

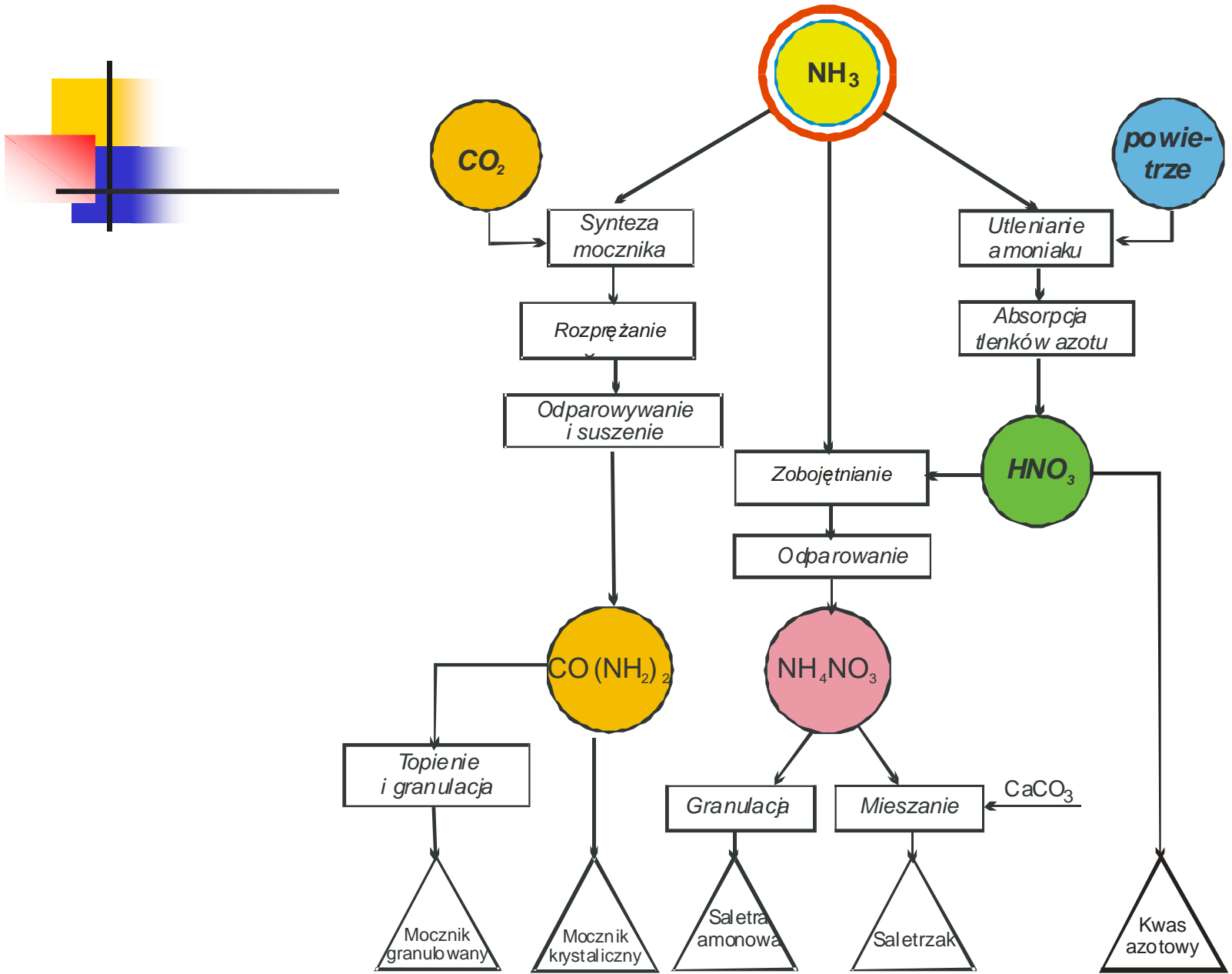


Przemysł azotowy

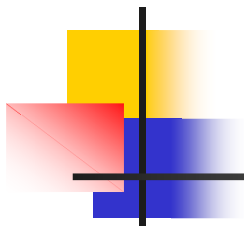
*Materiały pomocnicze do zajęć
poprzedzających wycieczkę techniczną
do Z.A. „Puławy”*

*Oprac.: dr Bogusław Chmiel
dr Wiesław Grzegorzczak*

Schemat otrzymywania podstawowych związków azotowych



Otrzymywanie amoniaku – gaz syntezowy



GAZ SYNTEZOWY

to wieloskładnikowa mieszanina gazowa przeznaczona do syntez chemicznych, w szczególności mieszanina do syntezy związków organicznych lub syntezy amoniaku.

Mieszanina ta składa się głównie z CO i H₂. W tzw. surowym gazie syntezowym znajdują się ponadto zwykle CO₂ i N₂ oraz małe ilości niepożądanych zanieczyszczeń (np. H₂S, H₂O).

Gaz syntezowy do produkcji amoniaku powinien teoretycznie zawierać wodór (75% obj.) i azot (25% obj.).

Otrzymywanie amoniaku – gaz syntezowy

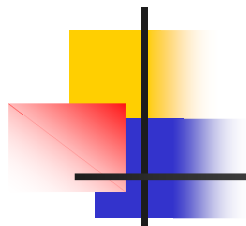
WODÓR wchodzący w skład gazu syntezowego można otrzymać poprzez:

- zgazowanie paliw stałych (węgiel kamienny, brunatny, koks);
- zgazowanie paliw ciekłych (nafta, ciężkie oleje, odpady porafineryjne);
- konwersję lub rozdział paliw gazowych (gaz koksowniczy, gaz ziemny, gazy porafineryjne);
- elektrolizę wody (bardzo rzadko stosowana ze względu na duże zużycie energii elektrycznej).

AZOT do syntezy amoniaku pochodzi z powietrza atmosferycznego. Oddzielenie azotu od tlenu można przeprowadzić:

- na drodze fizycznej metodą skraplania (poprzez adiabatyczne rozprężanie) i rektyfikacji powietrza;
- na drodze chemicznej (przez związanie tlenu w procesie wytwarzania gazu syntezowego).

Otrzymywanie amoniaku – gaz syntezowy



Wodór do syntezy amoniaku lub, gdy połączy się w jednej operacji otrzymywanie wodoru i azotu, gaz syntezowy można produkować następującymi metodami:

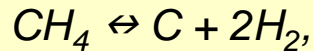
- *przez rozkład pary wodnej na żelazie,*
- *przez elektrolizę wody,*
- *z gazu wodnego,*
- **z metanu,**
- *z węglowodorów ciekłych (np. pozostałości po przetwórstwie ropy naftowej),*
- *z gazu koksowniczego.*

O wyborze metody produkcji gazu syntezowego decydują przede wszystkim względy ekonomiczne, a także inne, jak dostępność surowców czy, jak przy elektrolizie wody możliwość korzystania z taniej energii elektrycznej.

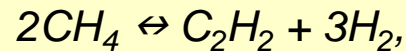
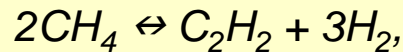
Otrzymywanie amoniaku – gaz syntezowy

Do otrzymywania H_2 lub gazu syntezowego z gazu ziemnego można stosować następujące metody:

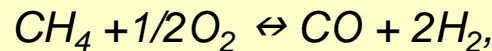
- rozkład termiczny CH_4 do C i H_2 (nie jest stosowany obecnie do produkcji H_2 dla syntezy NH_3 , służy głównie do produkcji sadzy – przem. gumowy)



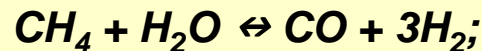
- rozkład termiczny CH_4 lub półspalanie CH_4 z równoczesnym otrzymywaniem acetylenu



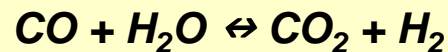
- półspalanie CH_4 do H_2 i CO



- **Konwersja CH_4 z parą wodną**



w obecności nadmiaru pary wodnej przebiega równolegle reakcja:



stąd gaz po konwersji zawiera również CO_2 i nieskonwertowany CH_4

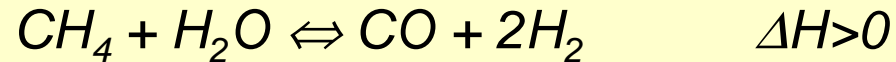
- konwersja CH_4 z parą wodną z jednoczesnym półspalaniem (reforming parowo-tlenowy),
- konwersja CH_4 z parą wodną w połączeniu z częściowym utlenianiem powietrzem, tak aby w procesie uzyskać gaz, w którym objętość H_2 3-krotnie przewyższa objętość azotu.

UWAGA: Konwersja - w technologii chemicznej oznacza reakcję podwójnej wymiany, np. konwersja tlenku węgla z parą wodną. Konwersja metanu z parą wodną często nazywana jest „REFORMINGIEM PAROWYM”

**PRODUKCJA SUROWEGO GAZU SYNTEZOWEGO Z GAZU ZIEMNEGO
W ZA Puławy (Puławy II)**

Gaz ziemny (w zależności od źródła pochodzenia) zawiera 75 - 98% metanu.

Wodór do syntezy amoniaku otrzymuje się poprzez **konwersję metanu z parą wodną** (stosunek $H_2O:CH_4 = 4:1$):



w warunkach procesu zachodzą również reakcje prowadzące do innych produktów, jak np.: $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2$

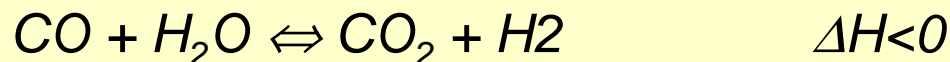
Temperatura: 973-1073K, ciśnienie 3 - 3.5 MPa

Katalizator: Ni/Al₂O₃ (lub spinel glinowo-magnezowy dotowany alkaliami).

