu sáng kim loại song hoạt tính tăng rất nhanh. Sau đó thực hiện phản ứng oxy hoá ở 900°C.

Trên xúc tác Pt, phản ứng cơ bản là 3 phản ứng đầu. Ở nhiệt độ 900°C hằng số cân bằng của các phản ứng trên có giá trị như sau:

$$k_1 = \frac{p_{NO}^4 \cdot p_{H_2O}^6}{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^5} = 10^{-53}$$

$$k_2 = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{H_2O}^6}{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^4} = 10^{-61}$$

$$k_3 = \frac{p_{N_2}^2 \cdot p_{H_2O}^6}{p_{NH_3}^4 \cdot p_{O_2}^3} = 10^{-67}$$

Như vậy 3 phản ứng này đều là phản ứng một chiều và có thể thấy nếu thời gian phản ứng đủ dài, sản phẩm cuối cùng của hệ phản ứng sẽ là N_2.

Pt thúc đẩy một cách chọn lọc phản ứng (1).

Về cơ chế của phản ứng này trên xúc tác Pt, năm 1934 Bodenstein và năm 1959 Akrause đưa ra cơ chế: oxy và NH_3 bị hấp phụ trên trung tâm hoạt tính, phản ứng với nhau thành hydroxyl amin bị hấp phụ, sản phẩm hấp phụ tạo thành phản ứng tiếp với oxy tạo HNO_2 và sau đó phân huỷ thành sản phẩm cuối cùng:

$$NH_3 + \frac{1}{2}O_{2\ \text{hấp phụ}} \rightarrow NH_2OH_{\text{hấp phụ}}$$

$$NH_2OH_{\text{hấp phụ}} + O_2 \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

$$4HNO_2 \rightarrow 4NO + 2H_2O + O_2$$

Hầu hết các quá trình nghiên cứu tính toán đều thừa nhận, phản ứng xúc tác hệ khí - rắn này nằm trong miền khống chế của khuếch tán ngoài. Tốc độ của quá trình khuếch tán NH_3 đến bề mặt xúc tác chậm, quyết định tốc độ của cả quá trình phản ứng. Như vậy hoàn toàn có thể dựa vào phương trình truyền chất:

$$\frac{dp_{NH_3}}{dt} = k_{NH_3g} \cdot \left(p_{NH_3g} - p_{NH_3s}\right) \quad (\text{kmol/giờ.m}^2)$$

trong đó $p_{i(g)}$: áp suất riêng phần các cấu tử trong pha hơi và p_s (trên bề mặt). Trong trường hợp phản ứng một chiều này $p_{NH_3s} = 0$

k_{NH_3g} : hệ số cấp khối của NH_3 qua màng trở lực pha khí.

Tính toán thông qua chuẩn số J_D của chuyển khối và J_H của truyền nhiệt:

$$J_D = J_H$$

Kết quả tính toán rất phù hợp với thực tế sản xuất.

Cũng có thể tính theo một loại công thức kinh nghiệm.

Ví dụ Л. Апелбаум giới thiệu phương trình áp dụng cho miền nhiệt độ 800 ÷ 900°C:

$$\lg\frac{C_o}{C} = 0{,}951 \cdot \frac{S.n}{V_o.d} \cdot [0{,}45 + 0{,}288(V_o d)^{0{,}56}]$$

trong đó C_o, C - chỉ nồng độ NH_3 trong khí nguyên liệu và sản phẩm (%);

S - diện tích riêng (cm^2/cm^2);

n - số lớp lưới xúc tác;

d - đường kính sợi xúc tác (cm);

V_o - tốc độ lưu lượng dòng khí nguyên liệu ($l/cm^2.h$).

Như vậy giá trị $(C_o - C)/C_o$ chính bằng α_{NH_3} : hiệu suất oxy hoá NH_3 thành NO và N_2; trong trường hợp bỏ qua phản ứng phân huỷ NH_3 thành nitơ (3) có thể coi đây chính bằng hiệu suất chuyển hoá của NH_3.

В. И. Атрошенко giới thiệu phương trình động học trong điều kiện áp suất 0,1 ÷ 3,1 MPa; nhiệt độ 850 ÷ 1010°C; tỷ lệ NH_3/O_2 = 1,8 ÷ 2,0.

$$-\frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = k \cdot \frac{p_{NH_3} - p_{NH_3\,max}}{p_{NO}}$$

p_i - áp suất riêng phần các cấu tử;

τ - thời gian tiếp xúc (s);

k - hằng số tốc độ phản ứng (s^{-1}).

Dạng tích phân của phương trình trên như sau:

$$k = \frac{1}{\tau_{max}} \cdot \left(\alpha_{max} \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha} - \alpha \right)$$

α - hiệu suất chuyển hoá NH_3 thành NO;

α_{max} - hiệu suất chuyển hoá cực đại.

Giá trị α_{max} ở một nhiệt độ, áp suất nhất định tính theo công thức:

$$\alpha_{max} = 3{,}9T^{0,46}P^{-0,02}$$

Số lớp xúc tác phụ thuộc vào áp suất, thường tính trên công thức với quan hệ kinh nghiệm sau:

$$n = 1{,}43 + 1{,}57P$$

P - tính bằng MPa;

T - tính bằng ^oK.

Hằng số tốc độ phản ứng tính theo phương trình Arhenius:

$$k = A.e^{1400.30/RT}$$

trong đó: $$A = 9{,}10^5.e^{-0,015P^2} - 3{,}7.10^3P + 7{,}8.10^5$$

Trong công nghiệp, quá trình oxy hoá NH_3 cần quan tâm khống chế những điều kiện phản ứng sau:

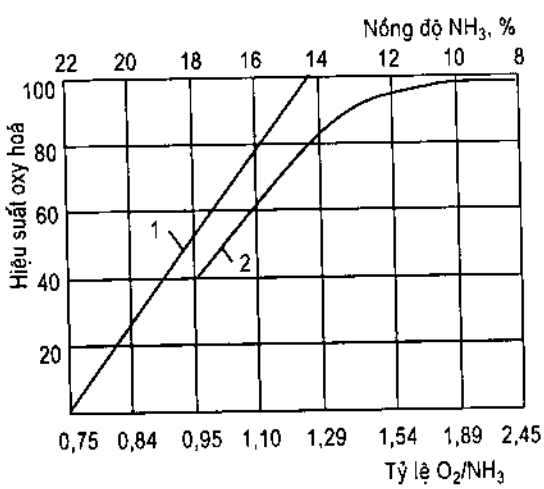
Nhiệt độ phản ứng: Thực ra sau hoạt hoá, xúc tác Pt bắt đầu có hoạt tính đối với phản ứng oxy hoá NH_3 từ 145°C; nhiệt độ tăng cao tốc độ phản ứng tăng đến 750 ÷ 900°C - hầu như toàn bộ NH_3 đã bị oxy hoá; thời gian tiếp xúc cỡ $1{,}1.10^{-4}$ sec. Hiệu ứng nhiệt quyết định nhiệt phản ứng, thường tăng nồng độ NH_3 trong khí nguyên liệu lên 1%, nhiệt độ vùng phản ứng tăng 70°C - xác định nhiệt độ vùng phản ứng trên cơ sở tránh nhiệt độ cao, tổn thất Pt; thêm nữa tăng nhiệt độ có nghĩa tăng nồng độ NH_3, có nguy cơ rơi vào giới hạn nổ.

Phản ứng một chiều này không có nhiệt độ tối ưu, xét về tốc độ phản ứng.

Trong công nghiệp thường giữ ở 870 ÷ 900°C, ứng với nồng độ NH_3 dưới 12%.

Tăng áp suất, với những bước phản ứng kế tiếp là có lợi, thiết bị gọn, giảm đầu tư. Song với phản ứng oxy hoá NH_3 áp suất làm giảm tốc độ phản ứng, tăng tổn thất bạch kim.

Ở áp suất thường cường độ sản xuất đạt 1500 kg NH_3/kg xúc tác × 24 giờ.



Hình 10.1

1. hệ khô; 2. hệ ẩm

Ở áp suất 0,9 MPa cường độ sản xuất đạt 10000 kg NH_3/kg xúc tác × 24 giờ.

Vì vậy hiện nay song song tồn tại ba hệ: Hệ oxy hoá ở áp suất thường; hệ oxy hoá ở áp suất trung bình (0,3 ÷ 0,5 MPa) và hệ áp suất cao (0,7 ÷ 0,9 MPa).

Vấn đề thành phần khí nguyên liệu:

Thông thường tiến hành oxy hoá NH_3 trong hệ NH_3 - không khí theo hệ số tỷ lượng, tỷ lệ O_2/NH_3 = 1,25, việc dư oxy sẽ đẩy mạnh tốc độ phản ứng song thực tế cho thấy, khi tỷ lệ dưới 1,7 hiệu suất oxy hoá giảm, tốt nhất vào khoảng 1,7 ÷ 2; nghĩa là nồng độ NH_3 tương ứng vào khoảng 9,5 ÷ 11,5%, không vượt quá 12% (hình 10.1).

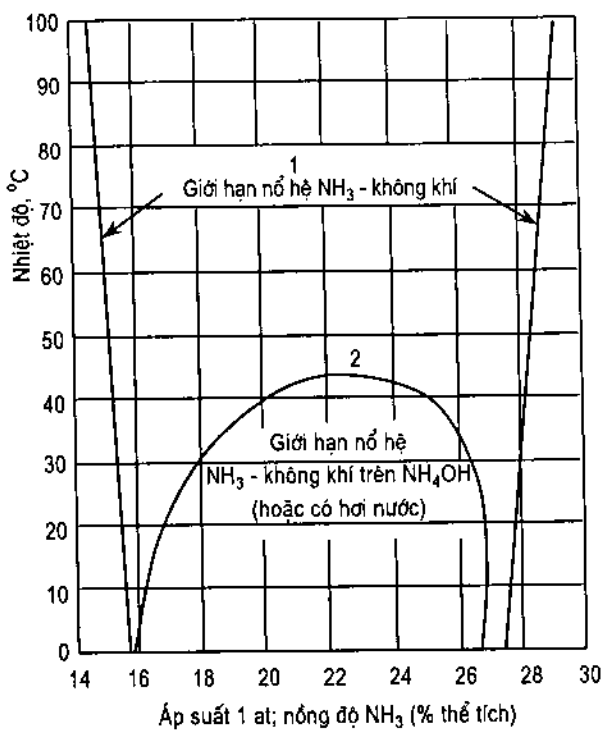
Nồng độ cao không chỉ ảnh hưởng đến nhiệt độ vùng phản ứng mà còn nguy hiểm rơi vào miền giới hạn nổ của hệ NH_3 - không khí (hình 10.2)

Vấn đề tốc độ lưu lượng của dòng khí thời gian dừng của dòng khí trên vùng xúc tác ảnh hưởng tới hiệu suất chuyển hoá qua những phản ứng phụ.

Tốc độ lưu lượng thấp, thời gian dừng của NH_3 trên xúc tác dài, dễ phân huỷ thành nitơ; ngược lại thời gian dừng quá ngắn, NH_3 chưa phản ứng sẽ trượt qua lưới Pt, phản ứng với sản phẩm NO tạo nitơ.

Vì vậy việc tính thời gian phản ứng, qua đó xác định tốc độ lưu lượng một cách chính xác (ứng với thể tích vùng xúc tác V_R nhất định) là cần thiết. Thông thường, trường hợp oxy hoá ở áp suất thường, vận tốc của dòng khí qua lưới ở mức 0,3 m/s. Ở áp suất cao, nhiệt độ phản ứng cao hơn, khả năng phân huỷ nhiệt của NH_3 cao hơn, vì vậy thường giữ tốc độ này cao hơn ở áp suất thường.

Vấn đề bảo vệ xúc tác: xúc tác PtRh dễ bị ngộ độc bởi các hợp chất của S, P, As_2O_3... Tuy vậy trong dòng khí nguyên liệu ít các tạp chất này. Trong quá trình sản xuất thường có tạp chất cơ học lắng đọng trên xúc tác, cũng có thể có ít nhiều tạp chất có hại nên hiệu suất chuyển hoá có khuynh hướng giảm dần. Tới khi hiệu suất xuống dưới 95% thường mang tái sinh xúc tác bằng cách tháo rửa... hoạt hoá trở lại.



Hình 10.2. Giới hạn nổ của hệ

1. NH_3 không khí khô; 2. NH_3 - không khí - hơi nước

Cũng do thường xuyên làm việc ở nhiệt độ cao, một phần - tuy rất nhỏ Pt chuyển thành oxit PtO_2 dễ bay hơi, gây tổn thất xúc tác, Rh cũng vậy: Rh_2O_3 thiên di trên bề mặt xúc tác song ít bay hơi hơn nhiều.

Tác động của dòng khí cũng gây tổn thất Pt. Khi lưới Pt giảm trọng lượng 15%, cần thay thế. Hầu hết các nước đều quan tâm đến việc thu hồi lượng Pt này. Thường dùng các biện pháp thu hồi sau đây:

Phương pháp lọc bằng các tấm lọc (ZnO_2, Al_2O_3, silicagel...) dày 20 ÷ 30 mm.

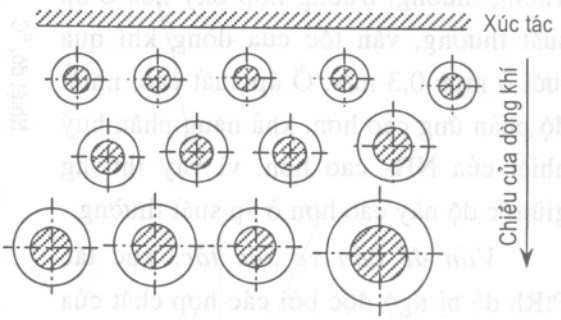
Phương pháp O.S.W dùng CaO hấp phụ PtO_2 ở 600°C hình thành $xCaO.yPtO_2$. Đến một thời gian, tách CaO bằng HNO_3, còn lại Pt.

Trong những năm gần đây dùng nhiều loại lưới đặc biệt để thu hồi Pt, ví dụ Công ty Degusa dùng lưới Pd-Au (0,09 ÷ 0,18 mm), dệt đặt dưới lưới Pt làm việc ở nhiệt độ 750 ÷ 850°C.

Cũng như vậy, công ty Engelhard thu hồi dựa vào phản ứng:

$$PtO_2 + Pd \longrightarrow Pt\text{-}Pd + O_2$$

Nói chung, hiệu suất thu hồi Pt tăng theo hàm lượng Pd trong lưới thu hồi, song cường độ cơ học giảm. Cũng có nơi dùng Ni-Cu, những kim loại rẻ tiền hơn thay thế vàng, độ bền cơ học tăng lên, có thể thu hồi đến 85 ÷ 90% Pt bay hơi. Mới đây nhất là dùng lưới thu hồi dệt bằng các sợi niken hoặc nikencrom ngoài mạ một lớp Pd có độ dày khác nhau, theo mặt cắt như hình 10.3.



Hình 10.3

Tuy Pt là một loại xúc tác tốt, được sử dụng rộng rãi song do quá đắt lại hiếm cho nên các nước đều cố gắng tìm loại xúc tác không phải Pt để thay thế hoặc một phần, hoặc hoàn toàn Pt.

Khoảng những năm 50 của thế kỷ trước, nhiều nước sử dụng xúc tác gốc Fe-Bi thay thế một phần xúc tác Pt, hình thành một lớp xúc tác thứ 2 - không phải Pt, đặt dưới lớp thứ nhất - xúc tác Pt, làm việc ở nhiệt độ 780°C có thể đạt mức chuyển hoá cuối cùng là 96%.

Gần cuối thế kỷ 20, một số nước sử dụng xúc tác gốc Co_3O_4, làm việc ở nhiệt độ 700°C, tốc độ không gian 5.10^4 giờ$^{-1}$, nồng độ NH_3 khoảng 10%.

Tuy chưa được sử dụng rộng rãi, song nghiên cứu một loại xúc tác không phải Pt - thường là oxit kim loại chuyển tiếp vẫn là một vấn đề mang tính thời sự cho công nghệ HNO_3.

B. Quá trình oxy hoá oxit nitơ - NO

Sau quá trình oxy hoá NH_3 trên xúc tác, khí sản phẩm bao gồm hơi nước và NO, cần oxy hoá NO hình thành oxit nitơ có hoá trị cao hơn. Thường tiến hành các phản ứng:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad 112{,}7\ kJ$$

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3 \qquad 40{,}2\ kJ$$

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4 \qquad 56{,}9\ kJ$$

$$N_2O_4 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$$

Phản ứng sau cùng này thường chỉ tiến hành ở áp suất cao. Trong những phản ứng trên, phản ứng cơ bản trong công nghệ chế tạo HNO_3 là phản ứng:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Phản ứng này là phản ứng trong hệ đồng nhất khí, hai chiều và toả nhiệt.

Về mặt cân bằng của phản ứng:

Hằng số cân bằng của phản ứng tính theo:

$$\lg K_p = \lg \frac{N_{NO}^2 p_{O_2}}{N_{NO_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1{,}751\lg T - 0{,}0005T + 2{,}839$$

Nếu gọi nồng độ ban đầu của NO là: 2a (% mol);

nồng độ ban đầu của O_2 là: b (% mol);

hiệu suất chuyển hoá theo NO là: x (%);

áp suất hệ phản ứng là: P.

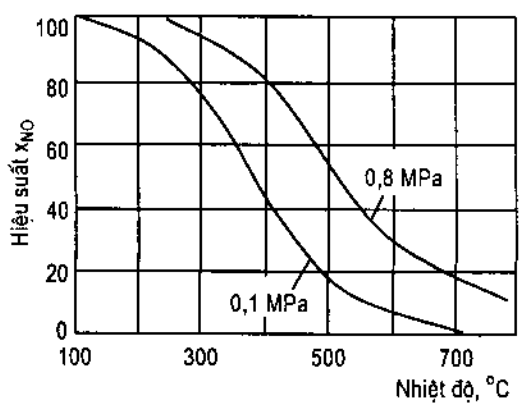
Khi đó áp suất riêng phần các cấu tử:

$$p_{NO} = \frac{2a(1-x)}{(1-ax)} \cdot P$$

$$p_{O_2} = \frac{(b-ax)}{(1-ax)} \cdot P$$

$$p_{NO_2} = \frac{2ax}{(1-ax)} \cdot P$$

Từ đó: $$K_p = \frac{(1-x)^2(b-ax)}{x^2(1-ax)} \cdot P$$



Hình 10.4

Hình 10.4 cho thấy quan hệ giữa hiệu suất chuyển hoá theo NO và áp suất (0,1; 0,8 MPa), với nhiệt độ phản ứng, ở nồng độ ban đầu của dòng khí nguyên liệu là 9,92% NO và 5,68% O_2.

Theo hình này, dù ở 0,1 hay 0,8 MPa, dưới 200°C phản ứng theo chiều thuận là cơ bản, hiệu suất chuyển hoá NO có thể coi như đạt 100%.

Ngược lại trên 700°C, phản ứng theo chiều nghịch là cơ bản.

Như vậy nếu sau oxy hoá NH_3 qua làm lạnh tách H_2O với một tốc độ rất cao khỏi hệ (nhằm giảm độ hoà tan của NO_2 trong nước ngưng hình thành HNO_3), xuống nhiệt độ thấp dưới 200°C, thì phản ứng oxy hoá NO thành NO_2 lập tức sẽ xảy ra trong mỗi khoảng không gian tự do có thể có trong dây chuyền (đường ống, van...).

Về mặt tốc độ phản ứng có thể tính tốc độ phản ứng theo phương trình động học:

$$\frac{dp_{NO_2}}{d\tau} = k_1 \cdot p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}$$

Có thể tra hằng số tốc độ phản ứng từ các số liệu sau (trong đó thời gian tính bằng s):

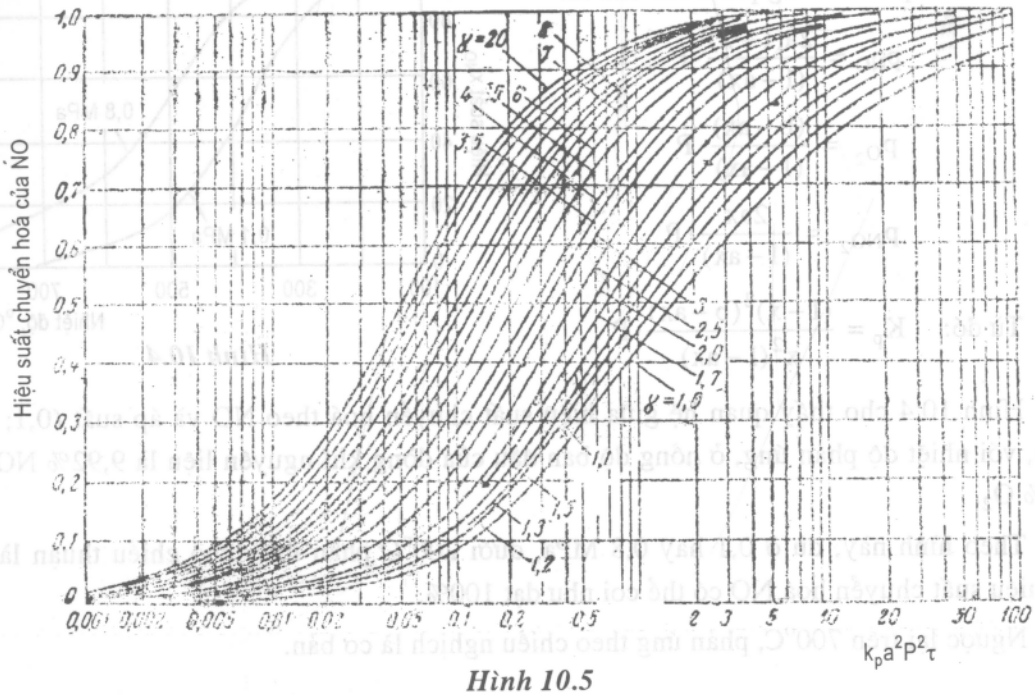
Nhiệt độ, °C	0	30	60	100	140	200	240	300	340
k_p	69,3	42,8	29,2	19,5	13,5	8,71	6,83	5,13	4,34
k_y (%).10^4	6,93	4,28	2,92	1,96	1,35	0,872	0,683	0,513	0,434

ở 0,1 MPa

Thay thế nồng độ NO (2a); oxy (b); áp suất (P); hiệu suất chuyển hoá tính theo NO (x); thời gian phản ứng (τ) được dạng tích phân của phương trình trên như sau:

$$k_p.\tau.P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{(b-a)x}{(1-x)a} + \ln \frac{1-x}{1-\frac{a}{b}x} \right]$$

Dựa vào phương trình này, V. A. Karjavin đã lập một toán đồ giúp cho việc tính toán được nhanh chóng (hình 10.5). Trục tung của toán đồ là hiệu suất chuyển hoá tính theo NO, trục hoành là giá trị $k_p.a^2.P^2.\tau$, ứng với các tỷ lệ khác nhau b/a = γ.



Hình 10.5

Biết a, b, P, với một nhiệt độ nhất định, có thể xác định giá trị của Bep, từ đó tính được thời gian cần thiết để đạt một hiệu suất oxy hoá NO nhất định với quan hệ:

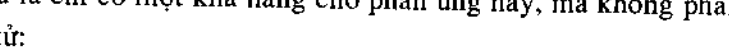
$$k.a^2.\tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma+1)^2}\ln\frac{\gamma(1-\alpha)}{(\gamma-\alpha)}$$

Như vậy rõ ràng tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với bình phương của áp suất. Áp suất không những làm tăng hiệu suất chuyển hoá cân bằng mà còn làm tăng tốc độ của phản ứng hoá học trong hệ đồng nhất này.

Phản ứng này có đặc điểm hoàn toàn khác với các phản ứng thông thường; nhiệt độ càng giảm tốc độ phản ứng càng tăng.

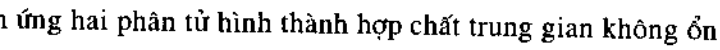
Nhiều giả thiết đưa ra để giải thích cơ chế phản ứng ba phân tử này, nhằm giải thích ảnh hưởng đặc biệt này của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng. Song nói chung chứng cứ đều chưa có tính thuyết phục.

Ví dụ chuyển phản ứng ba phân tử thành 2 bước, mỗi bước là một phản ứng hai phân tử, có điều là chỉ có một khả năng cho phản ứng này, mà không phải là đồng khả năng giữa các phân tử:



$$NO + O_2 = NO.O_2$$

Phản ứng hai phân tử hình thành hợp chất trung gian không ổn định:



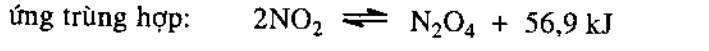
$$NO.O_2 + NO = 2NO_2$$

Hợp chất hai phân tử lại phản ứng với phản ứng tách ba, bước tạo thành NO_2 là bước quyết định tốc độ cả quá trình phản ứng.

Trong công nghiệp không đặt vấn đề quan tâm đến ảnh hưởng của nồng độ NO và oxy đối với tốc độ phản ứng vì nồng độ này phụ thuộc vào dòng khí vào công đoạn oxy hoá NH_3 - một dòng khí mà thành phần không thể biến động được. Cũng có nơi sử dụng không khí giàu oxy - song ảnh hưởng không nhiều.

Phản ứng này là một phản ứng dễ nhận bằng cảm quan vì NO_2 mang màu vàng, NO không màu.

Khi hạ thấp nhiệt độ sẽ có những phản ứng phụ sau:

Phản ứng trùng hợp: 

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + 56{,}9\ kJ$$

Đây cũng là phản ứng hai chiều, tính hằng số cân bằng theo:

$$\lg K_p = \lg\frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = -\frac{2692}{T} + 1{,}75\lg T + 0{,}00484T - 7{,}144.10^{-6}T^2 - 3{,}062$$

Những số liệu về hiệu suất trùng hợp NO_2, x thay đổi theo nhiệt độ cho thấy:

Nhiệt độ, °C	−20	−10	0	+10	30	70	100	150	200
x %	92	91	89	87	77,84	38,01	12,52	1,35	0,04

Tốc độ phản ứng bậc 2 theo nồng độ NO_2:

$$\frac{dp_{N_2O_4}}{d\tau} = k.p^2_{NO_2}$$

Tốc độ phản ứng này tương đối lớn, hoàn thành trong thời gian cỡ 10^{-1} giây. Nói chung, khi nhiệt độ của hệ hạ xuống dưới 200°C khi phản ứng oxy hoá NO thành NO_2 đạt tới cân bằng, phản ứng trùng hợp NO_2 thành N_2O_4 bắt đầu tiến hành với tốc độ đáng kể, ở áp suất thường nếu nhiệt độ hạ xuống 25°C - trong vòng 10^{-4} s, phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

Cũng có phản ứng sau: $NO + NO_2 = N_2O_3 + 40,2$ kJ

Đây cũng là phản ứng hai chiều, ở nhiệt độ 3,5°C N_2O_3 ngưng tụ thành thể lỏng và −103°C đóng rắn.

Tốc độ phản ứng là hàm bậc 1 của NO và NO_2

$$\frac{dp_{N_2O_3}}{d\tau} = k.p_{NO}.p_{NO_2}$$

Ở nhiệt độ thường, trong vòng phần mười của giây, phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

Trong điều kiện phản ứng, không tạo thành N_2O_5, chỉ khi có ozon (O_3) mới xảy ra phản ứng:

$$N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

Trong hệ khí, tồn tại NO dễ xảy ra phản ứng:

$$N_2O_5 + NO = 3NO_2$$

C. Phản ứng chế tạo axit nitric loãng

Trong công nghiệp để chế tạo axit nitric loãng, sau quá trình oxy hoá oxit nitơ trong hệ - oxit nitơ và không khí dư sau phản ứng, đưa hỗn hợp khí qua tháp hấp thụ, thực hiện phản ứng giữa oxit nitơ với nước:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 116,1 \text{ kJ}$$
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 59,2 \text{ kJ}$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 55,4 \text{ kJ}$$

Phản ứng chủ yếu là phản ứng giữa NO_2, N_2O_4 với nước. Sản phẩm của phản ứng là HNO_3 và HNO_2 với tỷ lệ 1 : 1.

HNO_2 là một hợp chất không ổn định, lập tức phân huỷ theo phản ứng:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O \quad -75,87 \text{ kJ}$$

Vì vậy có thể coi phản ứng tổng quát trong quá trình hấp thụ như sau:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO + 136,2 \text{ kJ}$$

và

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO$$

Phản ứng thứ nhất là phản ứng cơ bản trong hấp thụ.

Đây là phản ứng có một số nét đặc biệt.

Trước hết đây là một phản ứng toả ra một lượng nhiệt tương đối lớn, hai chiều.

Nếu viết hằng số cân bằng của phản ứng dưới dạng:

$$K_p = \frac{p_{NO} \cdot p^2_{HNO_3}}{p^3_{NO_2} \cdot p_{H_2O}}$$

hoặc $K_1 = \frac{p_{NO}}{p^3_{NO_2}}$, tỷ lệ áp suất riêng phần của NO và NO_2 trong pha khí ở trạng thái cân bằng hấp thụ;

$K_2 = \frac{p^2_{HNO_3}}{p_{H_2O}}$, tỷ lệ áp suất riêng phần của hơi bão hoà HNO_3 với H_2O;

thì $$K_p = K_1 . K_2$$

Giá trị của K_1 trong miền nhiệt độ khác nhau (15 ÷ 35°C) tính theo:

$$\lg K_1 = 8{,}921 - 0{,}1114C \quad (\text{ở } 15^oC)$$
$$\lg K_1 = 8{,}561 - 0{,}1114C \quad (\text{ở } 25^oC)$$
$$\lg K_1 = 8{,}1137 - 0{,}1114C \quad (\text{ở } 30^oC)$$
$$\lg K_1 = 7{,}957 - 0{,}1114C \quad (\text{ở } 35^oC)$$

Trong đó C: nồng độ của HNO_3 tính theo % khối lượng.

Có thể tham khảo các giá trị của hằng số cân bằng K_1 thay đổi theo nhiệt độ và nồng độ axit nitric ở trạng thái cân bằng trên hình 10.6.

Hình 10.7 cho phép xác định nồng độ axit nitric ở trạng thái cân bằng thay đổi theo hàm lượng NO và NO_2 trong pha khí cùng hiệu suất oxy hoá NO ở áp suất và nhiệt độ thường.

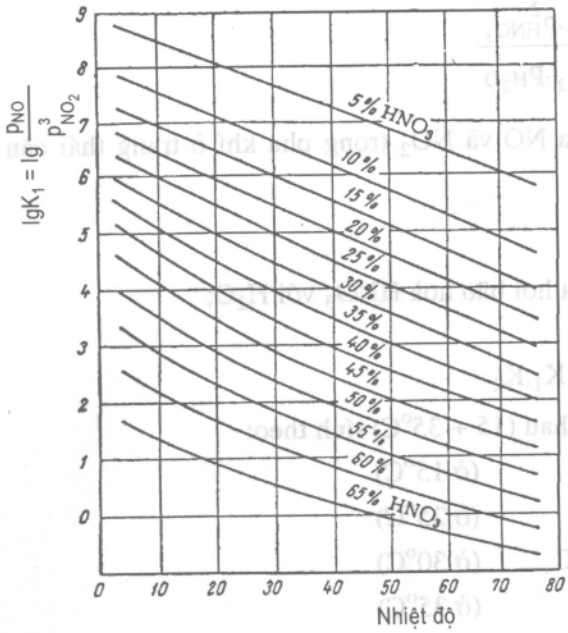
Qua những số liệu cơ bản trên có thể rút ra mấy nhận xét:

- Phản ứng hấp thụ, cứ 3 phần tử NO_2 hấp thụ hình thành 2 phân tử NO như vậy hiệu suất chuyển NO_2 thành HNO_3 - hiệu suất hấp thụ cực đại đạt trên 66%.