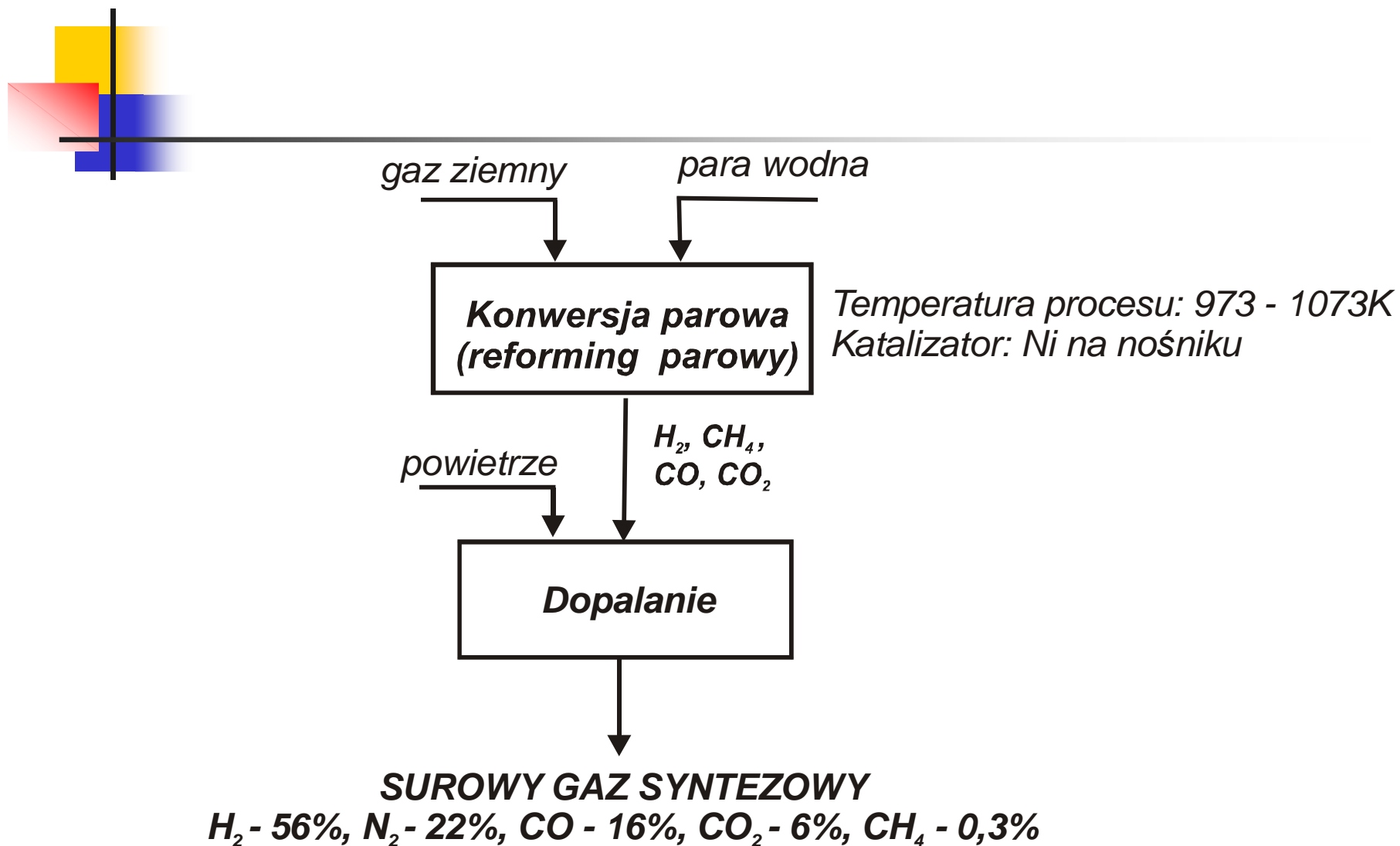
Skład jakościowy gazu po konwersji: H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ – ok.. 8% !

Azot wprowadza się w drugim kroku – tzw. **DOPALANIE METANU** za pomocą powietrza.

Dodatkowe ilości H₂ otrzymuje się przez konwersję tlenku węgla z parą wodną



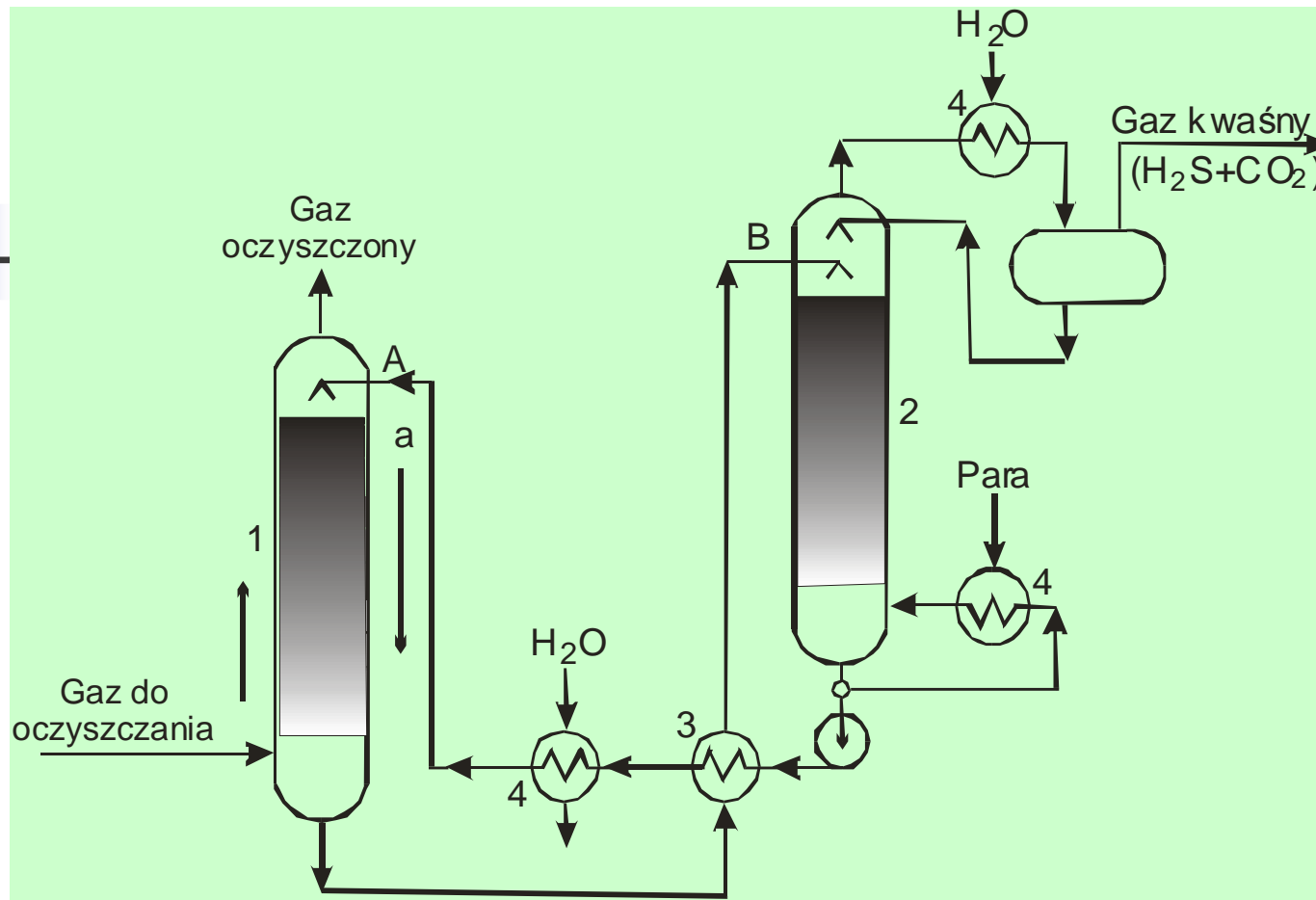
PRODUKCJA SUROWEGO GAZU SYNTEZOWEGO Z GAZU ZIEMNEGO W ZA PUŁAWY (Puławy II) – schemat ideowy



PRODUKCJA SUROWEGO GAZU SYNTEZOWEGO Z GAZU ZIEMNEGO W ZA PUŁAWY (Puławy II) – schemat ideowy

- *Gaz ziemny użyty do wytworzenia gazu syntezowego nie może zawierać innych substancji (związków chemicznych) które wykazują silne powinowactwo do powierzchni aktywnej kontaktu i mają zdolność „zatrutowania” katalizatorów w dalszych etapach procesu.*
- *Katalizatory nikłowe reformingu parowego są bardzo wrażliwe na śladowe ilości niektórych związków, które mogą być obecne w reagentach np. związki siarki, arsenu i halogenki.*
- *Z tego powodu gaz ziemny przed skierowaniem do reformera musi być odsiarczony do zawartości siarki mniejszej niż 5 ppm.*

Odsiarczanie gazu ziemnego



Absorpcja w wodnych roztworach (10-25%) etanoloamin (mono- MEA, di- DEA lub tri- TEA):

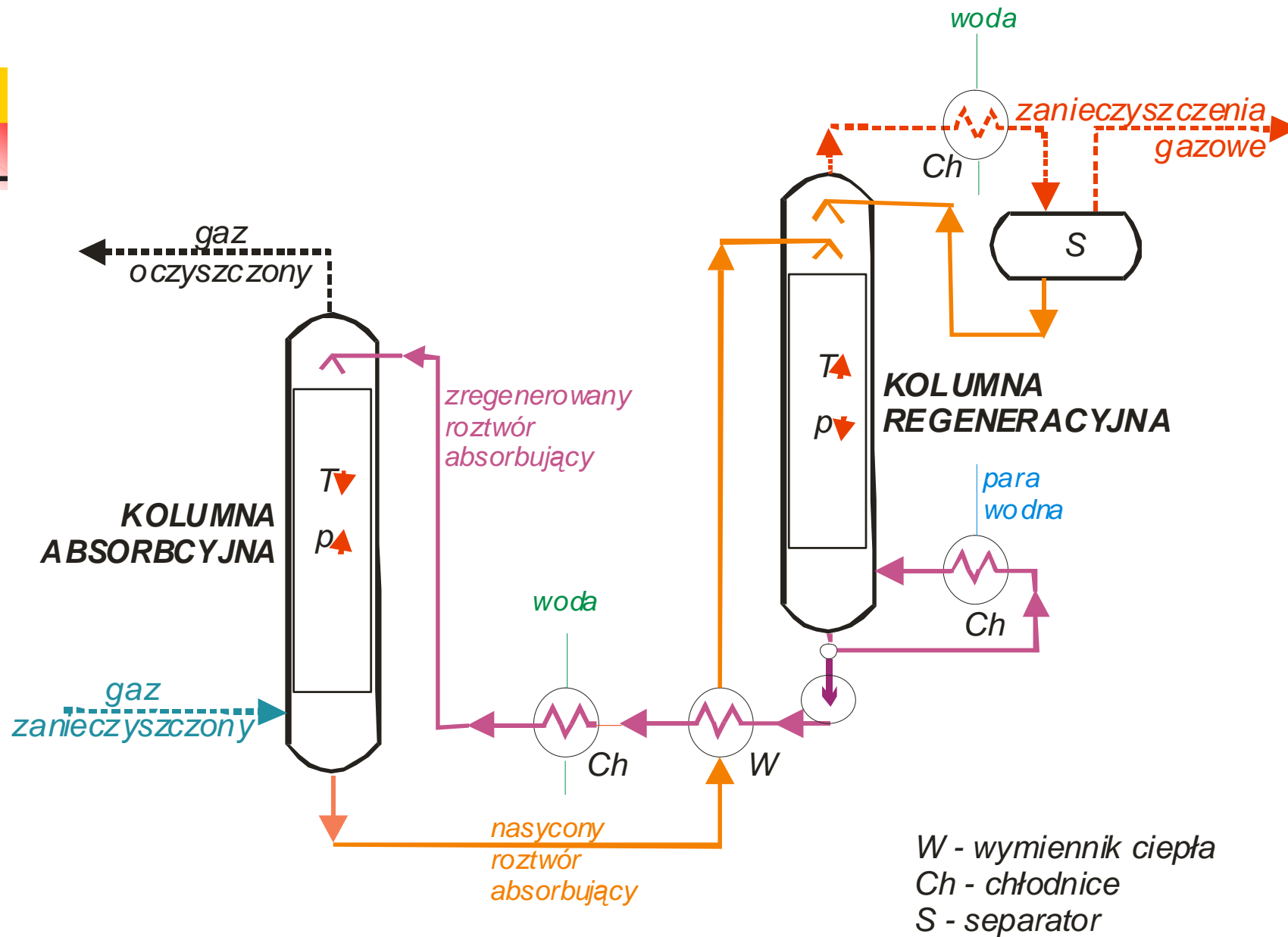


Warunki procesu:

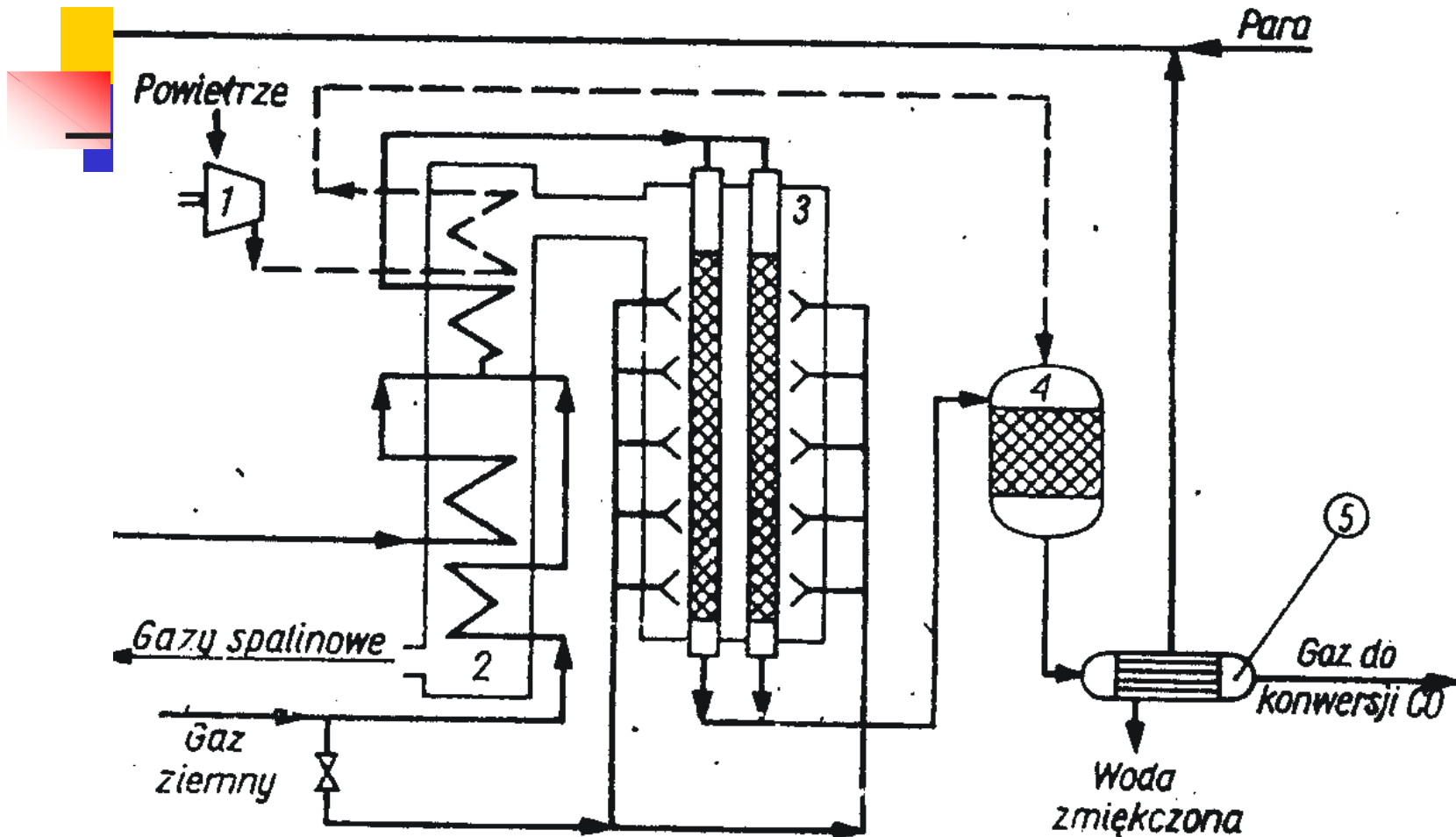
absorpcja - 300-320 K (tworzenie węglanu monoetanolaminy (oraz siarczku monoetanolaminy z H₂S!),

regeneracja - obniżenie *p* i podwyższenie *T* do 383 K powoduje rozkład i „uwolnienie” H₂S.

Ogólny schemat funkcjonowania instalacji do oczyszczania gazów



Węzeł wytwarzania surowego gazu syntezowego z gazu ziemnego na drodze konwersji parowej (reformingu parowego)



Wy gaz
ezowy

1 – sprężarka powietrza, 2 - wymiennik ciepła (podgrzewacz gazu ziemnego i powietrza), 3 – reformer z rurami z katalizatorem i palnikami, 4 – dopalacz, 5 - chłodnica

Dezaktywacja katalizatorów w wyniku odkładania depozytu węglowego

Zjawisko trwałego formowania na powierzchni kontaktu określonych produktów przejściowych, wynika z braku konkurencji reakcji (zjawisk) „regeneracji/odnawiania” aktywnej granicy faz i może prowadzić np. do odkładania depozytów węglowych, które:

- ❑ blokuje powierzchnię aktywną dostępną dla reagentów (zjawisko „zatrufania”),
- ❑ może prowadzić do formowania struktur o charakterze objętościowym, utrudniających dyfuzję wewnętrzną oraz zewnętrzną a nawet zakłócających dynamikę węzła kontaktowego.

W praktyce przemysłowej zjawiskom tym zapobiega się poprzez:

- ❑ stosowanie nadmiaru reagenta mającego powinowactwo o danego typu depozytu i zdolność jego „zdejbowania” lub ograniczającego udział niepożądanych zjawisk w wyniku modyfikacji priorytetów termodynamicznych,
- ❑ poprzez modyfikację składu powierzchni aktywnej katalizatora.

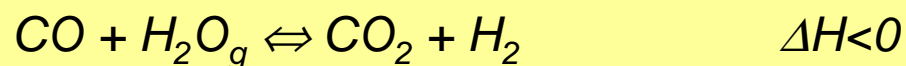
W przypadku omawianego procesu: stosuje się 2 do 4 krotny nadmiar H_2O w stos. do CH_4 zaś katalizator dotuje inhibitorami zjawiska odkładania (promotorami zjawiska zgazowania) depozytów, np. alkaliami (K).

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego (korekcja składu)

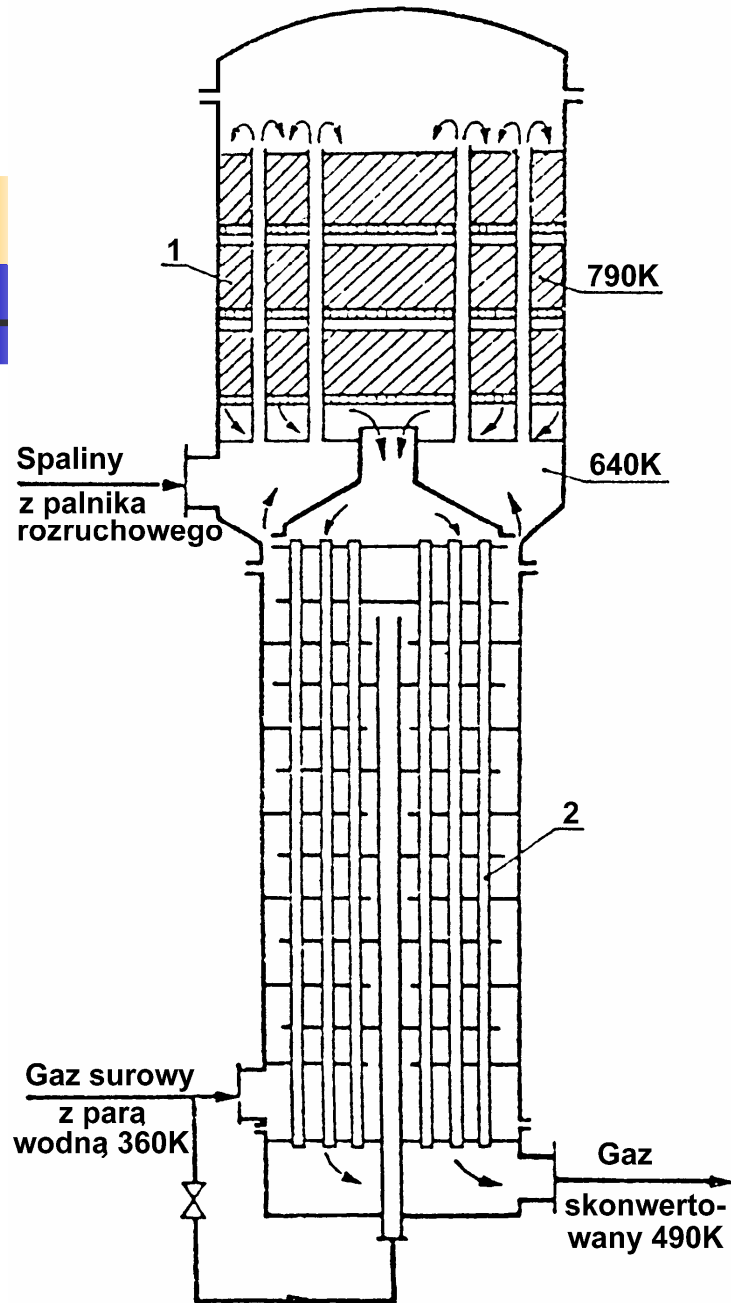
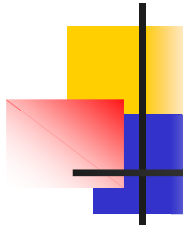
USUWANIE CO

Konieczne jest głębokie usunięcie związków zawierających tlen (CO, CO₂) a zwłaszcza CO, który tworzy połączenia z Fe – a więc jest TRUCIZNĄ katalizatora syntezy amoniaku

Konwersja parowa tlenku węgla:



proces	WTKCO	NTKCO
<i>T</i> , °C	280 – 450 (400)	200 – 250 (250)
<i>p</i> , MPa	3	3
katalizator	Fe ₂ O ₃ ·5%Cr ₂ O ₃ ·K ₂ O	Cu/ZnO
zaw. CO po procesie, %	2 – 3	0.2 – 0.3
max. zawartość S w gazie	<0.5 g/m ³	<10 ppm
charakter zatrucia	odwracalne	nieodwracalne



Konwertor tlenku węgla:

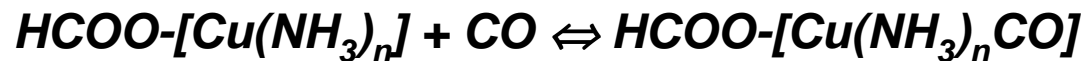
- 1 – warstwy kontaktu (katalizatora),**
- 2 – wymiennik ciepła.**

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego

USUWANIE CO

Mycie miedziowe:

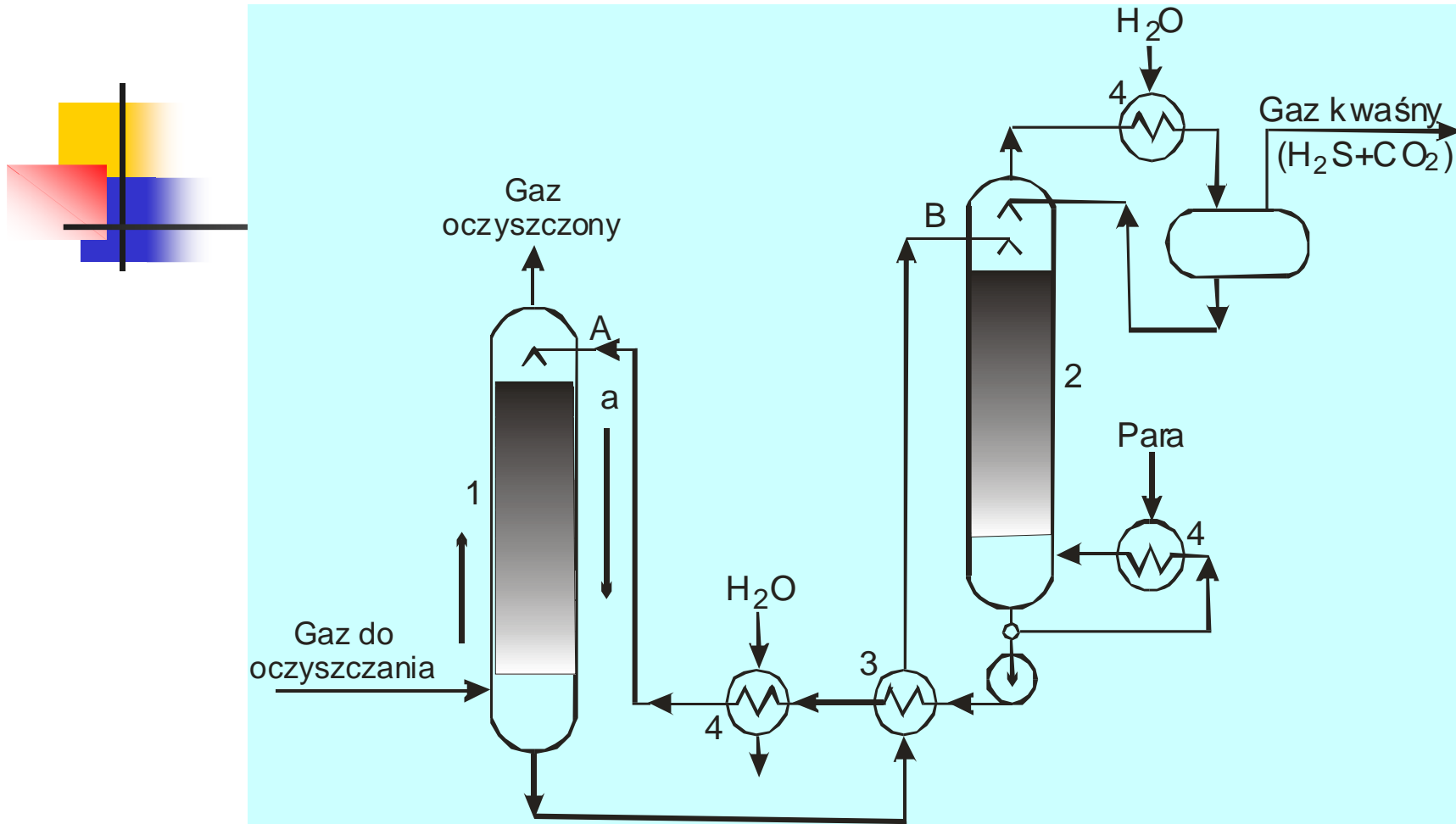
- *amoniakalny roztwór mrówczanu (lub węglanu) miedzi tworzy kompleks:*



rozkładający się już w temperaturze 80°C

- Skład roztworu [mol/dm³]: Cu(I) - 1.5; Cu(II) - 0.2; NH₃ - 6.0; CO₂ - 3.0
- *Roztwór wiąże zarówno CO, jak i CO₂ oraz O₂!*
- **Warunki procesu:** sorpcja - **p** = 10 -12 MPa !!!, **T**= 278-283 K
regeneracja - **p** = 0.1 MPa, **T**= 353 K
- *po procesie pozostaje ok.*

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego (korekcja składu) USUWANIE CO₂



Usuwanie CO₂ metodą absorpcji z reakcją chemiczną: absorpcja w wodnych roztworach węglanów (mycie węglanowe/potasowe Bensona-Fielda):

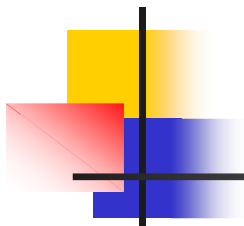


Proces absorpcji: $p = 2\text{-}3\text{ MPa}$, $T = 373 \text{ K}$, wielokrotne kontaktowanie (2-3 stopnie mycia) z 25 - 35% r-rem K₂CO₃, pozostaje CO₂ <0.5%, aktywatory: 3% DEA lub As₂O₃,

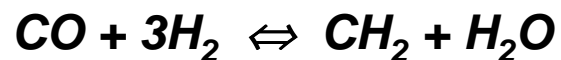
Proces regeneracji: $p = \text{atmosferyczne}$, $T = 393 \text{ K}$

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego

USUWANIE RESZTEK CO i CO₂



Metanizacja



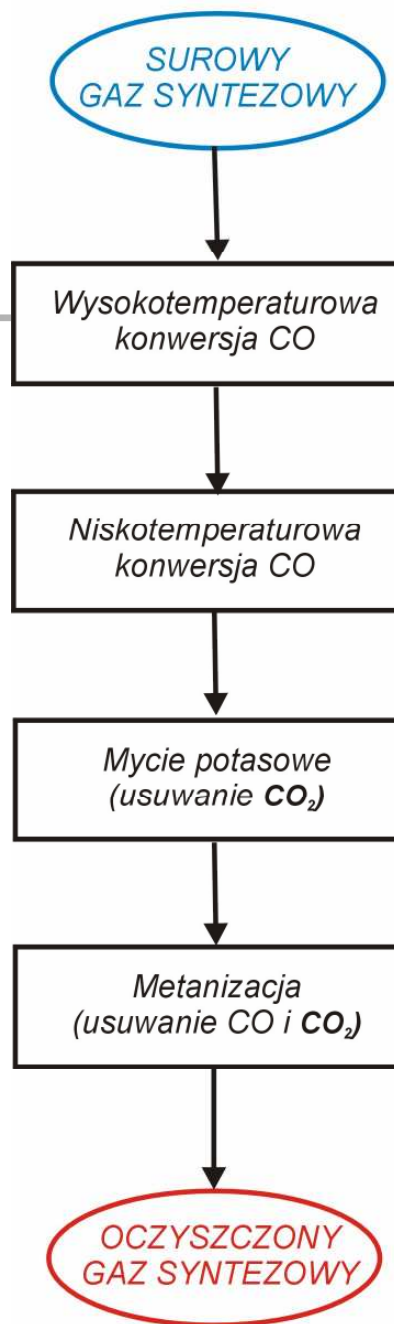
Warunki procesu:

katalizator wysoko-niklowy Ni/Al₂O₃,

p = 3 MPa, T = 553 – 573 K

Oczyszczanie surowego gazu syntezowego (korekcja składu)

Schemat ideowy instalacji w ZA PUŁAWY (Puławy II)



Skład [% obj.]:

H₂ - 56 %
CO - 16 %
CO₂ - 6 %
CH₄ < 0,3 %
N₂ - 22 %

Charakterystyka procesu:

temp. - 380 - 450°C
katalizator: Fe₂O₃+Cr₂O₃+K₂O
CO po procesie: < 3%

Charakterystyka procesu:

temp. - 200 - 250°C
katalizator: CuO+ZnO
CO po procesie: < 0,2%

Charakterystyka procesu:

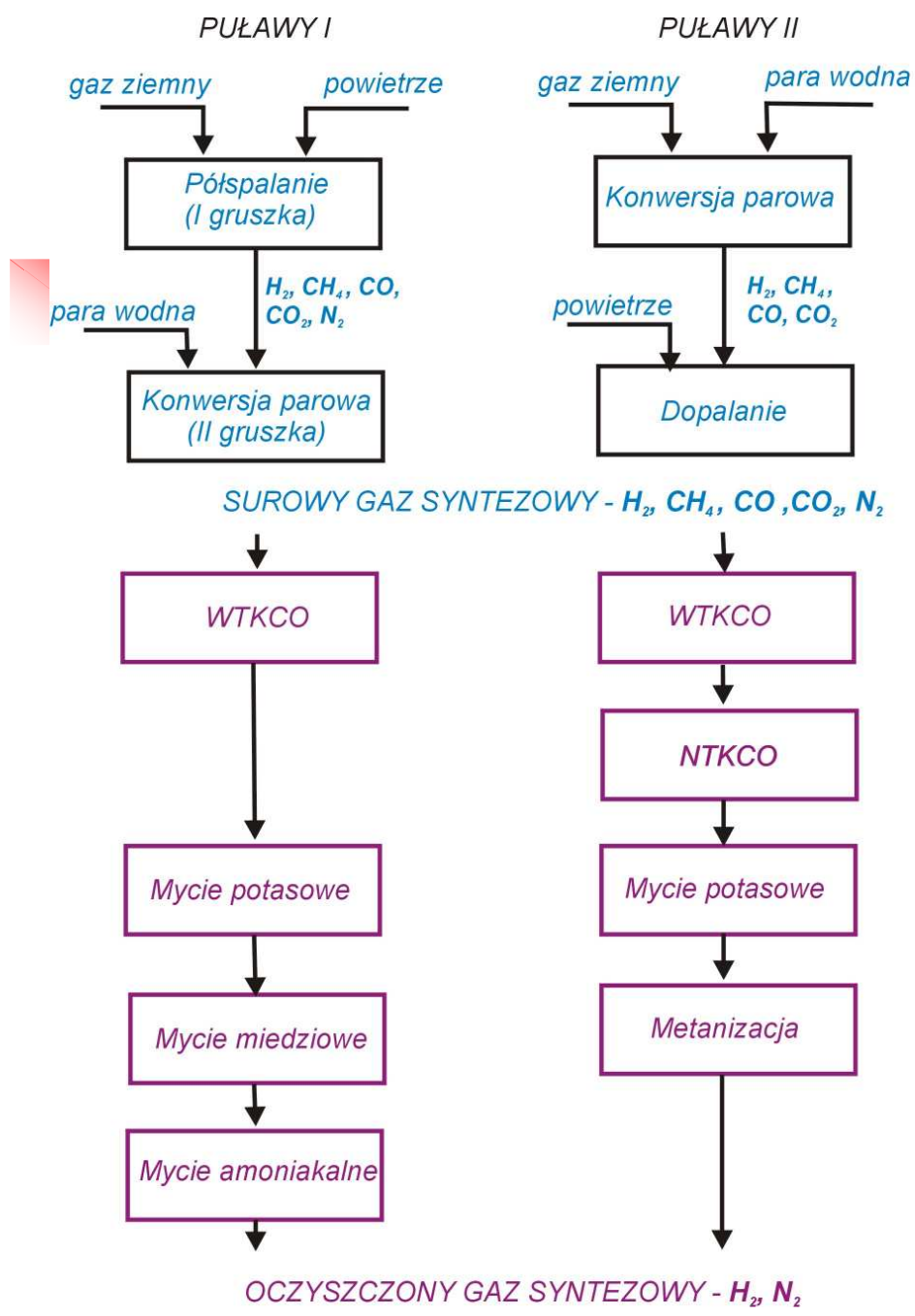
Absorbpcja: 25-35% r-r K₂CO₃
o temp. 95 - 100°C, ciśń. 3 MPa
Regeneracja: temp. 120°C, ciśń. atm.,
CO₂ po procesie: ok. 0,5%

Charakterystyka procesu:

temp. - 300 - 400°C
katalizator: Ni/Al₂O₃
CH₄ - 0,8 %
CO i CO₂ po procesie: ok. 10 ppm.

Skład [% obj.]:

H₂ - 74 %, N₂ - 24 %
CO i CO₂ - po 10 ppm.
CH₄ - 0,8 %
Ar i inne inerty - 1,2 %



WYTWARZANIE SUROWEGO GAZU SYNTEZOWEGO

KOREKCJA SKŁADU GAZU SYNTEZOWEGO

Wytwarzanie i oczyszczanie (korekcja składu) gazu syntezowego w ZA Puławy – porównanie rozwiązań w Zakładach Puławy I i Puławy II

Twórcy przemysłowej metody syntezy amoniaku

W 1901 r. **Louis Le Chatelier (1850-1936)**, przeprowadził pierwszą syntezę amoniaku z pierwiastków. Przemysłową syntezę amoniaku z pierwiastków zrealizował w 1914 r. niemiecki chemik **Fritz Haber (1868 -1934)**, laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii z 1918 r. Prowadził on badania w tym zakresie w latach 1905-1915.



Fritz Haber (ur. 1868 Wrocław – zm. 1934 Bazylea), chemik niemiecki pochodzenia żydowskiego, laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1918 r. Podczas I wojny światowej był jednym z głównych organizatorów produkcji i zastosowania gazów bojowych przez armię niemiecką m.in. w Langemarck pod Ypres i pod Bolimowem.

W latach 20. XX wieku opracował produkcję Cyklonu B, który chociaż początkowo był przewidziany jako środek do dezynfekcji i dezynsekcji, został zastosowany przez hitlerowców w komorach gazowych podczas drugiej wojny światowej.

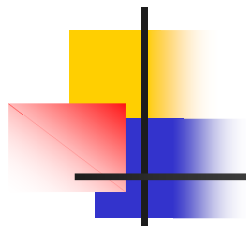
[wg: http://wapedia.mobi/pl/Fritz_Haber]

Wartości stałej równowagi syntezy amoniaku



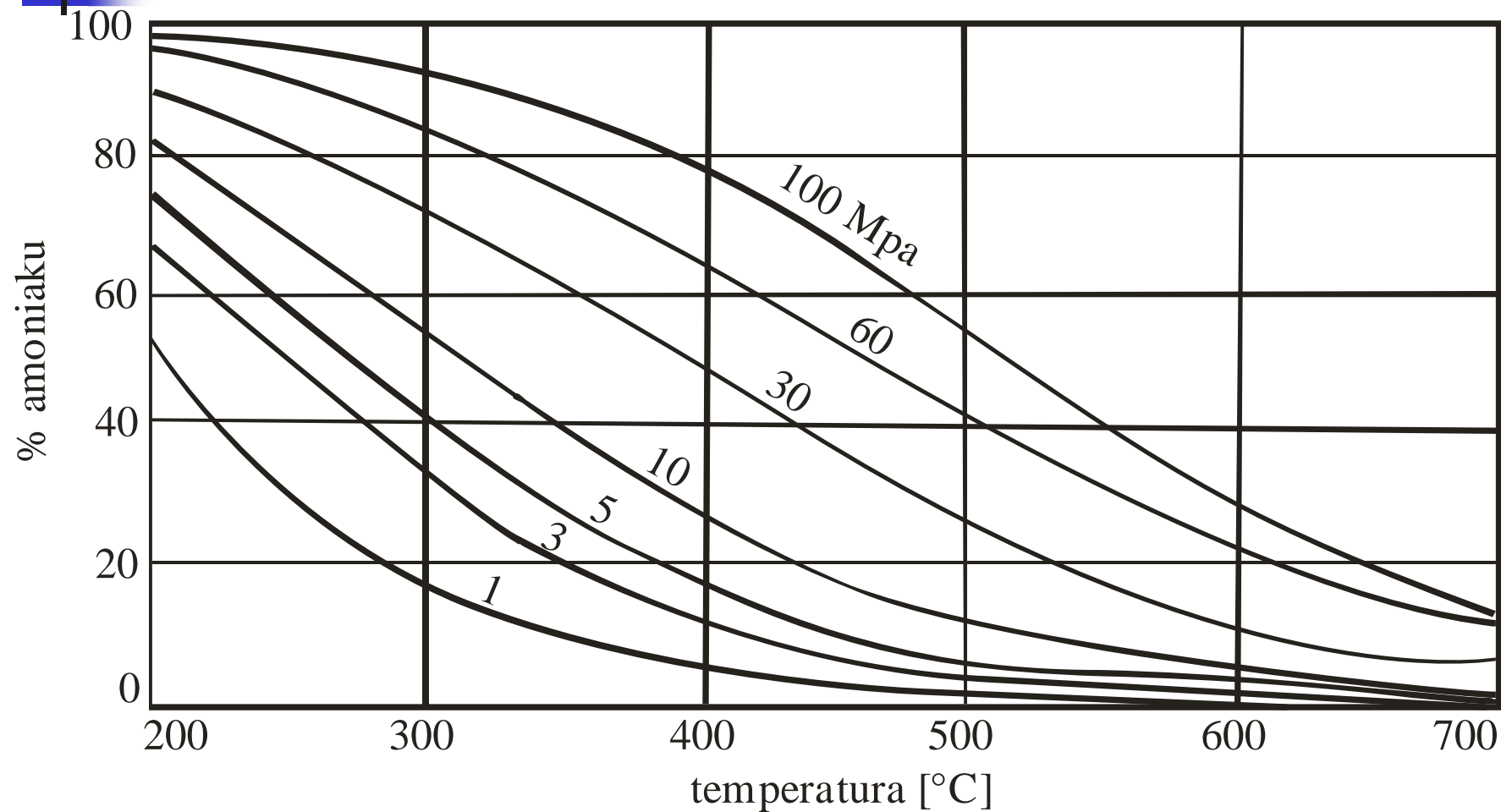
Temp. °C	Ciśnienie, MPa					
	1	5	10	30	60	100
	Stała równowagi K_p					
200	0,6480	0,6970	0,7360	0,9120	2,4930	10,350
300	0,0622	0,0665	0,0697	0,0867	0,1730	0,5130
400	0,0128	0,0131	0,0138	0,0172	0,0276	0,0603
500	0,0038	0,0038	0,0041	0,0050	0,0065	0,0098
600	0,0015	0,0015	0,0015	0,0019	0,0020	0,0021
700	0,0007	0,00066	0,0007	0,00087	0,00085	0,00052

**Procentowa zawartość amoniaku w stanie równowagi dla
mieszanki stechiometrycznej**



Temp. °C	Ciśnienie, MPa					
	1	5	10	30	60	100
	% obj. NH ₃					
200	50,6	74,3	81,5	89,9	95,3	98,2
300	14,7	39,4	52,0	70,9	84,2	92,5
400	3,85	15,2	25,1	47,0	65,2	79,8
500	1,21	5,56	10,6	26,4	42,1	57,4
600	0,49	2,26	4,52	13,7	23,1	31,4
700	0,23	1,05	2,18	7,28	12,6	12,8

Zawartość amoniaku w stanie równowagi pod różnymi ciśnieniami



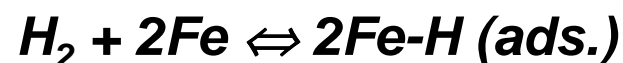
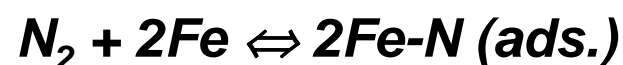
Mechanizm reakcji syntezy na katalizatorze żelazowym

Katalizatorem syntezy amoniaku jest żelazo zawierające promotory: Al_2O_3 , K_2O i CaO .

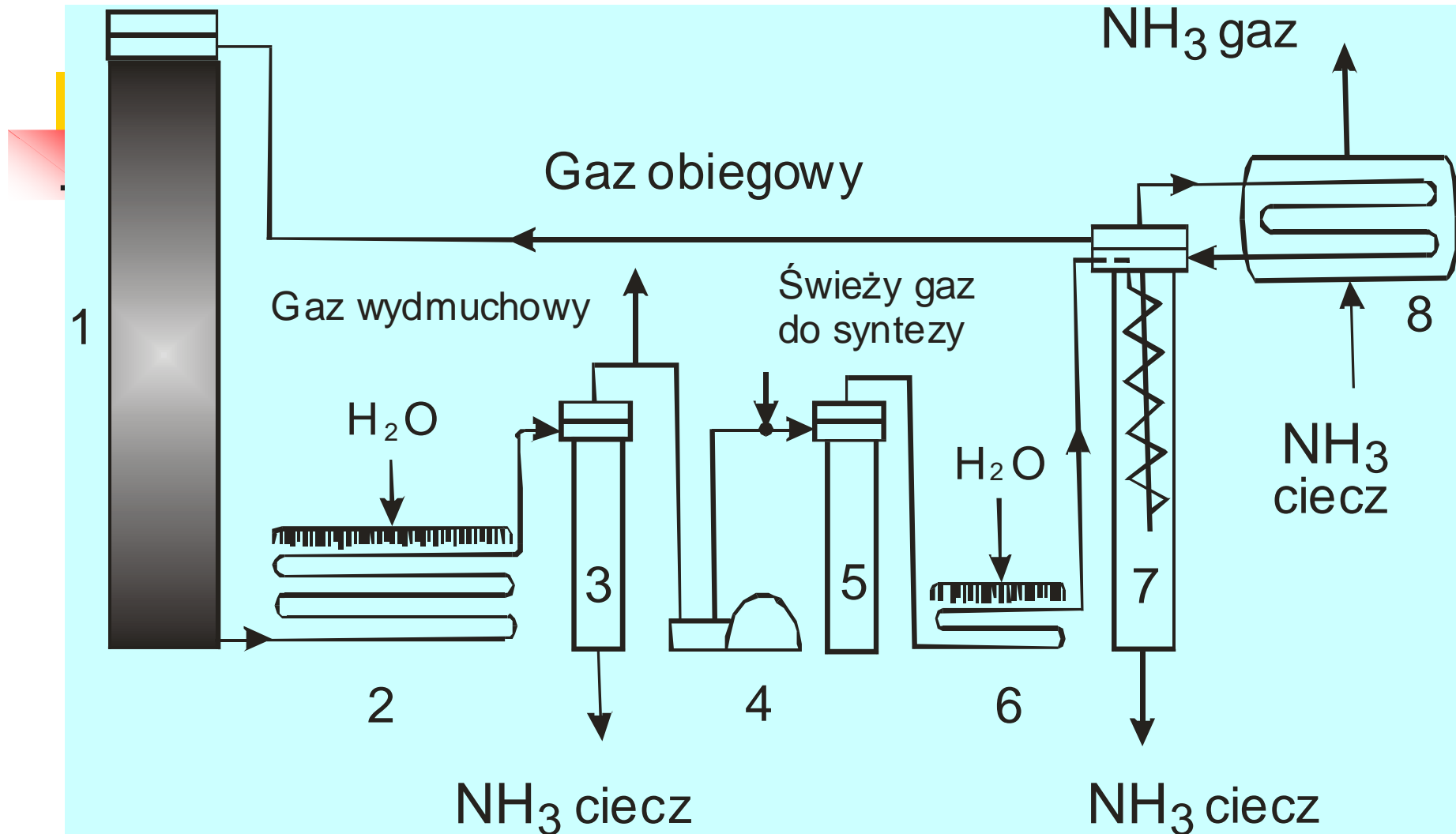
Katalizator ten może pracować w zakresie temperatur 380 – 550 °C.

Przekroczenie górnej granicy temperatury zmniejsza jego aktywność.