Quá trình hấp thụ tạo ra NO trong hệ NO - không khí dư; phản ứng oxy hoá NO vừa hình thành, tiến hành song song với phản ứng hấp thụ. Hoặc thực ra nếu đi vào hấp thụ: 1 mol NO thì thực tế cần oxy hoá 1,5 mol NO. Hiệu suất hấp thụ tăng theo lượng NO vừa hình thành, được tiến hành oxy hoá trong hấp thụ.

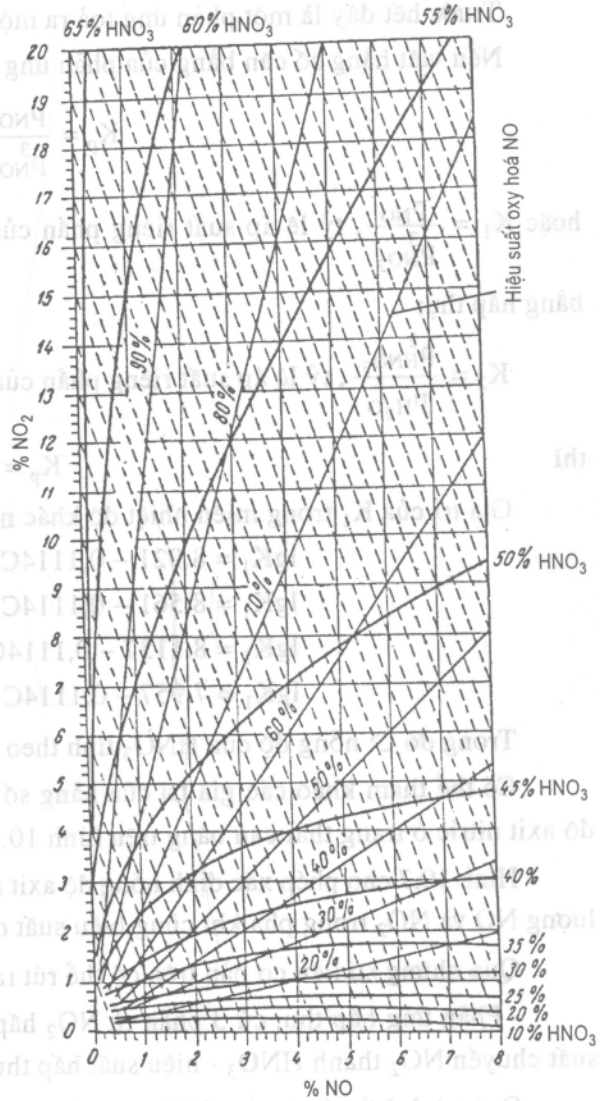
Theo phản ứng hoá học trên, điều kiện tốt cho hấp thụ là áp suất cao - áp suất cao có lợi cho phản ứng oxy hoá NO và cả quá trình hấp thụ hoá học; nhiệt độ thấp - nhiệt độ thấp có lợi không chỉ cho hấp thụ hoá học mà còn có lợi cho phản ứng oxy hoá oxit nitơ, ở đây không có giới hạn của cực trị.

Ở đây có hai phản ứng tiến hành song song, đều quyết định đến hiệu suất và tốc độ quá trình hấp thụ. Thực ra quá trình oxy hoá NO trở thành yếu tố khống chế trong bước hấp thụ này - đặc biệt trong trường hợp nồng độ NO thấp dần trong quá trình phản ứng.



Hình 10.6.

Quan hệ giữa hằng số cân bằng K_1, nhiệt độ và nồng độ HNO_3 hấp thụ



Hình 10.7. Toán đồ cho phép xác định nồng độ HNO_3 cân bằng là hàm của hàm lượng NO_2, NO trong pha khí cùng hiệu suất oxy hoá NO ở áp suất thường, nhiệt độ 25°C

Trong thiết kế, giữa phản ứng hệ không đồng nhất và phản ứng hệ đồng nhất, cần tìm những phương án dung hoà giữa nhu cầu tăng diện tích tiếp xúc pha (của hấp thụ) và nhu cầu tăng thể tích tự do (của oxy hoá NO). Thường tính thời gian tiếp xúc theo phản ứng chậm nhất - phản ứng oxy hoá 1,5 mol NO so với 1 mol vào hệ hấp thụ.

Khi đó tính tốc độ quá trình theo phương trình trong đó thay vì dùng $\gamma = b/a$, ta dùng $\gamma = b/1,5a$.

Ví dụ nếu ở 30°C, thành phần khí như sau: 9,8% NO và 9,4% O_2.

Khi đó muốn đạt hiệu suất 95%, chuyển phương trình về dạng hàm của γ và hiệu suất chuyển hoá α.

Ta có:

$$\tau = \frac{\alpha}{k_p.a^2.(\gamma-1).(1-\alpha)} + \frac{2,3}{(\gamma-1)^2}\lg\frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-a}$$

thời gian tương ứng τ = 460 s.

- Vấn đề nồng độ HNO_3 sản phẩm

Trong quá trình hấp thụ, luôn tồn tại mối cân bằng thể hiện ở hằng số cân bằng k_1 và k_2. Hằng số này không chỉ thay đổi theo nhiệt độ, mà còn thay đổi theo nồng độ axit nitric ở trạng thái cân bằng. Hàm lượng NO và NO_2 giữ một tỷ lệ xác định. Tổng hàm lượng cũng vậy - bị giới hạn bởi nồng độ NH_3 trong giai đoạn trên. Từ hình 10.7 có thể thấy: nếu làm việc theo công nghệ oxy hoá NH_3 trong hệ NH_3 - không khí, sau đó hấp thụ, không thể đạt nồng độ axit sản phẩm quá 60%. Trong công nghiệp thường chỉ đạt axit sản phẩm có nồng độ 46% và nồng độ này thay đổi nhiều theo nhiệt độ môi trường. Sản lượng ngày hè, ngày đông có thể chênh nhau đến vài phần trăm.

D. Dây chuyền công nghệ

Trong công nghiệp, dựa vào áp suất của dây chuyền sản xuất để phân loại công nghệ.

Có công nghệ áp suất thường (0,1 ÷ 0,2 MPa) và công nghệ áp suất cao (0,8 ÷ 1,3 MPa); cả quá trình oxy hoá NH_3 đến quá trình hấp thụ cùng tiến hành trên một áp suất. Có quá trình công nghệ 2 áp suất: oxy hoá amoniac ở áp suất bình thường, còn oxy hoá NO và hấp thụ sản xuất HNO_3 tiến hành ở áp suất cao; còn gọi là quá trình liên hợp.

Quá trình oxy hoá ở áp suất cao thường chi phí đầu tư cho thiết bị thấp, song chi phí sản xuất lớn do tổn thất nhiều Pt, hiệu suất chuyển hoá NH_3 thấp, hiệu suất thu hồi nhiệt thấp.

Chọn phương án nào, điều đó phụ thuộc vào điều kiện mỗi nước. Song bảng thống kê dưới đây cung cấp một số số liệu để so sánh.

Thông số	Đơn vị	Một áp suất Áp suất trung bình *	Một áp suất Áp suất cao *	Hai áp suất liên hợp
Áp suất	MPa	0,5/0,5	1,0/1,0	0,5/1
Định mức tiêu hao NH_3	kg/tấn	283	288	282
NO_2 thải (tính ra NH_3)	kg/tấn	0,5	–	–
Tổn thất Pt (có thu hồi)	mg/tấn	60	130	60
Tiêu hao năng lượng	kWh	8,5	8	9,0
Hơi nước tự sản	t/t	0,6	0,4	0,3
NO_x trong khí thải	ppm	400	< 200	< 200
Suất đầu tư (lấy áp suất cao làm chuẩn)	%	120	100	110

* Áp suất oxy hoá NH_3/hấp thụ.

Hiện nay công nghệ chế tạo axit nitric phát triển theo những khuynh hướng sau:

1. Về áp suất có khuynh hướng nâng áp suất từ áp suất thường lên áo suất cao.

2. Về quy mô của một dây chuyền tăng dần - Hiện ở mức 2000 tấn HNO_3/ngày.

3. Tìm biện pháp thu hồi nhiệt năng một cách có hiệu quả nhất.

4. Trong chế tạo axit nitric đậm đặc - chuyển dùng phương pháp chế tạo trực tiếp từ tổng hợp N_2O_4.

5. Điều khiển tự động hoá quá trình sản xuất.

6. Ngoài công nghệ phổ biến trên, công nghệ trực tiếp tổng hợp nitơ - oxy trong không khí vẫn đang được đầu tư nghiên cứu - nhất là ứng dụng công nghệ Plasma trong tổng hợp.

A. Về dây chuyền công nghệ

Dây chuyền công nghệ áp suất thường (0,15 MPa), oxy hoá NH_3, NO và hấp thụ đều tiến hành ở áp suất thường (hình 10.8).

Không khí qua tháp rửa lắng bụi 1, ở đây phun nước tách bụi; qua tách giọt 2, hỗn hợp với NH_3 qua máy quạt khí 3; thiết bị lọc bằng các ống lọc giấy 4; lò oxy hoá 5; nồi 6, sản xuất hơi nước 40 at; thiết bị làm lạnh cao tốc 7; nhiệt độ của hệ xuống khoảng 100°C - nước ngưng tụ hoà tan một phần NO_2, hình thành axit 3%; qua thiết bị làm lạnh 8, hạ xuống nhiệt độ thường để ngưng tụ phần nhỏ hơi nước còn lại, ở đây hình thành axit - 30% qua quạt 9; qua 6 tháp hấp thụ loại đệm, tháp thứ nhất coi như tháp dành cho phản ứng oxy hoá tiếp NO và NO_2, tháp thứ II cho axit sản phẩm; axit loãng và nước ngưng phun vào tháp VI, chuyển dần về tháp I qua bơm của từng tháp.

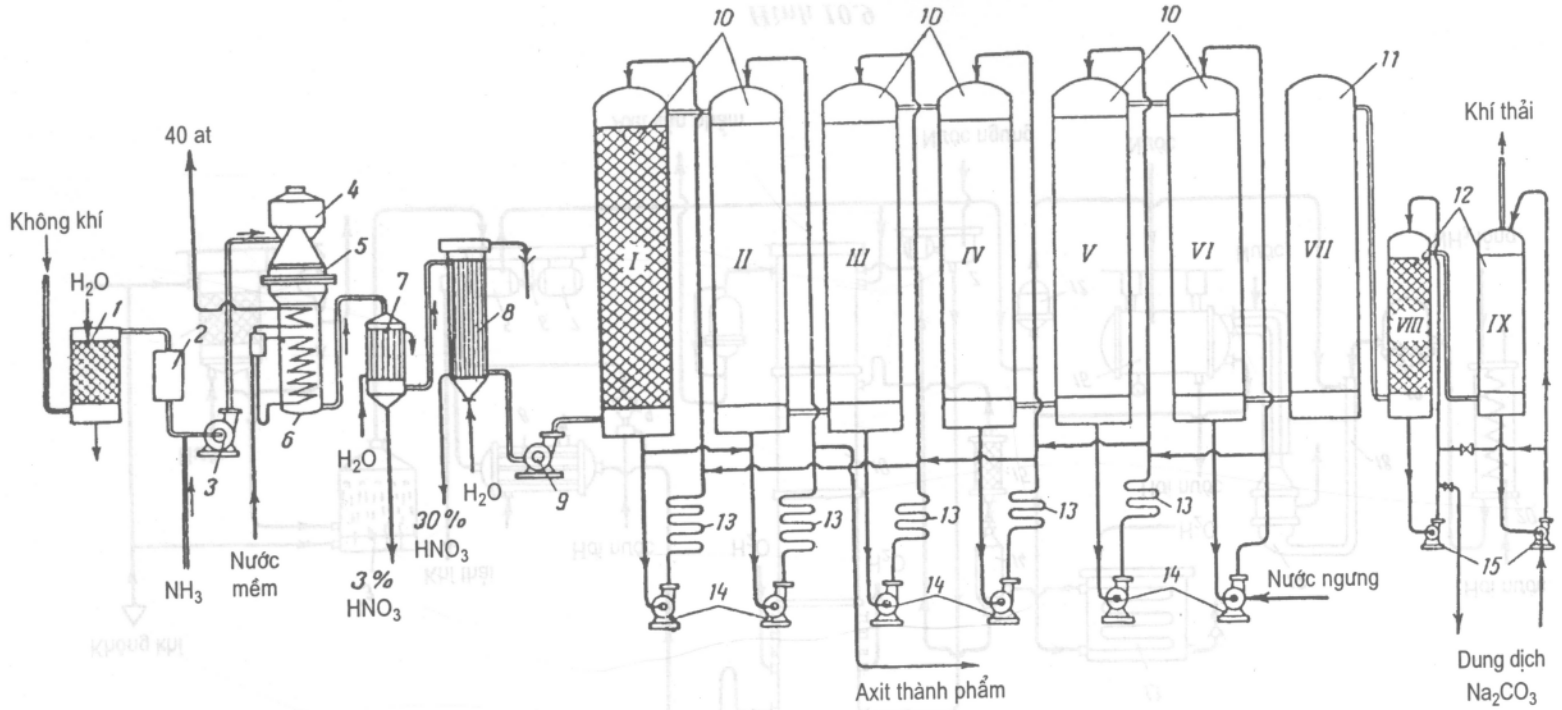
Để tách nhiệt phản ứng - mỗi tháp đều có thiết bị làm lạnh axit tuần hoàn bằng thiết bị 13 (làm lạnh bằng nước).

Sau khi hấp thụ, khí thải qua tháp oxy hoá NO tiếp VII cuối cùng qua tháp VIII, IX, dùng kiềm để hấp thụ khí thải (hoặc dung dịch NaOH hoặc dung dịch Na_2CO_3.

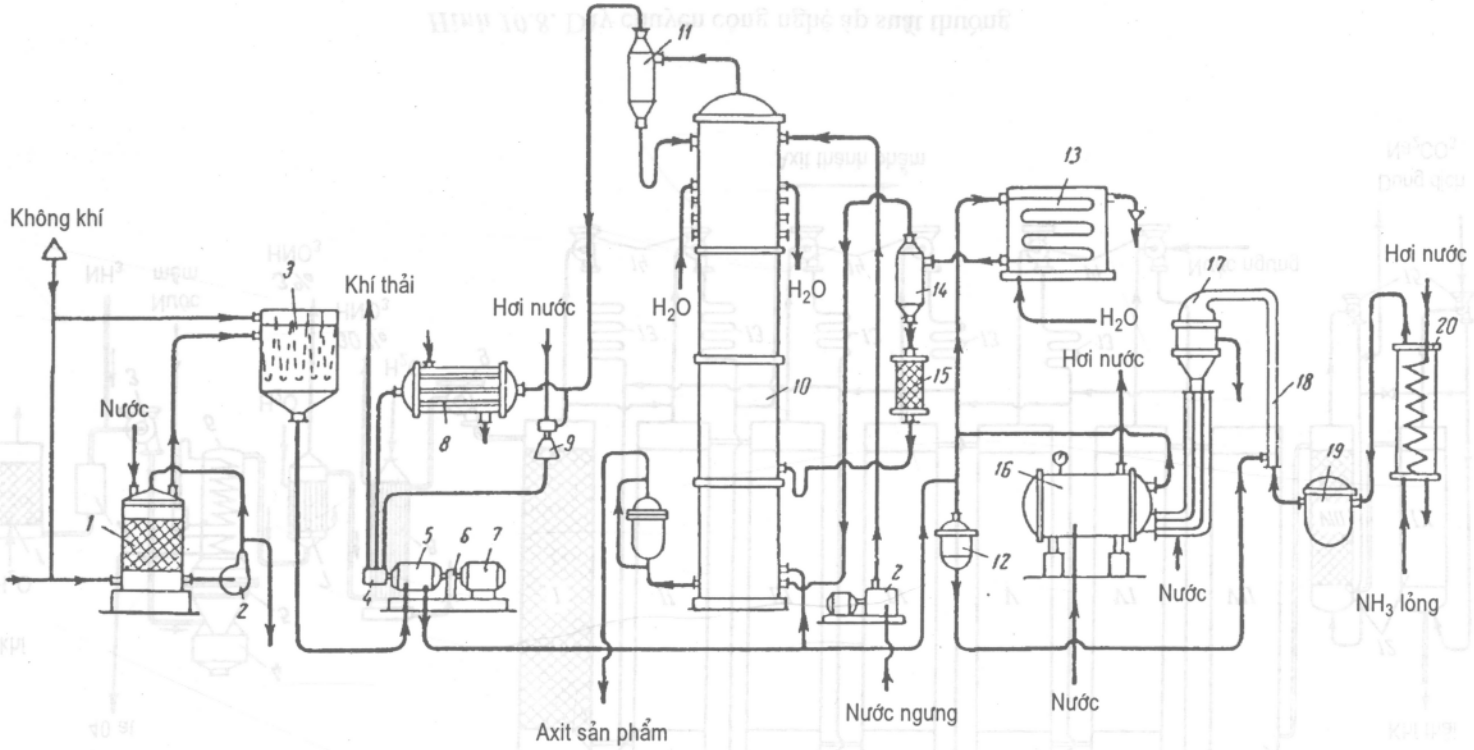
- Dây chuyền công nghệ áp suất cao (0,8 MPa) (hình 10.9).

Không khí qua tháp tách bụi bằng nước (1); lọc tay áo (3); Máy nén tuôcbin (5) nâng áp suất lên 0,8 MPa; màng lọc (12) trộn với NH_3 ở ống trộn (10); NH_3 lỏng được gia nhiệt chuyển sang dạngkhí ở thiết bị bốc hơi (20); màng lọc (19); ống trộn (18); lò oxy hoá (17); nồi hơi (16) sản sinh hơi nước 40 at qua làm lạnh (13); thiết bị phân ly (14); lọc (15); vào tháp hấp thụ số (10); khí thải qua phân ly (11); vòi phun tạo áp suất tiếp sức (9) bằng hơi nước, thu hồi năng lượng (4) sau đó phóng không vào không khí.

Ở đây sử dụng một tuôcbin khí; khí thải từ 0,8 MPa giảm xuống 0,1 MPa trước khi phóng không. Năng lượng thu hồi được, góp phần cùng động cơ (7), quay máy nén không khí.



Hình 10.8. Dây chuyền công nghệ áp suất thường


Không khí
Nước
Khí thải
Hơi nước
H_2O
H_2O
H_2O
Hơi nước
Hơi nước
Nước
Nước
Nước
Nước ngưng
Axit sản phẩm
NH_3 lỏng
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

Hình 10.9

Nước ngưng qua máy nén (2), bơm lên đỉnh tháp hấp thụ (10) loại chóp. Thực hiện phản ứng hấp thụ; tháp có thiết bị làm lạnh trên mỗi đĩa; axit sản phẩm được tách ra từ đáy tháp.

Dây chuyền liên hợp (hình 10.10) - Quá trình oxy hoá tiến hành ở áp suất thường, hấp thụ ở 0,35 MPa.

Về cơ bản phần oxy hoá NH_3 của dây chuyền tương tự dây chuyền (10.8) phần oxy hoá NO và hấp thụ tương tự hệ cao áp (10.9); cũng sử dụng máy tuôcbin thu hồi năng lượng từ khí thải.

B. Về thiết bị

Hình 10.11 giới thiệu cấu tạo lò oxy hoá NH_3 ở 0,8 MPa.

Hình 10.12 giới thiệu cấu tạo một loại tháp hấp thụ kiểu đĩa lỗ làm việc ở 0,35 MPa; dây chuyền liên hợp, đĩa lỗ, có làm lạnh trên từng đĩa.

Hiện nay trên thế giới có một số dây chuyền sản xuất axit nitric loãng điển hình như sau:

Dây chuyền Uhde áp suất trung bình, năng suất cho 1 đơn vị dây chuyền cỡ 200 tấn/ngày - 250 tấn/ngày; làm việc ở áp suất 0,4 ÷ 0,5 MPa, nồng độ axit sản phẩm khoảng 68% HNO_3; hàm lượng NO_x trong khí thải: 200 ppmv; qua xúc tác phân huỷ phần còn lại trước khi xả vào môi trường. Hãng Uhde cũng có những dây chuyền áp suất cao 0,8 ÷ 1 MPa loại đơn và loại liên hợp: oxy hoá NH_3 ở 0,5 MPa và hấp thụ ở 1 ÷ 1,4 MPa.

Dây chuyền Grand Paroisse liên hợp - oxy hoá NH_3 ở 0,35 ÷ 0,6 MPa và hấp thụ ở 1,0 ÷ 1,5 MPa, năng suất 900 tấn/ngày; nồng độ NO_2 trong khí thải: 200 ppmv, nồng độ axit nitric: 68%.

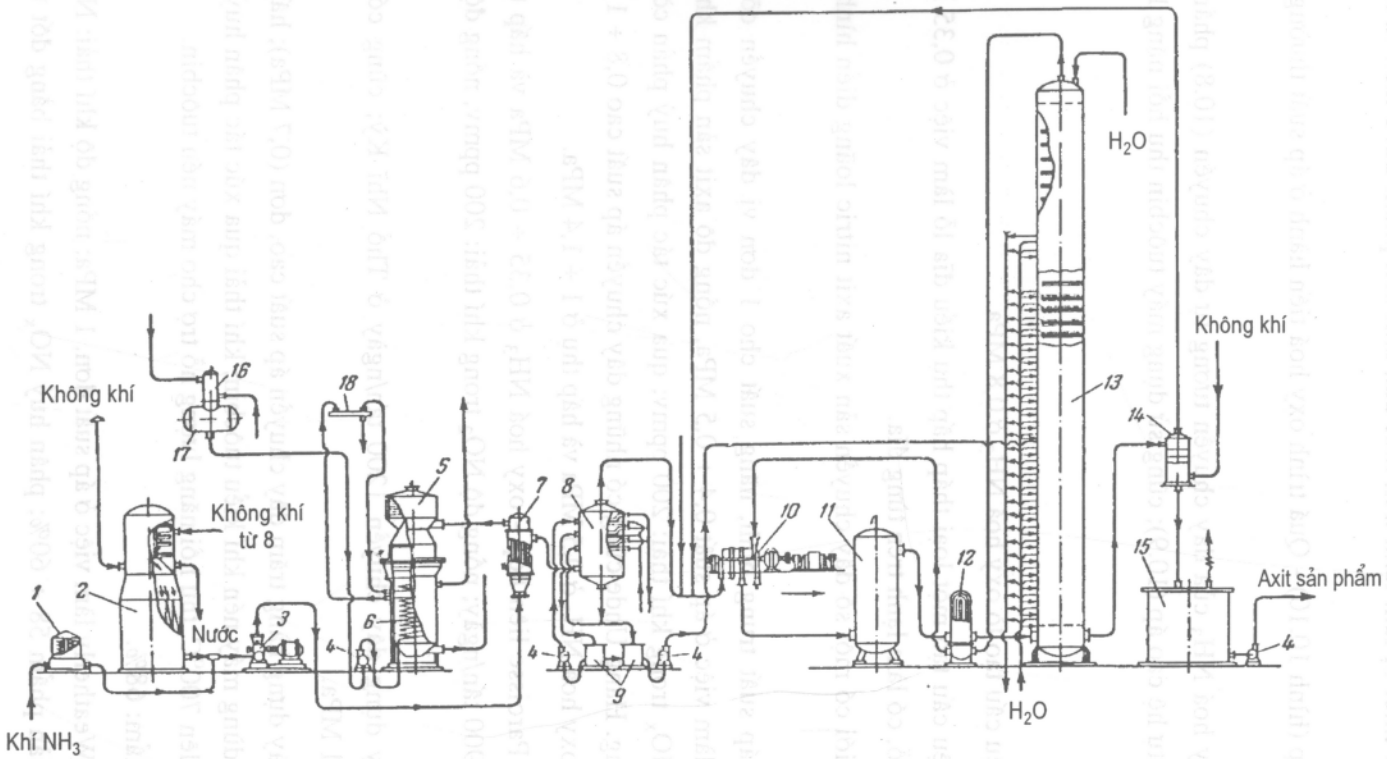
Hãng này cũng xây dựng dây chuyền 1200 tấn/ngày ở Thổ Nhĩ Kỳ; cũng có dây chuyền đơn áp suất 0,5 ÷ 1 MPa.

Viện GIAP (Nga) xây dựng hàng trăm dây chuyền áp suất cao, đơn (0,7 MPa); hấp thụ trong một tháp cao 44 m; dùng máy nén khí kiểu tuôcbin; khí thải qua xúc tác phân huỷ oxit nitơ sau đó nâng nhiệt độ lên 700°C, thu hồi năng lượng hỗ trợ cho máy nén tuôcbin.

Nồng độ axit sản phẩm: 68%.

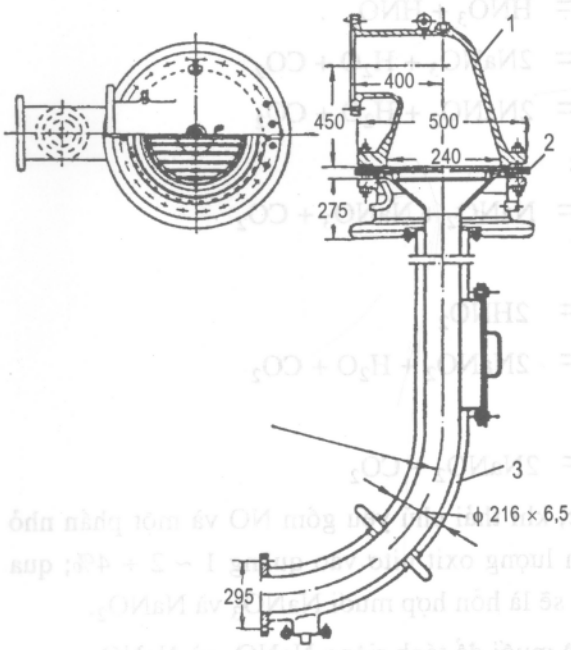
Dây chuyền cao áp Weatherly làm việc ở áp suất đơn, 1 MPa; nồng độ khí thải: NO_x = 200 ppmv; nồng độ axit sản phẩm 58 ÷ 60%; phân huỷ NO_x trong khí thải bằng đốt trong khí nhiên liệu.

Trong công nghệ sản xuất axit nitric, một vấn đề cần lưu ý là ô nhiễm môi trường do khí thải có NO_x.



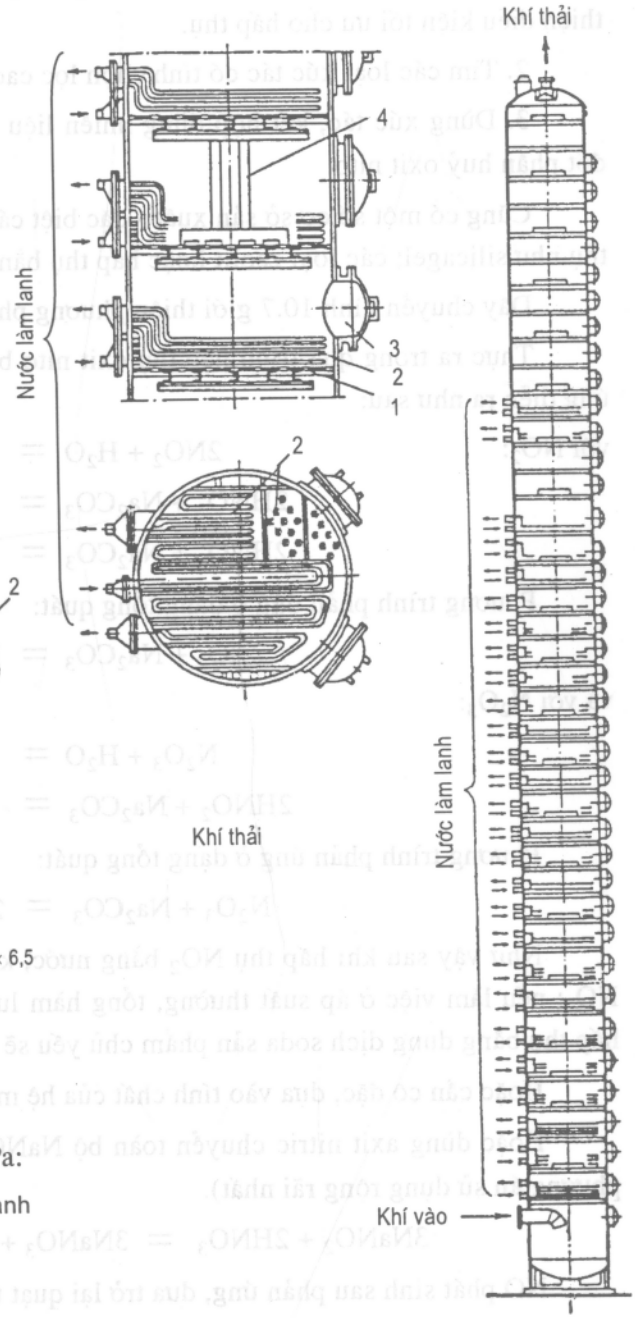
Hình 10.10.

1. màng lọc NH_3; 2. tổ hợp thiết bị khử bụi bằng nước và túi lọc; 3. máy quạt hỗn hợp không khí và NH_3; 4. máy nén ly tâm cung cấp nước cho nồi hơi; 5. bộ phận lọc bằng ống lọc giấy, gắn với lò phản ứng; 6. nồi hơi; 7. thiết bị gia nhiệt hỗn hợp NH_3 - không khí; 8. thiết bị làm lạnh cao tốc; 9. thùng chứa phần nước ngưng; 10. tổ hợp tuôcbin - máy thu hồi năng lượng - động cơ chạy máy nén tuôcbin; 11. tháp oxy hoá NO; 12. làm lạnh khí; 13. tháp hấp thụ loại đĩa; 14. thùng phân ly, thổi NO_2 không khí sản phẩm (tháp tẩy trắng); 15. thùng chứa axit sản phẩm



Hình 10.11. Lò oxy hoá NH_3 ở 0,8 MPa:

1. nắp trên của lò; 2. lưới Pt; 3. thiết bị làm lạnh



Hình 10.12. Tháp hấp thụ đĩa lỗ:

1. đĩa lỗ; 2. ống xoắn ruột gà, làm lạnh đĩa;
3. ống chuyển tiếp; 4. ống đỡ

Hiện nay có mấy hướng để giải quyết vấn đề này:

1. Nâng cao hiệu suất hấp thụ NO_x bằng phương án nâng cao áp suất làm việc, cải thiện điều kiện tối ưu cho hấp thụ.

2. Tìm các loại xúc tác có tính chọn lọc cao, phân huỷ NO_x thành nitơ.

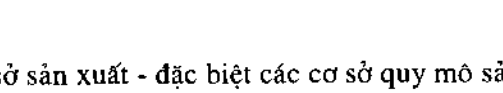
3. Dùng xúc tác, kết hợp dùng nhiên liệu - nhất là khí thiên nhiên (chủ yếu là CH_4) đốt phân huỷ oxit nitơ.