Mechanizm reakcji syntezy na katalizatorze żelazowym:

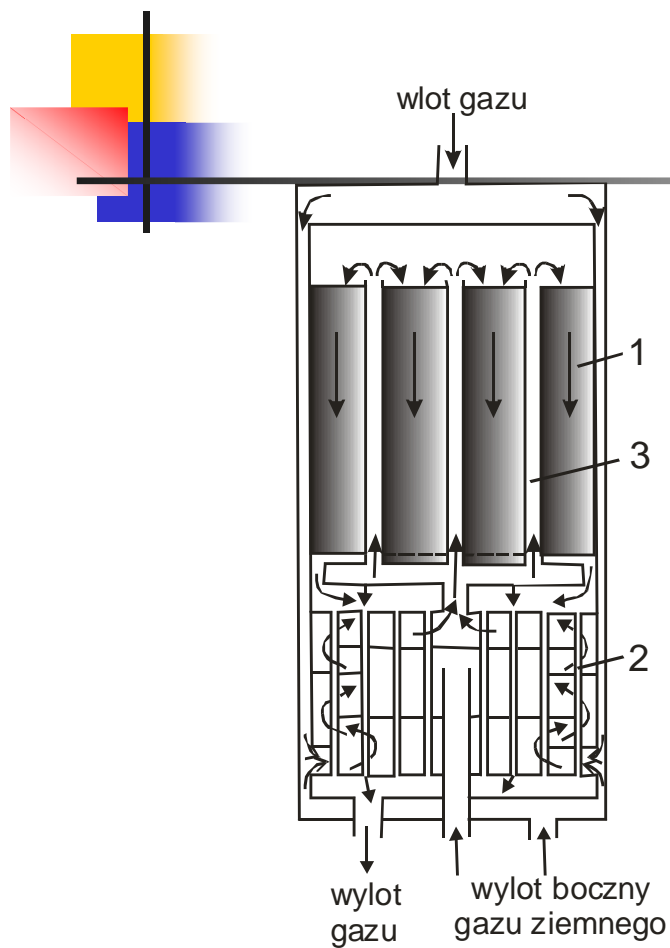


Metoda obiegowa produkcji amoniaku

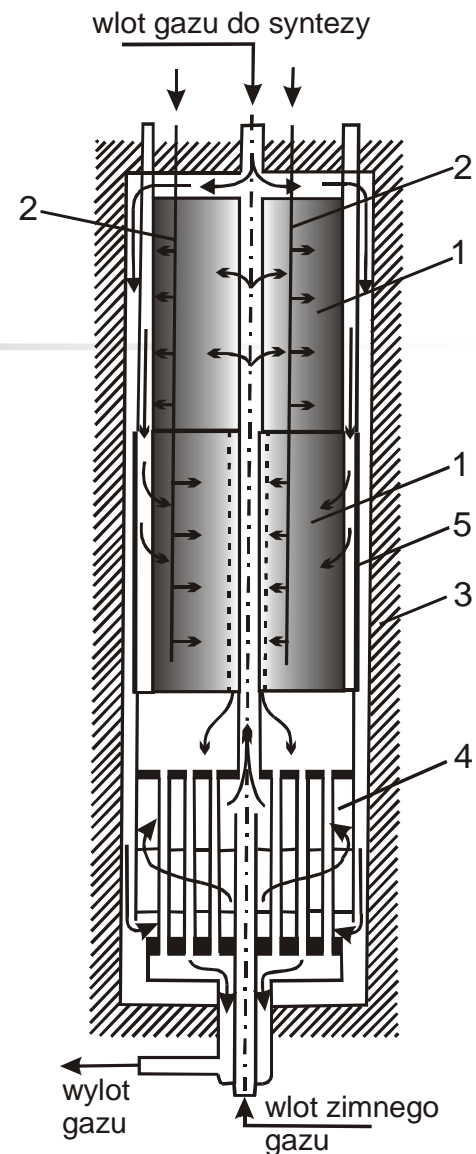


1 – konwertyzator amoniakalny, 2 – kondensator wodny, 3 – oddzielnik ciekłego amoniaku, 4 – pompa obiegowa, 5 – filtr olejowy (oddzielnik oleju), 6 – chłodnica, 7 – wymiennik ciepła i oddzielnik amoniaku, 8 – kondensator amoniakalny

Różne typy reaktorów syntezy amoniaku

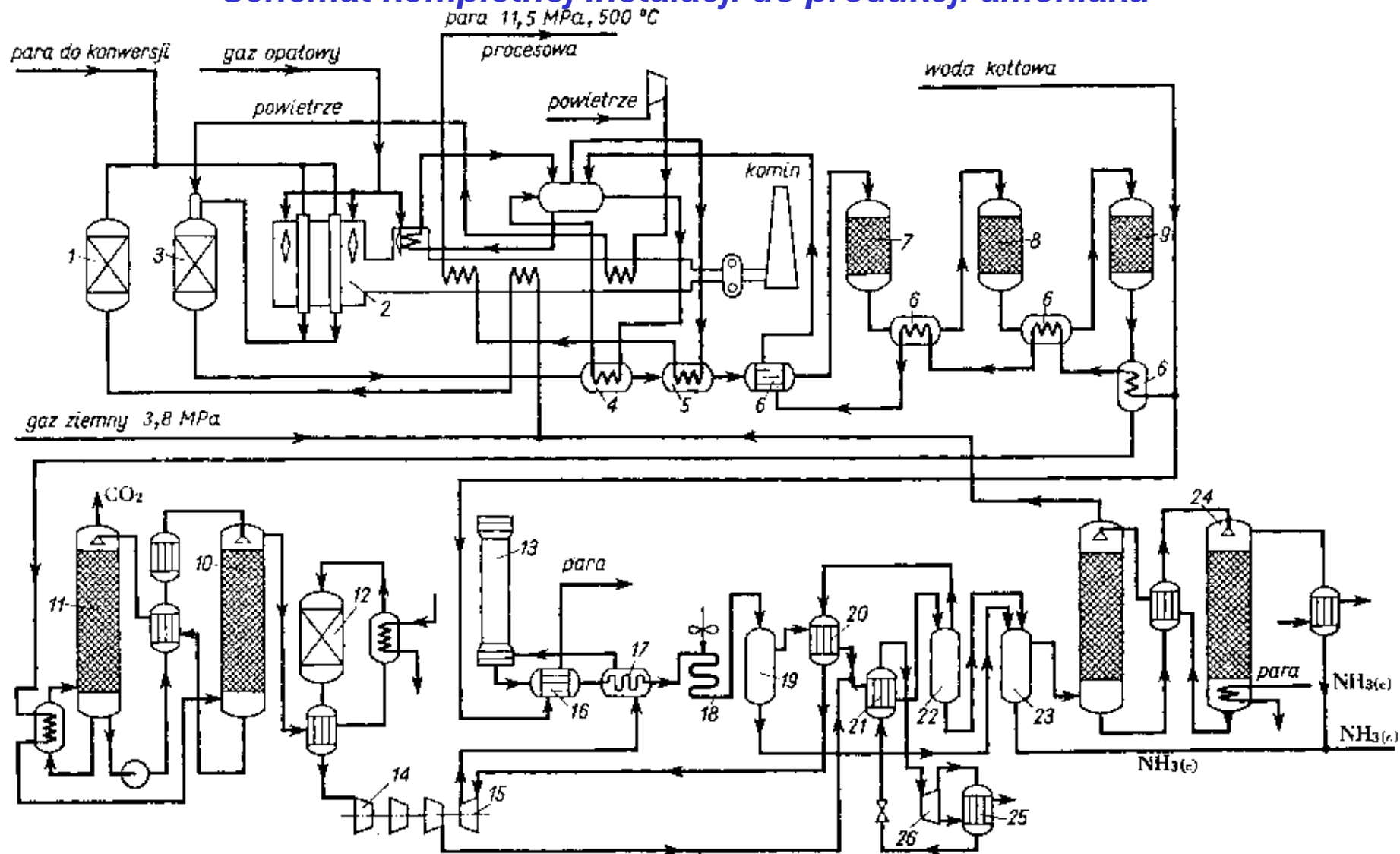


Schemat wnętrza konwertora TVA
 1 – katalizator, 2 – wymiennik ciepła,
 3 – rury wymiennika ciepła
 zanurzone w złożu katalizatora

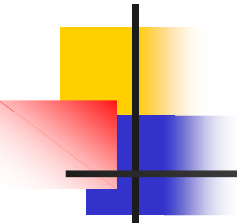


Schemat reaktora z promieniowym przepływem gazu przez katalizator
 1 – katalizator, 2 – dopływ zimnego gazu, 3 – płaszcz ciśnieniowy, 4 – wymiennik ciepła, 5 – izolacja cieplna

Schemat kompletnej instalacji do produkcji amoniaku



1 - odsiarczenie gazu, 1 - reformer do konwersji metanu, 3 - dopalacz metanu, 4, 5, 6 - wytwornica i podgrzewacze pary i wody, 7, 8 - konwertory WTKCO, 9 - konwertor NTKCO, 10 - kolumna absorpcyjna CO_2 w K_2CO_3 , 11 - kolumna desorpcyjna, 12 - metanizator, 13 - konwertor syntezy NH_3 , 14 - turbosprężarka świeżego gazu, 15 - turbosprężarka gazu obiegowego, 16, 17 - kocioł parowy i - wymiennik ciepła, 18 - chłodnica powietrza, 19, 22 - oddzielnik amoniaku, 20 - wymiennik ciepła, 21 - chłodnica amoniakalna, 23 - rozprężacz ciekłego amoniaku, 24 - wmywanie NH_3 z gazu resztkowego, 25 - instalacja chłodnicza, 26 - turbosprężarka.



Produkcja kwasu azotowego z amoniaku

Etapy procesu:

1. *katalityczne* utlenienie NH_3 tlenem z powietrza do NO
2. *utlenianie* NO do NO_2
3. *absorpcja* tlenków azotu w wodzie

Utlenianie amoniaku

W warunkach normalnych NH_3 i O_2 nie reagują ze sobą, w wysokich temperaturach reagują energicznie, a w pewnych warunkach nawet wybuchowo.

1. Pożądana reakcja w procesie katalitycznego utleniania NH_3 :



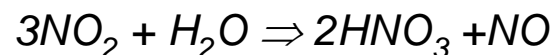
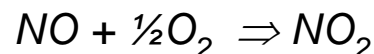
Możliwe reakcje równoległe:



Reakcje następcze:

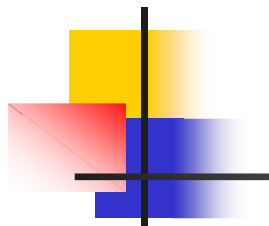


2. Reakcje przebiegające poza katalizatorem:

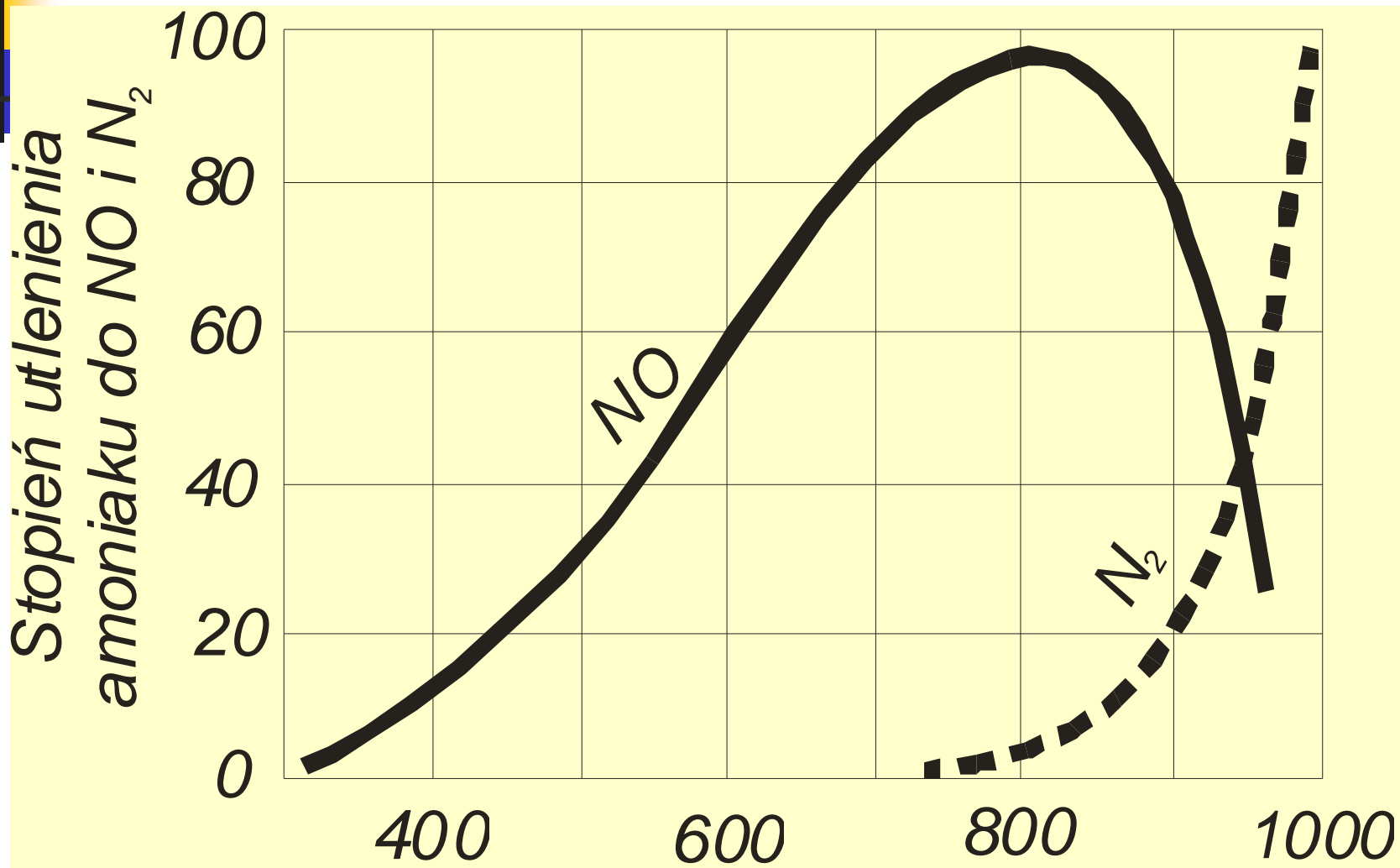


Na szybkość reakcji utleniania NH_3 oraz wydajność wpływ mają:

skład mieszaniny wyjściowej,
temperatura,
ciśnienie,
czas zetknięcia z katalizatorem.