Cũng có một số cơ sở sản xuất - đặc biệt các cơ sở quy mô sản xuất nhỏ dùng chất hấp thụ như silicagel; các loại zeolit hoặc hấp thụ bằng dung dịch urê, dung dịch soda.

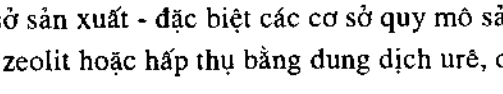
Dây chuyền hình 10.7 giới thiệu phương pháp thu hồi NO_x bằng soda.

Thực ra trong quá trình hấp thụ oxit nitơ bằng dung dịch nước - soda (Na_2CO_3) phản ứng diễn ra như sau:

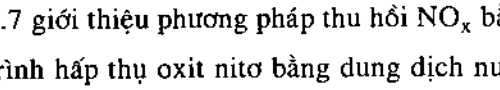
với NO_2:



$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

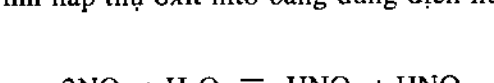


$$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2$$



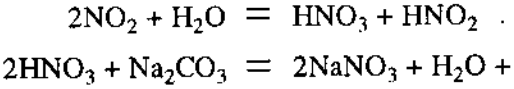
$$2HNO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + H_2O + CO_2$$

Phương trình phản ứng ở dạng tổng quát:

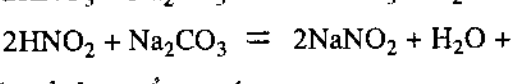


$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

và với N_2O_3:

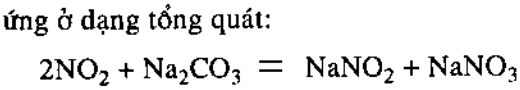


$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$



$$2HNO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + H_2O + CO_2$$

Phương trình phản ứng ở dạng tổng quát:

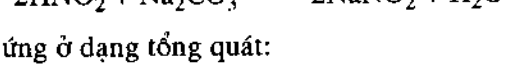


$$N_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2$$

Như vậy sau khi hấp thụ NO_2 bằng nước, khí thải chủ yếu gồm NO và một phần nhỏ NO_2; nếu làm việc ở áp suất thường, tổng hàm lượng oxit nitơ vào quãng $1 \sim 2 \div 4\%$; qua hấp thụ bằng dung dịch soda sản phẩm chủ yếu sẽ là hỗn hợp muối $NaNO_3$ và $NaNO_2$.

Hoặc cần cô đặc, dựa vào tính chất của hệ muối để tách riêng $NaNO_2$ và $NaNO_3$.

Hoặc dùng axit nitric chuyển toàn bộ $NaNO_2$ về dạng $NaNO_3$ theo phản ứng (đây là phương án sử dụng rộng rãi nhất).



$$3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + H_2O + 2NO - 1984\ J$$

NO phát sinh sau phản ứng, đưa trở lại quạt trước công đoạn hấp thụ.

Một vấn đề cần lưu ý là: những công trình nghiên cứu về tốc độ phản ứng hấp thụ đều cho thấy: tốc độ phản ứng hấp thụ cao nhất ứng với tỷ lệ NO/NO_2 trong hỗn hợp khí nguyên liệu bằng 1, hoặc đơn giản: ở dạng N_2O_3. Vì vậy trước hấp thụ bằng dung dịch soda, đặt thêm một tháp oxy hoá (VII), oxy hoá NO thành hỗn hợp đẳng phân tử NO, NO_2.

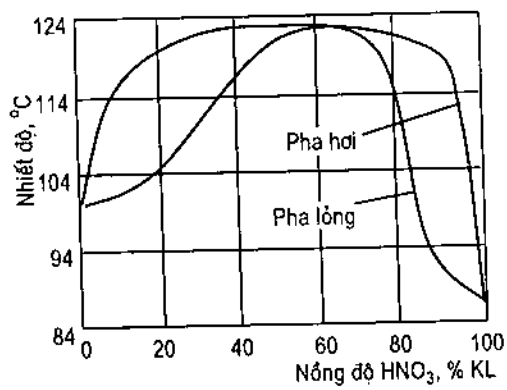
Ngoài ra khi đưa NO quay trở lại hấp thụ cần lưu ý: đưa Na_2CO_3 vào dây chuyền, chắc chắn sẽ đưa ion clo (Cl^-) vào dây chuyền (nằm trong tạp chất của Na_2CO_3 công nghiệp); theo NO, clo sẽ tạo thành cường thuỷ, cường thuỷ tập trung ở một vùng thích hợp trong dây chuyền gây ăn mòn thép không gỉ - một vật liệu chủ yếu làm thiết bị trong toàn bộ dây chuyền chế tạo axit loãng - cần kiểm tra và tháo bỏ khỏi dây chuyền hấp thụ một lượng axit chứa lượng clo bằng lượng clo đưa vào thiết bị qua Na_2CO_3.

II. CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO AXIT NITRIC ĐẬM ĐẶC

Quá trình sản xuất theo công nghệ nói trên không chế tạo được axit đậm đặc. Có hai hướng để chế tạo axit đặc:

A. Chế tạo axit nitric đậm đặc bằng cô đặc axit loãng

Hình 10.13 cho mối quan hệ giữa thành phần pha hơi cân bằng với pha lỏng, ứng với những axit nitric có nồng độ khác nhau ở nhiệt độ sôi.



Hình 10.13

Có thể thấy xuất hiện điểm đẳng phí ở 121,9°C, tương ứng với axit nồng độ 68,4% (tính theo khối lượng) như vậy không có khả năng dùng biện pháp chưng dung dịch HNO_3 - H_2O loãng - sản phẩm của quá trình chế tạo axit loãng nói trên thành axit nitric đậm đặc với nồng độ bằng hoặc trên 68,4%. Một biện pháp thường dùng là chuyển sang chưng trong hệ 3 cấu tử với sự trợ giúp của chất hút nước.

Hình 10.14 cho biết nồng độ của axit nitric dạng hơi - cân bằng với thành phần dung dịch hệ 3 cấu tử H_2O - H_2SO_4 - HNO_3 và hình 10.15, hệ H_2O - H_2SO_4 - $MgNO_3$ ở nhiệt độ sôi, dưới áp suất thường.

Hình 10.16 cho biết nhiệt độ sôi của hệ H_2O - H_2SO_4 - HNO_3 dưới áp suất thường.

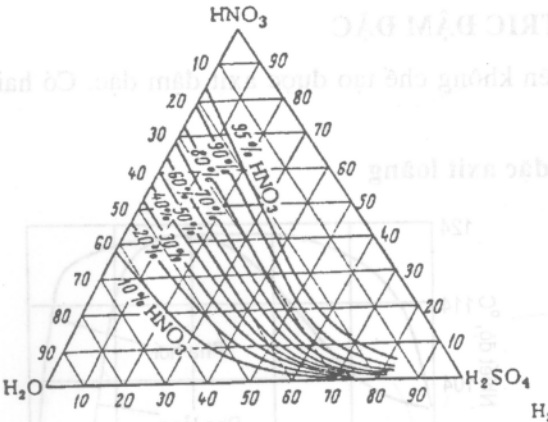
Trên đây là những hệ thường dùng trong công nghiệp.

Ví dụ hệ HNO_3 - H_2O - H_2SO_4: một hệ có 40% H_2SO_4, 34% HNO_3, 26% nước, thành phần pha hơi ở nhiệt độ sôi là 90% HNO_3, tương ứng nhiệt độ sôi (hình 10.16) 120°C ở áp suất thường.

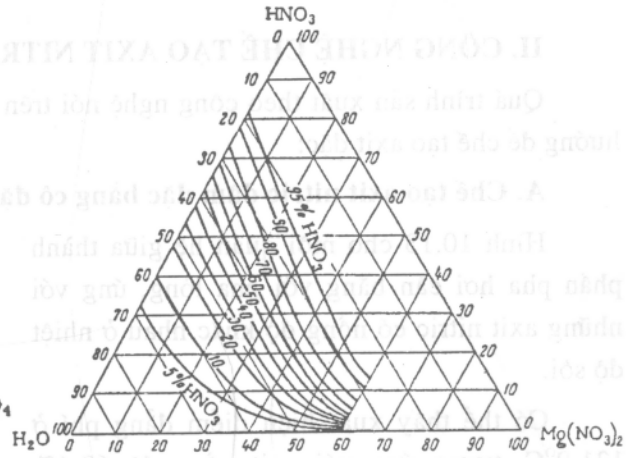
Trong công nghiệp tiến hành chưng trong tháp chưng với khoảng 20 đĩa axit nitric dưới 50% đưa qua gia nhiệt bằng hơi nước đến nhiệt độ sôi, hình thành hệ lỏng - hơi đưa vào đĩa thứ 10 (từ dưới lên). Axit sunfuric với nồng độ khoảng 93% đưa vào đĩa thứ 16; hơi axit nitric bay ra ở đĩa thứ 20, đỉnh tháp chưng qua làm lạnh ngưng tụ, một phần hồi lưu về đỉnh tháp chưng, một phần tách ra làm sản phẩm axit nitric đặc. Đỉnh tháp giữ áp suất 20 ÷ 50

mmHg, HNO_3 và một phần NO ở đỉnh tháp nhiệt độ 150°C. Dùng hơi nước bão hoà ở 4 ÷ 6 at gia nhiệt đáy tháp, nhiệt độ chừng 170°C - sản phẩm đáy tháp là axit sunfuric 65 ÷ 70% lẫn chừng 0,03% NO và axit nitric, axit loãng này đưa đi sử dụng trong các dây chuyền sử dụng axit với nồng độ tương ứng.

Sản phẩm đỉnh tháp đạt nồng độ HNO_3 tới 95 ÷ 98%.



Hình 10.14



Hình 10.15

Định mức tiêu hao dây chuyền này như sau:

Để sản xuất 1 tấn HNO_3 cần:

- Axit loãng - tính thành 100% (tấn): 1,01 ÷ 1,015
- H_2SO_4 91 ÷ 92% H_2SO_4(tấn):
  - với HNO_3 48 ÷ 50%: 4,0 ÷ 3,8
  - với HNO_3 58 ÷ 60%: 3 ÷ 2,8
  - với HNO_3 67 ÷ 68%: 2,3 ÷ 2,1
- Nước làm lạnh (m^3): 40 ÷ 30
- Hơi quá nhiệt (tấn): 0,3 ÷ 0,2
- Hơi bão hoà (tấn): 0,25 ÷ 0,15
- Điện năng tiêu hao (kWh): 12 ÷ 10

Trường hợp dùng nitrat magie cũng tương tự như vậy. Tiến hành chưng hệ 3 cấu tử HNO_3 - $Mg(NO_3)_2$ - H_2O trong tháp chưng loại đĩa.

Nâng nhiệt độ axit nitric lên tới 100°C, cùng dung dịch $Mg(NO_3)_2$ - nước với nồng độ 72% ở nhiệt độ sôi, đưa vào vùng gần đỉnh tháp.

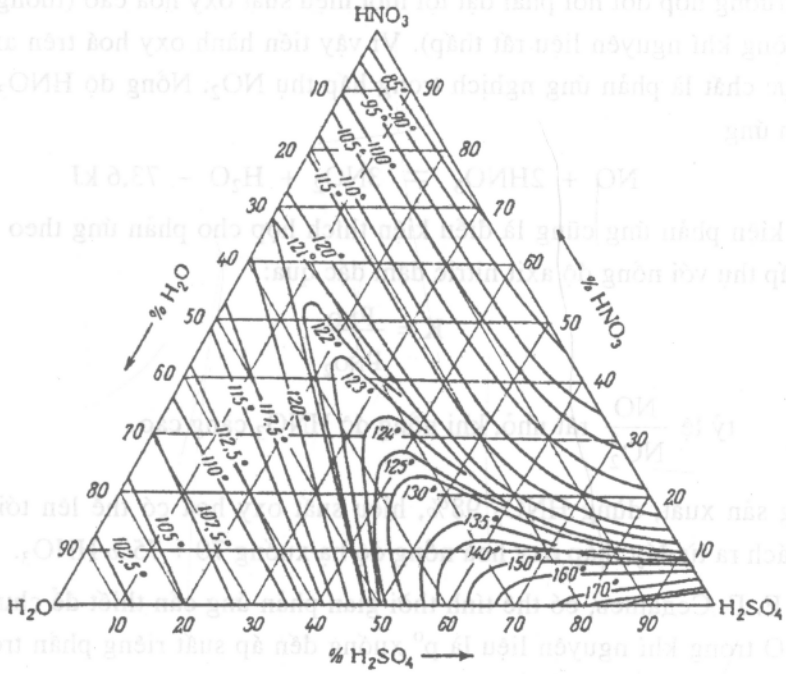
Phần sản phẩm đáy tháp được gia nhiệt ở nhiệt độ sôi - khoảng 100 ÷ 180°C. Hơi đỉnh tháp chứa chừng 87% HNO_3 - 13% H_2O tiếp tục qua một tháp chưng phân ly nữa để được

sản phẩm đỉnh tháp là HNO_3 99%, qua ngưng tụ đỉnh tháp - một phần làm dung dịch hồi lưu, một phần lấy làm sản phẩm axit đặc.

Sản phẩm đáy tháp là dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 55% qua thiết bị cô đặc, nâng trở lại nồng độ 72% $Mg(NO_3)_2$ để đưa lại đỉnh tháp chưng lần 1. Cả hai phương pháp này có một nhược điểm rất lớn là tiêu tốn nhiều hơi nước, đặc biệt là phương án dùng $Mg(NO_3)_2$.

Với phương án thứ 1 dùng rộng rãi hơn, đặc biệt là doanh nghiệp sản xuất gắn với cơ sở sử dụng axit sunfuric loãng.

Vì vậy phương án chế tạo gián tiếp như vậy thường sử dụng cho cơ sở sản xuất có quy mô nhỏ. Thiết bị, dây chuyền đơn giản. Có thể dùng chì cứng làm vật liệu chống ăn mòn.



Hình 10.16

B. Chế tạo axit nitric đậm đặc bằng phương pháp trực tiếp

Phương pháp này dựa trên cơ sở tổng hợp HNO_3 đậm đặc từ N_2O_4 lỏng với H_2O và O_2 ở áp suất cao và nhiệt độ cao, theo phản ứng tổng quát sau:

$$2N_2O_{4\,(lỏng)} + 2H_2O_{\,(lỏng)} + O_{2\,(khí)} \rightleftharpoons 4HNO_{3\,(lỏng)} + 78{,}8\ kJ$$

Quá trình công nghệ bao gồm bước oxy hoá NH_3 trong không khí để chế tạo dòng nguyên liệu oxit nitơ - phần này tương tự như quá trình oxy hoá NH_3 trong chế tạo axit nitric loãng. Sau đó lần lượt đi qua các bước:

1. Làm lạnh nhanh, tách lượng nước hình thành từ phản ứng oxy hoá NH_3 ra khỏi hệ.

2. Oxy hoá NO thành NO_2, trước hết bằng oxy trong không khí dư, sau đó bằng axit nitric.

3. Hấp thụ NO_2 bằng axit nitric đậm đặc.

4. Phân huỷ axit này, tách ra N_2O_4.

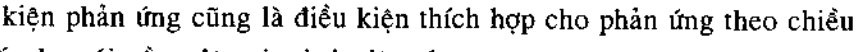
5. Làm lạnh và hoá lỏng N_2O_4, ngưng tụ tách N_2O_4 ra dạng lỏng.

6. Tổng hợp N_2O_4 với nước, có bổ sung oxy.

Ở đây chỉ đề cập tới những bước có tính chất đặc thù của công nghệ:

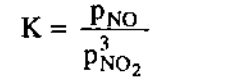
1. Vấn đề oxy hoá NO bằng axit nitric

Oxy hoá NO bằng oxy trong không khí là phản ứng 2 chiều, tốc độ phản ứng chậm, đặc biệt là trường hợp đòi hỏi phải đạt tới một hiệu suất oxy hoá cao (tương ứng với nồng độ NO trong dòng khí nguyên liệu rất thấp). Vì vậy tiến hành oxy hoá trên axit nitric có nồng độ cao - thực chất là phản ứng nghịch trong hấp thụ NO_2. Nồng độ HNO_3, nhiệt độ cao có lợi cho phản ứng



$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O - 73{,}6\ kJ$$

Điều kiện phản ứng cũng là điều kiện thích hợp cho phản ứng theo chiều nghịch của phản ứng hấp thụ với nồng độ axit nitric đậm đặc qua:

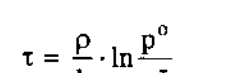


$$K = \frac{p_{NO}}{p^3_{NO_2}}$$

tỷ lệ $\frac{NO}{NO_2^3}$ rất nhỏ, khi nồng độ HNO_3 càng cao.

Trong sản xuất, dùng HNO_3 98%, hiệu suất oxy hoá có thể lên tới 98% đến 99% - HNO_3 chỉ tách ra từ đáy tháp oxy hoá nồng độ hạ xuống 70 ÷ 75% HNO_3.

Theo E. Г. Седашев, có thể tính thời gian phản ứng cần thiết để chuyển áp suất riêng phần của NO trong khí nguyên liệu là p^o xuống đến áp suất riêng phần trong khí thải là p^τ bằng công thức dành cho tháp đệm:

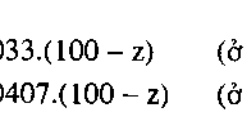


$$\tau = \frac{\rho}{k} \cdot \ln \frac{p^o}{p^\tau}$$

trong đó: ρ - thông số vật lý của đệm, bằng thể tích tự do của đệm/diện tích tự do của đệm (cm);

k - hằng số tốc độ phản ứng.

Ở nồng độ HNO_3 trong miền 98 ÷ 70%, tốc độ giả của khí trong tháp: 0,2 m/s, tính k theo:



$$k = 1{,}43 - 0{,}033.(100 - z) \quad (ở\ 15^oC)$$
$$k = 1{,}76 - 0{,}0407.(100 - z) \quad (ở\ 25^oC)$$
$$k = 2{,}03 - 0{,}0467.(100 - z) \quad (ở\ 35^oC)$$

Trong đó z : nồng độ bình quân của axit nitric.

2. Vấn đề tách và hoá lỏng N_2O_4

Có thể đi theo hai hướng:

Hoặc làm lạnh, nhằm dựa vào sự thay đổi áp suất bão hoà của hơi theo áp suất và nhiệt độ để chuyển N_2O_4 sang dạng lỏng.

Phần lớn những dây chuyền công nghệ đi theo phương án này đều tiến hành theo hai bước. Bước thứ nhất, làm lạnh bằng nước đến nhiệt độ thường và bước thứ 2, hạ nhiệt độ xuống _10°C. Không cần hạ thấp hơn nữa vì 10,8% N_2O_4 - sản phẩm quá trình trùng hợp NO_2 sẽ chuyển sang dạng tinh thể.

Hỗn hợp khí thu được sau oxy hoá NH_3 ở áp suất thường có hàm lượng NO tối đa khoảng 11%.

Tương ứng với áp suất riêng phần là 83,5 mmHg, trong khi áp suất bão hoà hơi NO_2 + N_2O_4 trên N_2O_4 thể lỏng ở –10°C bằng 152 mmHg. Vì vậy buộc phải tiến hành hoá lỏng ở áp suất cao.

Có thể tính toán áp suất tối thiểu này bằng 0,182 MPa.

Bảng dưới đây cho thấy mối quan hệ giữa hiệu suất ngưng tụ oxit nitơ với áp suất và nhiệt độ , ứng với nồng độ NO_2 trong khí nguyên liệu là 10%.

Áp suất, MPa	Nhiệt độ, °C				
	5	–3	–10	-15,5	–20
0,5	–	9,75	45,10	56,96	68,59
0,8	16,61	44,74	66,18	73,40	80,54
1	33,12	56,10	72,90	78,85	84,49

Như vậy làm lạnh đến –10°C ở áp suất 1 MPa, thời gian đủ dài có thể đạt hiệu suất tách NO_2 - N_2O_4 tới gần 73%.

Một phương án thứ hai là trước hết dùng axit nitric đậm đặc để hấp thụ NO_2, sau đó nhả được NO_2 - N_2O_4 nguyên chất, làm lạnh hoá lỏng.

Độ hoà tan của NO_2 trong HNO_3 đặc khá lớn.

Ví dụ 1: với axit nitric khan, độ hoà tan như sau:

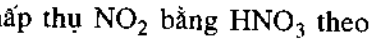
Nhiệt độ, °C	78,5	70	60	50	40	33
Độhoà tan, %	0	3,1	7,8	14,2	21,5	27,0

Ví dụ 2: Độ hoà tan của NO_2 trong axit nitric 97% ở –10°C như sau:

Hàm lượng NO_2 trong khí nguyên liệu, %	10	15	20	25	30
Hàm lượng NO_2 trong dung dịch HNO_3 + NO_2	29,4	34	37,2	41	45

Ở nhiệt độ thấp hơn (khoảng 0°C) có thể đạt độ hoà tan tới 40%.

Như vậy khi hấp thụ NO_2 bằng axit nitric đậm đặc, không chỉ có hoà tan vật lý mà còn hình thành một hợp chất theo phản ứng:



$$HNO_3 + NO_2 = HNO_3.NO_2$$

Trong hợp chất này NO_2 chiếm 42%.

Có thể tính tốc độ hấp thụ NO_2 bằng HNO_3 theo công thức kinh nghiệm của B. M. Kayt.

$$\tau = \frac{\rho}{k} \ln \frac{p_g^o - p_i^\tau}{p_g^\tau - p_i^o}$$

trong đó: ρ - thông số vật lý của đệm;

p_g^o, p_g^τ - áp suất riêng phần của NO_2 trong khí nơi vào và ra khỏi thiết bị, mmHg;

p_i^o, p_i^τ - áp suất bão hoà của NO_2 trong axit nitric nơi vào và ra của thiết bị;

k - hằng số tốc độ phản ứng, tính theo:

$$\lg k = 1,655 + 0,3\lg\omega - 1,37\lg T + 0,0149z$$

ω - tốc độ giả của khí đi trong tháp (thường trong khoảng 0,1 ÷ 0,6 m/s);

T - nhiệt độ (263 ÷ 283°K);

z - nồng độ axit nitric (trong miền 85 ÷ 98%).

Trong miền tốc độ giả khoảng ω = 0,4 m/s, nồng độ HNO_3 bằng 98% có thể tính theo:

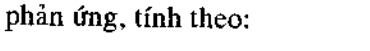
$$\lg(0,812 - k) = 0,0139x - 0,44 \text{ (ở } 0^oC)$$

$$\lg(0,564 - k) = 0,0251x - 1,018 \qquad (-10^oC)$$

Trong đó x: hàm lượng NO_2 trong axit (% khối lượng).

3. Tổng hợp, chế tạo axit nitric

Phản ứng tổng quát như sau:



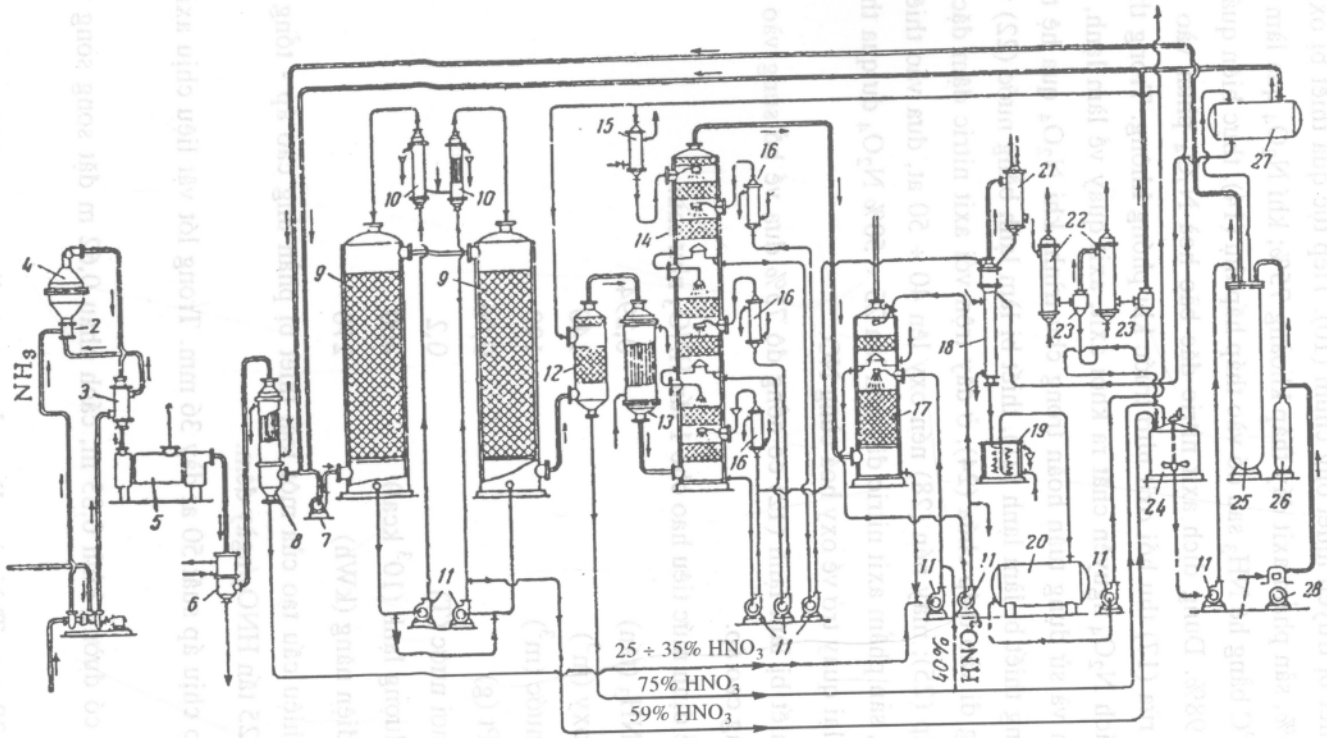
$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Trong công nghiệp, tiến hành tổng hợp trong thiết bị phản ứng cao áp: 40 at và nhiệt độ trong miền 70 ÷ 80°C; tỷ lệ phân tử $N_2O_4 : H_2O = 1 : 1$.

Tăng tỷ lệ, có thể tăng tốc độ phản ứng, song như vậy lại thêm một bước, chưng tách N_2O_4 dư khỏi axit sản phẩm.

Hình 10.17 giới thiệu một dây chuyền sản xuất. Công đoạn thứ nhất - oxy hóa NH_3 từ thiết bị số 1 đến số 8 - hoàn toàn tương tự như dây chuyền oxy hoá ở áp suất thường.

Hỗn hợp khí oxit nitơ qua máy quạt số 7, đi vào tháp oxy hoá (9) áp suất cỡ 1400 mmHg,



Hình 10.17

ở đây phun axit tuần hoàn nhằm mục đích làm lạnh - oxy hoá NO bằng oxy trong không khí dư, một phần hơi nước ngưng tụ pha loãng axit tuần hoàn - nồng độ axit phun vào tháp thứ nhất là 50 ÷ 55%, tháp thứ hai: 60 ÷ 62%; nhiệt phản ứng được đưa ra ngoài nhờ axit tưới và sau đó làm lạnh trên thiết bị truyền nhiệt ống chùm (10). Tiếp tục qua thiết bị oxy hoá oxit nitơ bằng axit nitric 98%, sản phẩm axit đáy tháp khoảng 75%; khí N_2O_4 qua làm lạnh (13), hạ nhiệt độ xuống -10^oC bằng hệ NH_3 sau đó vào tháp hấp thụ (14), thực hiện quá trình hấp thụ N_2O_4 bằng HNO_3 98%. Dung dịch axit nitric đặc bão hoà N_2O_4 phun vào tháp (14), (18); khí thải qua tháp rửa (17) thu hồi oxit nitơ trước khi phóng không. Trong tháp 18 gia nhiệt bằng hơi nước, tách N_2O_4 nguyên chất ra khỏi axit, axit quay về làm lạnh, được axit nitric đặc thương phẩm và sử dụng tuần hoàn trong chu trình, khi N_2O_4 qua hệ thống làm lạnh đến 50 ÷ 40^oC trong thiết bị làm lạnh (21), thiết bị làm lạnh bằng nước (22) và hạ tiếp xuống -8^oC. N_2O_4 lỏng đi vào tháp chứa (24), ở đây trộn với axit nitric đậm đặc, đưa vào thiết bị phản ứng cao áp (25); máy nén (28) nén oxy lên 40 ÷ 50 at, đưa vào thiết bị phản ứng. Phản ứng kết thúc, sản phẩm axit nitric đặc còn lẫn 25 ÷ 50% N_2O_4 dư qua thùng chứa (27), về (18), phần còn lại quay trở về oxy hoá cùng NO.

Axit tách ra từ thiết bị làm lạnh (12) có nồng độ 75% đưa về bổ sung vào axit 98% đưa vào thiết bị phản ứng cao áp.

Một vài số liệu về định mức tiêu hao cho 1 tấn HNO_3 như sau:

NH_3 (tấn)	0,294
oxy (m^3)	140
nước (m^3)	190
Pt (g)	0,06
hơi nước (T)	0,2
lượng lạnh (10^3 kcal)	400
điện năng (kWh)	270

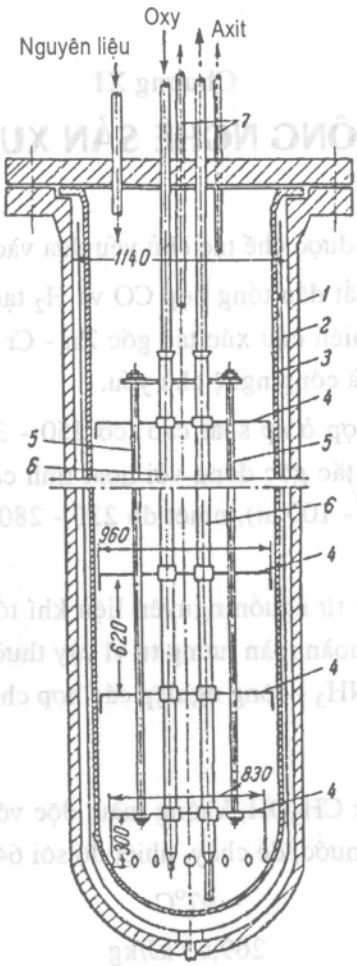
Hình 10.18 giới thiệu cấu tạo của một loại thiết bị phản ứng cao áp - tổng hợp axit nitric đặc với năng suất 25 tấn HNO_3/ngày đêm.

Vỏ tháp bằng thép chịu áp suất 50 at dày 36 mm. Trong lót vật liệu chịu axit nitric - nhôm 99,8%.

Khoảng 10 đĩa lỗ có đường kính 0,83 m, cách nhau 0,62 m đặt song song trên trục thiết bị.

Lỗ 8 mm, cự ly lỗ 30 mm. Thời gian dừng của nguyên liệu trong thiết bị cỡ 6 phút.

Cũng có những dây chuyền làm việc ở áp suất thấp hơn - cỡ 25 at, 75^oC với tỷ lệ N_2O_4 / H_2O = 7,5.



Hình 10.18

1. vỏ bảo vệ - cao áp; 2. lớp chống ăn mòn; 3. vỏ trong; 4. các đĩa lỗ; 5. ống định vị giàn ống; 6. ống dẫn axit; 7. ống dẫn thiết bị đo

Chương XI

GIỚI THIỆU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT METHANOL

Thế kỷ thứ 19, methanol được chế tạo chủ yếu dựa vào công nghệ chưng thô gỗ.

Khoảng đầu thế kỷ 20, bắt đầu tổng hợp CO và H_2 tạo một hỗn hợp có methanol, đến khoảng 1920 - 1923 BASF nghiên cứu xúc tác gốc Zn - Cr cho phản ứng này. Cho đến nay tổng hợp trên xúc tác này vẫn là công nghệ chủ yếu.

Trước kia thường tổng hợp ở áp suất cao (cỡ 250 - 350 at) và 320 - 400°C. Khoảng những năm 1970, sử dụng xúc tác gốc đồng với hoạt tính cao, xuất hiện những dây chuyền tổng hợp ở áp suất thấp (cỡ 50 - 100 at), nhiệt độ 230 - 280°C. Từ đó phương pháp này vẫn tồn tại và càng được phát triển.

Do tổng hợp methanol đi từ nguồn nguyên liệu khí tổng hợp CO + H_2 tương tự tổng hợp NH_3, thêm nữa công nghệ hoàn toàn tương tự vì vậy thường cơ sở sản xuất methanol gắn liền với công nghiệp tổng hợp NH_3 - công nghiệp các hợp chất vô cơ của nitơ.

I. TÍNH CHẤT

Methanol - rượu methylic CH_3OH, không màu, độc với người, khối lượng riêng 0,791 g/cm^3, hoà tan hoàn toàn trong nước, dễ cháy, nhiệt độ sôi 64,7°C (ở 760 mmHg).

Nhiệt độ nóng chảy:	– 97°C
Nhiệt hoà tan trong nước:	269,63 kJ/kg
Chỉ số octan:	110 - 120

Là một chất dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá học hữu cơ: sản xuất chất dẻo, cao su tổng hợp, tơ sợi nhân tạo, nông dược, thuốc. Song đối tượng sử dụng quan trọng nhất là sản xuất focmandehyt nhờ phản ứng oxy hoá không hoàn toàn bằng oxy trong không khí trên xúc tác:

$$CH_3OH + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow H\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + H_2O \qquad \begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} C{=}O$$

Phản ứng với hydro clorua tạo CH_3Cl và với amoniac cho methylamin CH_3NH_2.

Có thể sử dụng CH_3OH làm nhiên liệu thay xăng, hoặc trực tiếp chuyển hoá một bước nữa thành xăng.

Cũng có thể từ CH_3OH tạo rượu ethylic, từ rượu ethylic mất nước tạo ethylen từ đây sản xuất các hợp chất hữu cơ từ ethylen, thay cho việc đi từ dầu mỏ.

Chính do vậy, công nghệ tổng hợp methanol từ nguyên liệu than - một loại nhiên liệu rắn đang được phát triển mạnh, đầy triển vọng nhất là trong thời kỳ khủng hoảng dầu mỏ, nguy cơ cạn kiệt dầu mỏ trong thời gian không lâu nữa.

II. NHỮNG NGUYÊN LÝ CƠ BẢN

Thực chất của phản ứng đi từ hỗn hợp khí CO và H_2 là phản ứng hydro hoá. Tuỳ điều kiện phản ứng và xúc tác cho phản ứng, có thể diễn ra một loạt phản ứng hình thành methalol, cacbua hydro hoặc andehyt...

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad (1)$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \quad (2)$$

$$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O \quad (3)$$

$$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O \quad (4)$$

Hoặc nếu có CO_2: $$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad (5)$$

Nếu đứng về mặt nhiệt động mà nói, trong miền nhiệt độ từ 200 - 500°C, trong các phản ứng trên, khả năng tạo CH_4 là lớn nhất (ΔG trong miền –25 đến –30 kcal/mol (CO)), không thể tạo CH_3OH (ΔG trong miền 0 đến +20), với C_2H_5OH cũng vậy (ΔG từ –7 đến +7).

Trong điều kiện ấy buộc phải dùng xúc tác, tính chọn lọc của xúc tác cùng điều kiện thích hợp để thực hiện chọn lọc phản ứng tổng hợp methanol. Ở đây chỉ đề cập tới phản ứng này:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + 21{,}70 \text{ kcal/mol } (25^oC) \quad (1)$$

Và nếu trong hỗn hợp khí có CO_2:

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O - 11{,}84 \text{ kcal/mol } (25^oC) \quad (5)$$

Có thể tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng toả nhiệt (1) ở những điều kiện nhiệt độ khác nhau theo công thức:

$$Q = -75{,}0 - 6{,}6.10^{-2}T + 4{,}8.10^{-5}T^2 - 1{,}13.10^{-3}T^3 \quad (1)$$

trong đó: Q - hiệu ứng nhiệt của phản ứng [kJ/mol];

T - nhiệt độ [tuyệt đối] của phản ứng [°K].

Thực ra hiệu ứng nhiệt trong miền 200 ~ 350°C vào khoảng 21 ~ 23 kcal/mol, thay đổi ít nhiều theo áp suất.

Là phản ứng hai chiều, toả nhiệt. Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2}$$

có thể tính theo công thức:

$$K_p = 9{,}740.10^5.\exp\left[21{,}225 + \frac{9143{,}6}{T} - 7{,}492.\ln T + 4{,}076.10^3.T - 7{,}161.10^3.T^2\right] \quad (2)$$

Hoặc đơn giản hơn, tính theo phương trình của M. M. Темкин và B. M. Чередниченко:

$$\lg K_p = \frac{3971}{T} - 7{,}492\lg T + 0{,}177.10^{-2}T - 0{,}311.10^{-7}T^2 + 9{,}218$$

Cũng như phản ứng tổng hợp NH_3 tiến hành ở áp suất cao và nhiệt độ cao - khí xa trạng thái lý tưởng, vì vậy nên tính theo fugat thay vì áp suất cân bằng.

$$K_f = K_\gamma.K_p$$

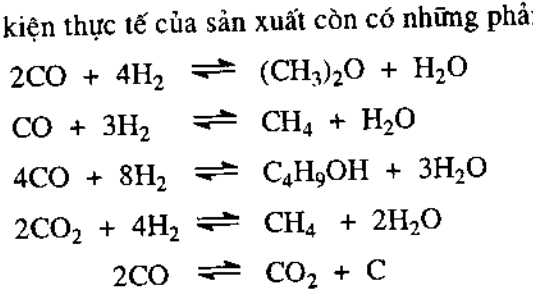
Xác định hệ số fugat qua áp suất và nhiệt độ tỷ đối.

Những số liệu tương ứng, có thể tìm thấy trong sổ tay kỹ thuật.

Để có thể hình dung cụ thể hơn, ta có thể lấy một số kết quả tính toán theo công thức (2) ở nhiệt độ 300°C:

Áp suất	K_γ	Áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng (at)			Hàm lượng CH_3OH (%V)
		P_{CO}	P_{H_2}	P_{CH_3OH}	
10	0,96	3,32	6,65	0,036	0
25	0,90	8,15	16,29	0,56	1,7
50	0,80	15,3	30,6	7,1	8,0
100	0,61	25,2	50,5	24,3	24,2
200	0,38	34,2	68,4	97,4	48,7
300	0,21	37,7	75,4	186,9	62,3

Ngoài ra trong điều kiện thực tế của sản xuất còn có những phản ứng phụ sau:



$$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2O + H_2O$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

$$4CO + 8H_2 \rightleftharpoons C_4H_9OH + 3H_2O$$

$$2CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$$

Ngoài ra có thể có một lượng nhỏ rượu bậc cao, một lượng nhỏ aldehyd, aceton...

Phản ứng tiến hành trên xúc tác.

Trước kia thường dùng xúc tác gốc kẽm crom ($Zn_2O_3 + Cr_2O_3$), hoạt tính thấp, nhiệt độ làm việc cao (380 - 400°C), chính vì muốn nâng cao hiệu suất chuyển hoá, cần tiến hành ở áp suất cao.

Xúc tác được sử dụng phổ biến hiện nay là gốc đồng - kẽm (CuO + ZnO).

Với xúc tác kẽm - crom, thực chất tham gia phản ứng là cái sản phẩm sau hoàn nguyên xúc tác (lúc mở máy).

$$2(ZnO.ZnCrO_4.H_2O) + 3H_2 \rightleftharpoons ZnCr_2O_4 + 3ZnO + 5H_2O$$

Dưới đây giới thiệu một số loại xúc tác được sử dụng rộng rãi hiện nay trên thế giới.

Loại xúc tác làm việc ở áp suất cao

Hãng	Tên xúc tác	Thành phần chính (%)		Điều kiện làm việc		
		ZnO	Cr_2O_3	Áp suất (at)	Nhiệt độ (°C)	Tốc độ không gian 10^4, h^{-1}
UCI (Mỹ)	C 70-2	78	22	210 -340	340 - 400	1,8 - 3
ICI (Anh)	25-1			250 - 340	320 - 390	
BASF (Đức)	S 5-10	70	20	> 200	300 - 400	1,8 - 3
TOPSΦE (Đan Mạch)	SMKR			200 - 300	330 - 400	2 - 5

Loại xúc tác làm việc ở áp suất thấp

Hãng	Tên xúc tác	Thành phần chính (%)		Điều kiện làm việc		
		CuO	ZnO	Áp suất (at)	Nhiệt độ (°C)	Tốc độ không gian 10^4, h^{-1}
UCI	C 79-2			35 ~ 137	220 - 300	
ICI	51-1	60	30 (+10% Al_2O_3)	49 ~ 61	210 - 270	
ГИАП	CHM-1A	53	20 (5,5% Al_2O_3)	49	210 - 330	
TOPSΦE	LMK	40	10 (5% Cr_2O_3)	98	220 - 270	
C207 Trung Quốc		38 - 42	38 - 43 (5 - 6% Al_2O_3)	100	250	
C301 Trung Quốc		45 - 60	30 - 25 (5 ~ 6% Al_2O_3)	50	220	

Thực ra cơ chế của phản ứng chưa được giới thiệu cụ thể cho các loại xúc tác khác nhau.

Với lượng xúc tác kẽm - crom, sau hoàn nguyên thường có thành phần $3ZnO.ZnCr_2O_4$ với hàm lượng 53% ZnO, 44 ~ 46% $ZnCr_2O_4$, điều kiện làm việc như sau:

Áp suất tổng hợp: 200 - 300 at

Nhiệt độ trong miền: 300 - 400°C

Tỷ lệ trong khí nguyên liệu: $H_2/CO = 2$

Tốc độ lưu lượng dòng khí: $W = 40.000\ h^{-1}$

Theo tài liệu của Атрошенко, vẫn có thể dùng phương trình động học của Temkin, tương tự như các phản ứng chuyển hoá CO, SO_2, tổng hợp NH_3 ...

$$r = k_1 \cdot p_{H_2} \cdot \left(\frac{p_{CO}}{p_{CH_3OH}}\right)^{0,25} - k_2 \cdot \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}}\right)^{0,25}$$

với giá trị k_1 như sau:

t (°C)	300	330	360	390	420
k_1 (kmol/m^{3}h)	0,148	0,152	0,162	0,168	0,174

Như vậy cũng theo cách suy luận để rút ra phương trình Temkin, tốc độ của phản ứng nằm trong miền động học (xúc tác $\phi < 3$ mm), bước hấp phụ H_2 được coi là bước chậm nhất.

Hoặc tính theo phương trình mang tính thực nghiệm cho phản ứng ở miền xa trạng thái cân bằng:

$$r = k_1 \cdot P \cdot \frac{a-2x}{1-2x} \cdot \left(\frac{b-x}{x}\right)^{0,25} \quad (\text{kmol/m}^3\text{h})$$

trong đó:

a, b - nồng độ tính theo thể tích của H_2 và CO trong khí nguyên liệu;

x - hiệu suất chuyển hoá thành CH_3OH của CO (%);

P - áp suất tổng hợp (at);

k_1 ở 360°C bằng 0,162 kmol/m^{3}h;

năng lượng hoạt hoá của phản ứng thuận bằng 10,5 kcal/mol.

Với xúc lác gốc đồng, một số tài liệu của Trung Quốc giới thiệu phương trình động học sau:

$$\frac{dy_{CH_3OH}}{d\tau} = k_1\left(1+2y_{CH_3OH}\right)^2 \cdot P^{2,1}\left(y_{CO} \cdot y_{H_2}^2\right)^{0,7} \cdot \left(1 - \frac{y_{CH_3OH}}{K \cdot P^2 \cdot y_{CO} \cdot y_{H_2}}\right)$$

trong đó :

k_1 - chỉ hằng số tốc độ phản ứng thuận:

$$k_1 = \exp\left[-2,18447 - 3044,6T \cdot \left(\frac{100}{P}\right)^{0,8}\right]$$

P - tổng áp suất hỗn hợp khí (at);

τ - thời gian tiếp xúc tiêu chuẩn (s);

y_{CH_3OH}, y_{CO}, y_{H_2} - nồng độ tính theo thể tích (hoặc phân tử) của các khí tương ứng;

K - hằng số cân bằng của phản ứng.

Thực ra trong điều kiện hiện nay có thể coi đây là phương trình động học có thể được sử dụng trong thiết kế lượng xúc tác dùng trong phản ứng chung cho hệ xúc tác gốc đồng kẽm ở áp suất thấp (vùng 100 at).

Cũng tài liệu này có giới thiệu hiệu suất lợi dụng bề mặt trong (η) cho các hạt xúc tác với cỡ hạt khác nhau trong điều kiện thông dụng của thực tế sản xuất (khoảng P = 50 at, nhiệt độ T = 475°K, hỗn hợp khí $8CO_2/12CO/72H_2/8N_2$).

Đường kính xúc tác (cm)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
η	0,998	0,995	0,980	0,957	0,927

Các giá trị trên chỉ có giá trị tham khảo, vì trong miền nồng độ H_2/CO quá lớn. Thực ra với điều kiện đã có phương trình động học, hoàn toàn có thể xác định giá trị η trong những điều kiện cụ thể.

Ở đây có một vấn đề: nồng độ của CO_2.

Với xúc tác Zn - Cr, có thể coi CO_2 như một thứ khí trơ, song nhiều thông tin cho thấy với xúc tác gốc đồng - kẽm, tình hình có phức tạp hơn. Thường kết quả nghiên cứu xác nhận:

1. Trong hỗn hợp khí, với một hàm lượng CO_2 nhất định có thể nâng cao hiệu suất chuyển hoá CO thành CH_3OH.

2. Nâng cao tính chọn lọc của xúc tác, giảm hàm lượng sản phẩm của các phản ứng phụ, đặc biệt các loại ete.

3. Xúc tác làm việc ổn định, có tác dụng làm ổn định nhiệt xúc tác và kéo dài tuổi thọ của xúc tác, giảm hiện tượng kết khối.

Mặt bất lợi ở chỗ làm giảm tổn thất chút ít H_2.

Có thể tham khảo một công thức giới thiệu mối quan hệ giữa nồng độ khí CO_2 trong khí nguyên liệu ($y^0_{CO_2}$ %) Với nồng độ của methanol trong sản phẩm methanol thô (y):

$$y = 99,37 - 1,74\,y^0_{CO_2}$$

III. NHỮNG VẤN ĐỀ CÔNG NGHỆ

Hiện nay phổ biến dùng các dây chuyền: áp suất cao (cỡ 250 - 300 at), áp suất trung bình (cỡ 100 - 130 at) và áp suất thấp (50 at) tương ứng với áp suất tổng hợp khác nhau, nhiệt độ cũng khác nhau. Ở áp suất 150 at, nhiệt độ tổng hợp thấp hơn ở 300 at chừng 50°C, ở áp suất 50 at nhiệt độ tổng hợp thấp hơn 150 at cũng chừng 50°C.

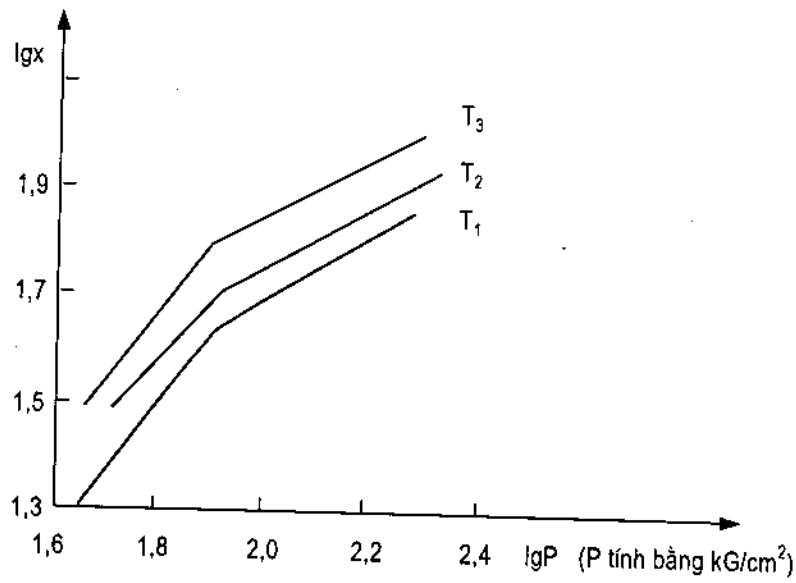
Để đảm bảo nồng độ CH_3OH trong sản phẩm tổng hợp có hàm lượng không đổi, ở áp suất thấp cố gắng duy trì nhiệt độ thấp, trong miền 250°C. Từ đó đặt ra yêu cầu chọn những loại xúc tác có hoạt tính rất cao, xúc tác gốc đồng - kẽm có thể đạt yêu cầu ấy. Ngược lại ở áp suất cao, nhiệt độ khá cao, đòi hỏi các loại xúc tác có tính chất cơ lý cao, chịu nhiệt, ổn định nhiệt - thường là xúc tác kẽm - crom.

Đó là những điểm chính cần cân nhắc khi chọn công nghệ về áp suất. Cũng như các phản ứng giảm thể tích khác, tăng áp suất có lợi cho phản ứng. Về mặt tốc độ phản ứng cũng

vậy. Qua phương trình động học ta thấy áp suất ảnh hưởng đến tốc độ này.

Ở đây cũng tương tự như quá trình tổng hợp NH_3 dựa vào nhiều yếu tố để chọn áp suất tổng hợp. Riêng đối với xúc tác gốc đồng kẽm trên 75 at, hiệu suất chuyển hoá hầu như ít thay đổi khi tăng áp suất.

Có thể xem hình 11.1, rút ra từ kết quả thí nghiệm cho thấy điều đó.



Hình 11.1

Tỷ lệ H_2/CO theo phản ứng tổng hợp là 2/1; thực tế trong khí bao giờ cũng có CO_2, tỷ lệ của $(H_2 + CO_2)$ / CO thường tính theo phản ứng (1) và (5).

Tuy vậy tỷ lệ này nếu thấp, phản ứng phụ xảy ra mạnh hơn. Ngoài ra tỷ lệ này còn ảnh hưởng tới hiệu ứng nhiệt của phản ứng tổng hợp. Thực tế thường khống chế tỷ lệ $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ trong khí nguyên liệu khoảng 2 đến 2,1 , và trong khí tuần hoàn tới 5, thậm chí ở hệ cao áp tỷ lệ này trong khí tuần hoàn lên tới 10. Khí trơ cũng vậy, ảnh hưởng xấu tới tổng hợp, qua làm giảm áp suất riêng phần các cấu tử tham gia phản ứng.

Sau tổng hợp, qua làm lạnh tách sản phẩm khỏi hỗn hợp khí tuần hoàn, hạ thấp hàm lượng methanol trong khí tuần hoàn (khí vào tháp) giảm khả năng xảy ra phản ứng phụ hình thành rượu bậc cao và các phản ứng phụ khác.

Có thể xác định áp suất riêng phần của CH_3OH ở trạng thái cân bằng với pha lỏng, ở những nhiệt độ khác nhau theo công thức:

$$\lg p_{CH_3OH} = 7{,}9616 - \frac{1529{,}4}{t + 236}$$

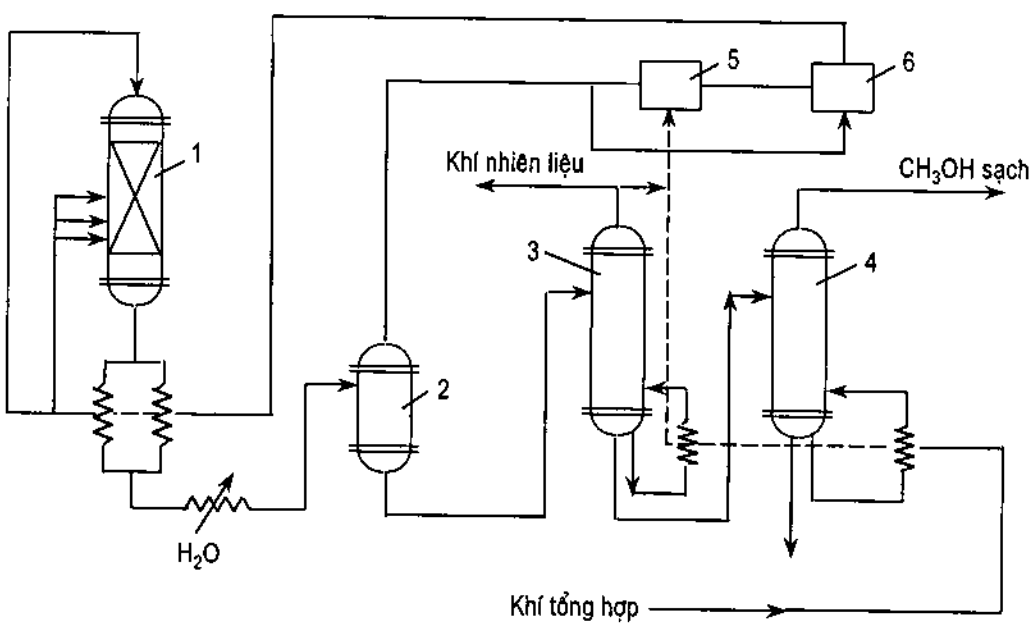
trong đó : p_{CH_3OH} tính bằng mmHg;

t - nhiệt độ tính theo °C.

Ở áp suất 130 at nếu làm lạnh bằng nước xuống 30°C, có thể hạ hàm lượng CH_3OH xuống 0,2 ~ 0,3%. Hoặc nếu tổng hợp ở 250 at có thể sử dụng số liệu sau:

Nhiệt độ (°C)	p (mmHg)	Hàm lượng CH_3OH (% thể tích)
50	381,7	0,201
40	243,5	0,128
30	150,0	0,079
20	88,7	0,047
10	50,1	0,026
0	26,8	0,014
– 10	13,5	0,007

Dưới đây giới thiệu một dây chuyền của ICI, làm việc ở áp suất thấp làm ví dụ (hình 11.2).



Hình 11.2. Dây chuyền tổng hợp metanol của ICI, làm việc ở áp suất thấp

1. tháp tổng hợp; 2. tháp phân ly; 3. tháp chưng; 4. tháp methanol; 5. máy nén; 6. máy tuần hoàn

Khí nguyên liệu qua nén đến 50 hay 100 at, trộn với khí tuần hoàn với tỷ lệ $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = 5$ vào tháp tổng hợp (1), sau tổng hợp khí có hàm lượng 4 - 7% CH_3OH, qua truyền nhiệt với khí tuần hoàn rồi thiết bị làm lạnh bằng nước, tách CH_3OH khỏi khí, được CH_3OH thô. CH_3OH thô qua 2 tháp chưng với áp suất chừng 3 ~ 3,5 at. Khí CO, H_2 chưa phản ứng, qua phóng không khí trơ, phần khí trơ này có thể dùng làm nhiên liệu. Phần chủ yếu trộn khí mới qua máy nén tuần hoàn (6) đưa trở lại tháp sau khi đã thu nhiệt từ sản phẩm khí tổng hợp.

Phần CH_3OH thô thường lẫn: khí hoà tan H_2, CO, CO_2, dimethyl ete (metoxymethan) (CH_3OCH_3), axetandehyt (CH_3CHO), axeton (propanon) (CH_3COCH_3), methylfocmiat ($HCOOCH_3$), cacboxyt sắt ..., một số chất có phí điểm thấp như rượu ethylic, rượu bậc cao và nước. Qua tháp methanol chưng lấy methanol sạch.

Thường tháp chưng thô có 40 - 50 đĩa (3).

Tháp methano~l có 60 - 70 đĩa (4).

- Dưới đây là một số thông số kỹ thuật của dây chuyền này:

Năng suất:	100.000 tấn/năm
Áp suất:	50 - 100 at
Nhiệt độ tổng hợp:	200 - 300°C
Xúc tác:	đồng - kẽm
Tỷ lệ $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$:	2

Nguồn khí nguyên liệu có thể đi từ than, dầu nặng, khí thiên nhiên.

- Một số chỉ tiêu kinh tế đi từ nguyên liệu khác nhau:

Tiêu hao nhiên liệu cho 1 tấn methanol (GJ):

Dây chuyền	Than đá	Dầu nặng	Khí thiên nhiên
Dây chuyền Lurgi	40,8	38,3	29,7
Dây chuyền ICI	32,6	32,2	30,6

Là một phản ứng hệ khí rắn, trong đó chất tham gia phản ứng ở thể khí, xúc tác thể rắn. Phản ứng hai chiều, toả nhiệt, giảm thể tích.

Với đặc điểm đó mọi biện luận về tháp tổng hợp methanol hoàn toàn tương tự tháp tổng hợp NH_3, thậm chí có thể dùng ngay tháp tổng hợp NH_3. Vì vậy không cần biện luận thêm về cấu tạo thiết bị đặc chủng này.

Về công nghệ cũng vậy, khác chăng là công đoạn chuyển hoá khí than ướt, thay vì chuyển hoá đến trên 90% CO như ở tổng hợp NH_3.

Ở dây chuyển hoá đến mức độ tỷ lệ $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$: theo yêu cầu của tổng hợp.

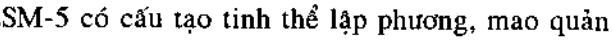
IV. VÀI NÉT VỀ CHUYỂN HOÁ METHANOL THÀNH XĂNG

Từ khí than (dầu nặng, khí thiên nhiên)... chuyển sản xuất methanol đã thành một ngành sản xuất với quy mô lớn.

Có thể trực tiếp dùng methanol làm nhiên liệu, song có nhiều nhược điểm. Công ty Mobil đã đưa vào dây chuyền sản xuất: chuyển hoá methanol thành dầu xăng có chỉ số octan cao trên xúc tác zeolit ZSM-5.

Dây chuyền này có nhiều ưu điểm: được xăng chất lượng cao với hiệu suất cao, quá trình đơn giản. Song cơ bản là: nhiệt trị của methanol không lớn, tan trong nước, thậm chí hút ẩm trong không khí, chuyển sang xăng năng lượng tính theo khối lượng gần gấp đôi.

Quá trình chuyển hoá chủ yếu dựa vào phản ứng thoát nước:



$$nCH_3OH \longrightarrow (CH_2)_n + nH_2O$$

Đây là một phản ứng toả nhiệt, hình thành 44% cacbua hydro và 56% nước.

Xúc tác chủ yếu là zeolit tổng hợp ZSM-5 hoặc Al_2O_3.

Zeolit ZSM-5 có cấu tạo tinh thể lập phương, mao quản đồng nhất, kích thước 0,5 - 0,6 nm tương đương đường kính của phân tử C_{10}, các phân tử C thấp hơn lọt qua zeolit. C_{10} không lọt qua vì vậy hạn chế sự kéo dài của mạch cacbua hydro. Chính vì vậy chỉ có giảm kích thước phân tử mới tách khỏi xúc tác.

Như vậy sản phẩm phản ứng chủ yếu là cacbua hydro từ $C_6 - C_{10}$, phí điểm của chúng trùng với thành phần xăng.

Phản ứng tiến hành ở 20 at, nhiệt độ 340 - 410°C, cũng có nhiều nước sử dụng xăng pha 4 ~ 8% methanol hoặc tiếp tục cải tiến tổng hợp trên xúc tác Zn - Cr, ở áp suất 100 ~ 150 at, nhiệt độ 410°C, thu được sản phẩm gồm CH_3OH 70%; C_2H_5OH: 2,4 ~ 5%; C_3H_7OH: 5,6 ~ 10%; C_4H_9OH: 13 ~ 15%. Đưa trực tiếp sản phẩm này pha vào xăng. Công ty Lurgi đã có công nghệ tổng hợp ở áp suất 50 ~ 100 at; nhiệt độ 290°C; tỷ lệ H_2/CO trong khí tổng hợp = 1 được loại nhiên liệu methanol có thành phần:

CH_3OH	53,5%
C_2H_5OH	3,9%
C_3H_7OH	6,2%
$C_5H_{11}OH$	3,2%
$C_6H_{13}OH$	14,8%
H_2O	0,3%

Có thể trực tiếp sử dụng làm nhiên liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. В. И. Атрошеко. Курс технологии связянного азота. Киев Вышая школа, 1985.
2. Л. Д. Кузнецов. Синтез аммиака. Изд. Химя, 1971.
3. А. Г. Лейбуш. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. Изд. Химя, 1971.
4. Elliot A. M. Chemistry of coal utilization. Joh. Wiley & Sons, 1981.
5. А. В. Степанов. Получения водорода и водородсодержаемых газов. Киев, Наук. думка, 1982.
6. И. М. Глушеко. Химическая технология горночих испокаемых. Киев Вышая школа, 1985.
7. Т. А. Семенова. Очистка технологических газов. Химя, 1977.
8. Справочник азотчика. Москва Химя, 1986.
9. Ю. Г. Широков. Теоритические основы технологий неорганических вешеств. Иваного, 2000.
10. Fertilizer Mannal (UNIDO & IFDC), 1998.
11. Applmax. Modern amonia technology. Where have we got to, where are we going.

    Nitrogen 1992 (2000).

    1993 (2002) .

MỤC LỤC

CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ CỦA NITƠ (CÔNG NGHIỆP ĐẠM)

TÁC GIẢ: NGUYỄN HOA TOÀN
LÊ THỊ MAI HƯƠNG

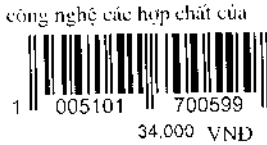
Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NAM SƠN
Trình bày bìa: HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 700 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Nhà in Khoa học và Công nghệ
Giấy phép xuất bản số: 546-18-8/6/2005
In xong và nộp lưu chiểu quý 3 năm 2005.

205292

công nghệ các hợp chất của



Giá: 34.000đ