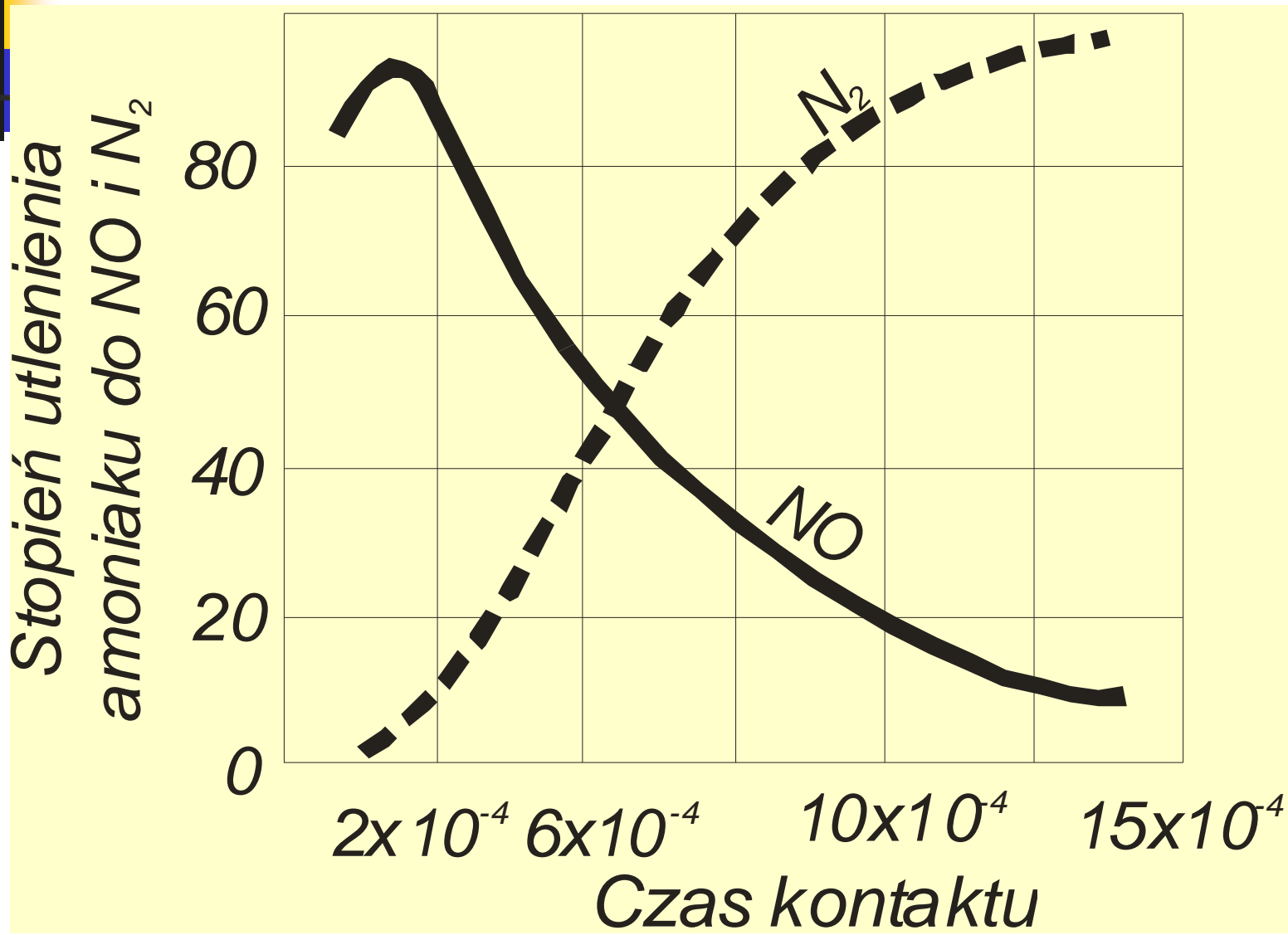


Utlenianie amoniaku – wpływ temperatury

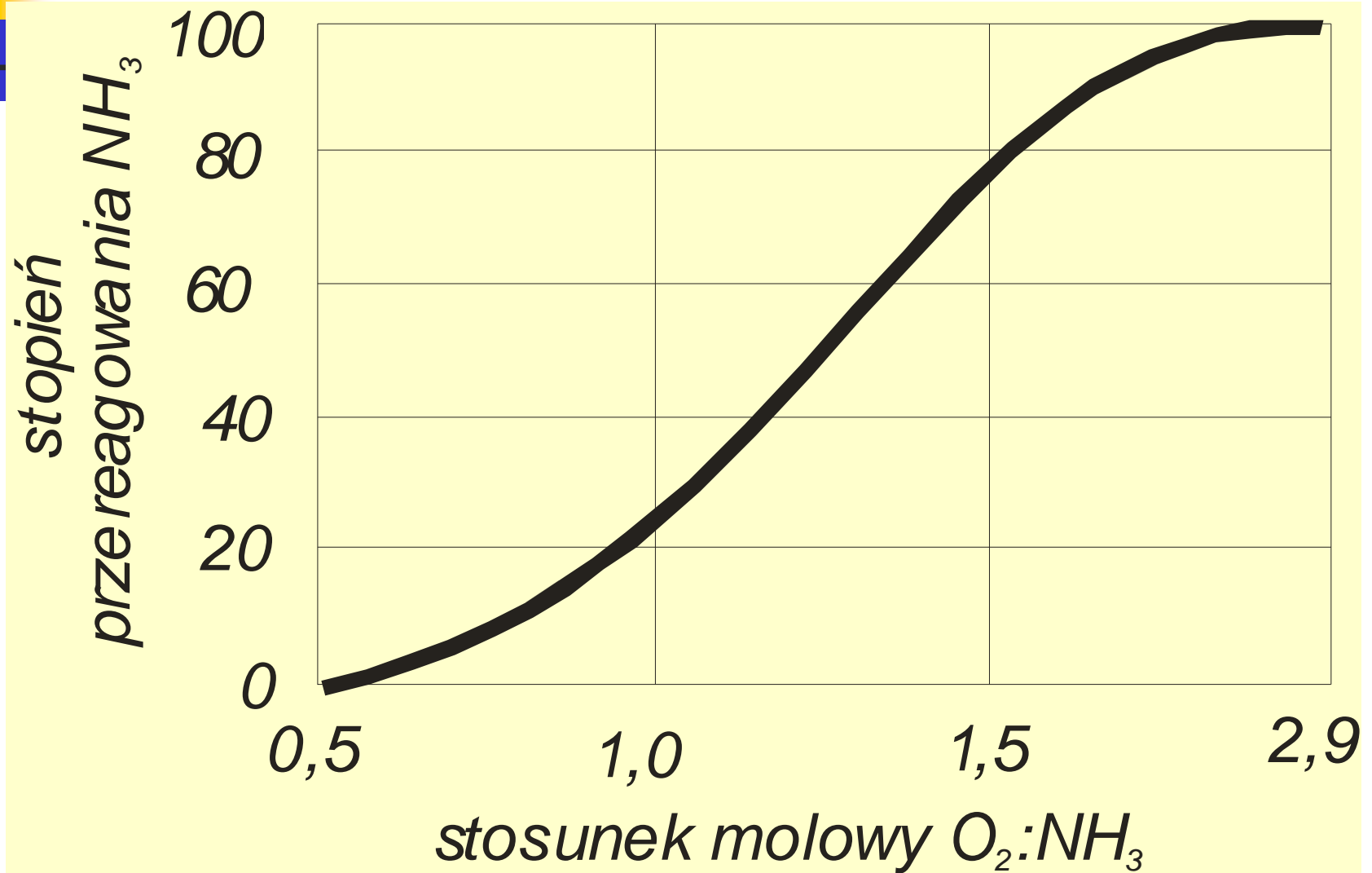


Stopień utlenienia
amoniaku do NO i N₂

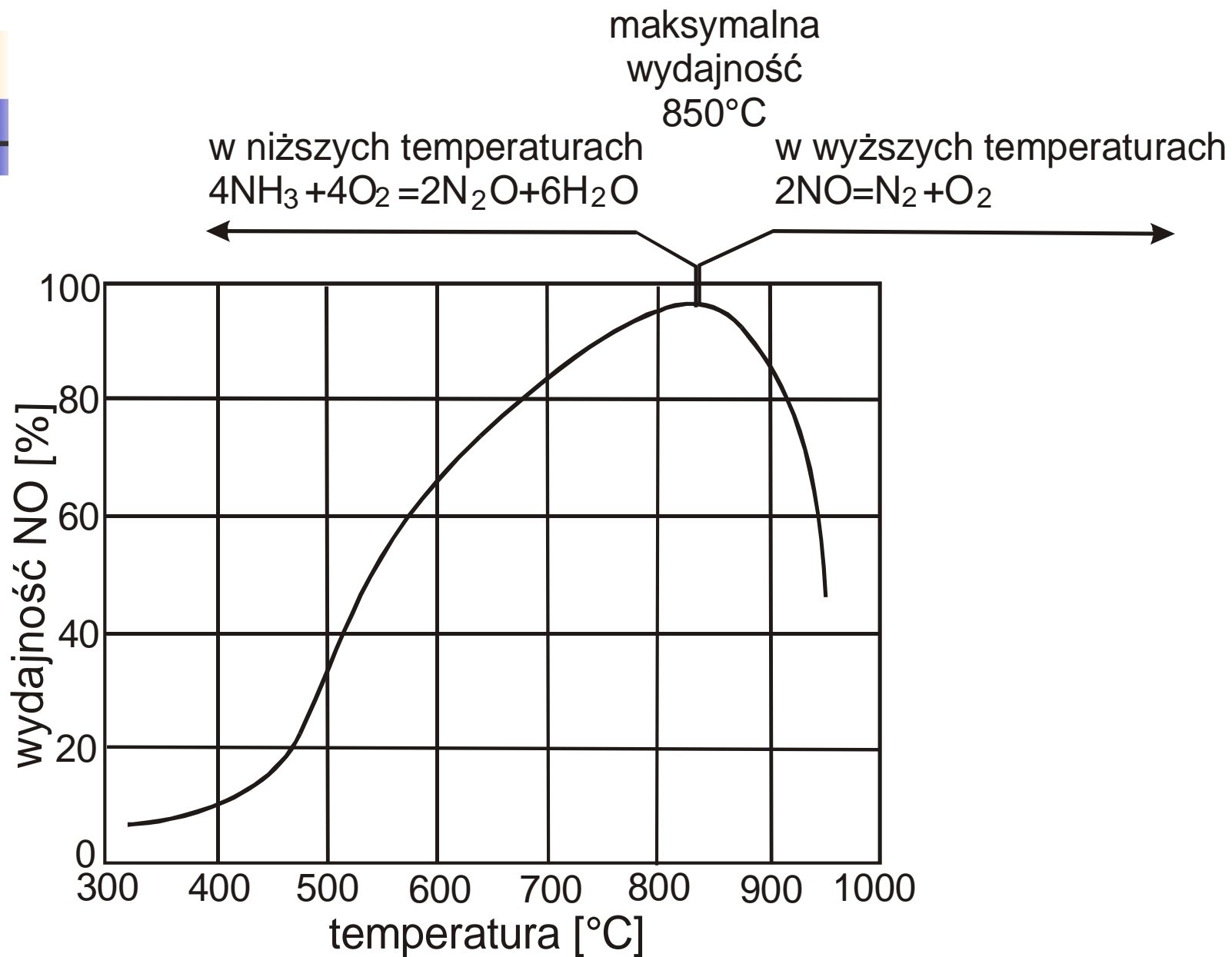
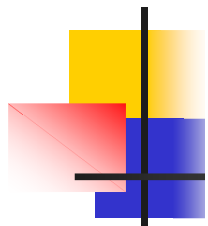
Utlenianie amoniaku – wpływ czasu kontaktu



Utlenianie amoniaku – wpływ stosunku molowego tlenu do amoniaku



Wpływ temperatury na wydajność utleniania NH_3 do NO pod ciśnieniem 0.8 MPa

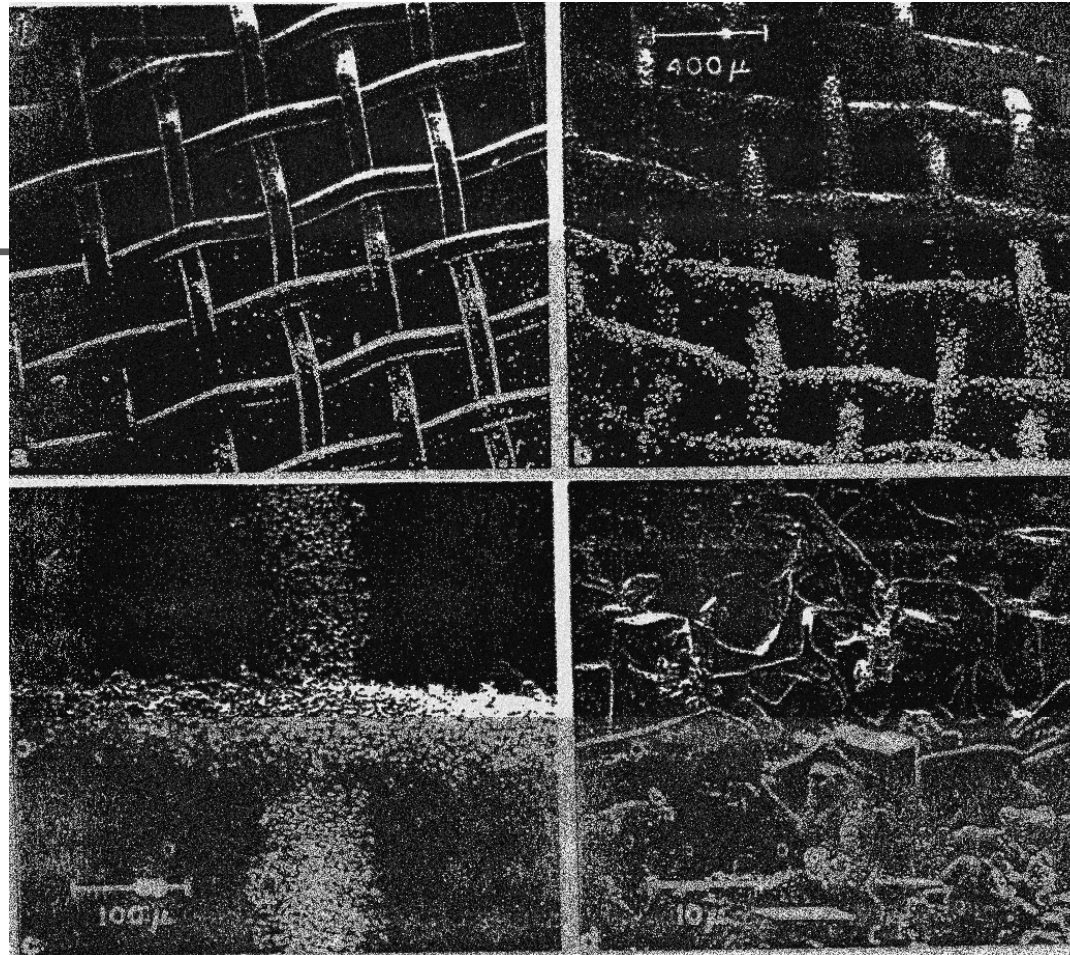


Optymalne warunki utleniania amoniaku na kontakcie platynowym



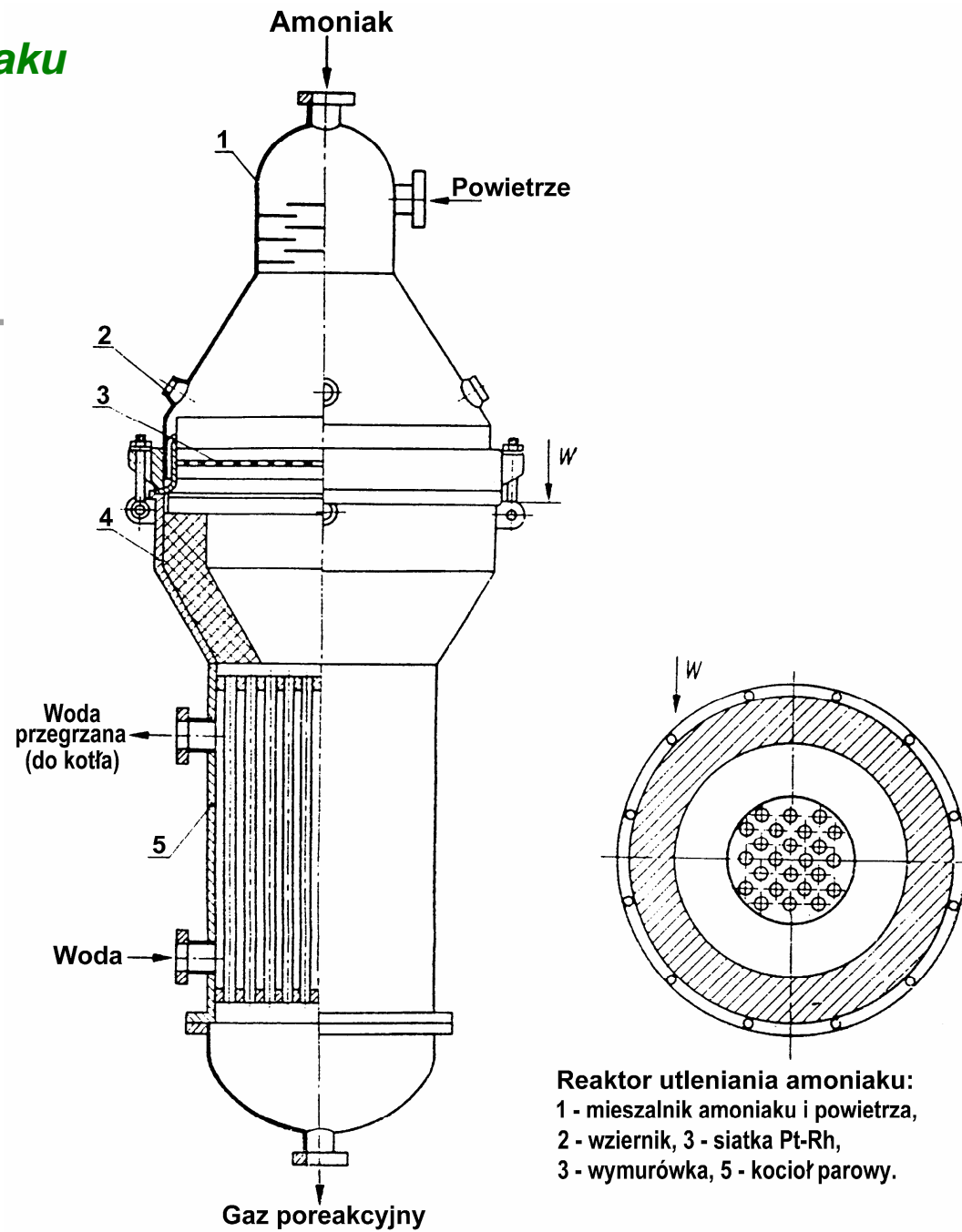
p , MPa	T , °C	NH ₃ , %	Wydajność utleniania, %	Straty Pt, g/Mg _{HNO₃}	Czas pracy, <i>miesiące</i>
atmosferyczne	810-850	12,0-12,5	97-98	0,04-0,05	8-12
0,2-0,5 (met. kombinowana)	870-890	10,5-11,0	96-96,5	0,10-0,11	4-6
0,7-0,9 (met. ciśnieniowa)	920-940	10,3-10,5	94,5-95	0,25-0,30	1,5-3

Erozja katalizatora utleniania amoniaku



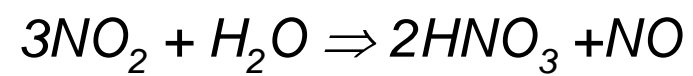
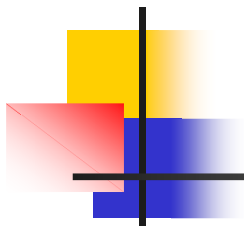
Katalizator Pt-Rh (5-10%), siatka z nici o \varnothing 0,06-0,09 mm tkana tak, że na 1 cm² powierzchni przypada 1024 oczka. Podczas pracy katalizatora zmniejsza się jego wytrzymałość mechaniczna, a pewne ilości Pt unoszone są z gazami poreakcyjnymi (zmiana siatek, gdy zostanie „uniesione” 1/3 Pt).
Zdj. a - siatka nowa, zdj. b-d - siatka po ok. 1000 godz. pracy

Reaktor utleniania amoniaku

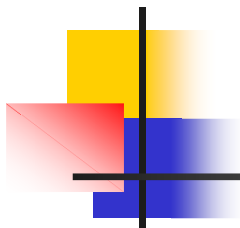


Reaktor utleniania amoniaku:
1 - mieszalnik amoniaku i powietrza,
2 - wziernik, 3 - siatka Pt-Rh,
3 - wymurówka, 5 - kocioł parowy.

Absorpcja NO₂ w wodzie



Klasyfikacja instalacji do produkcji kwasu azotowego



Kryterium klasyfikacji: ciśnienie utleniania i ciśnienia absorpcji.

Procesy dwuciśnieniowe:

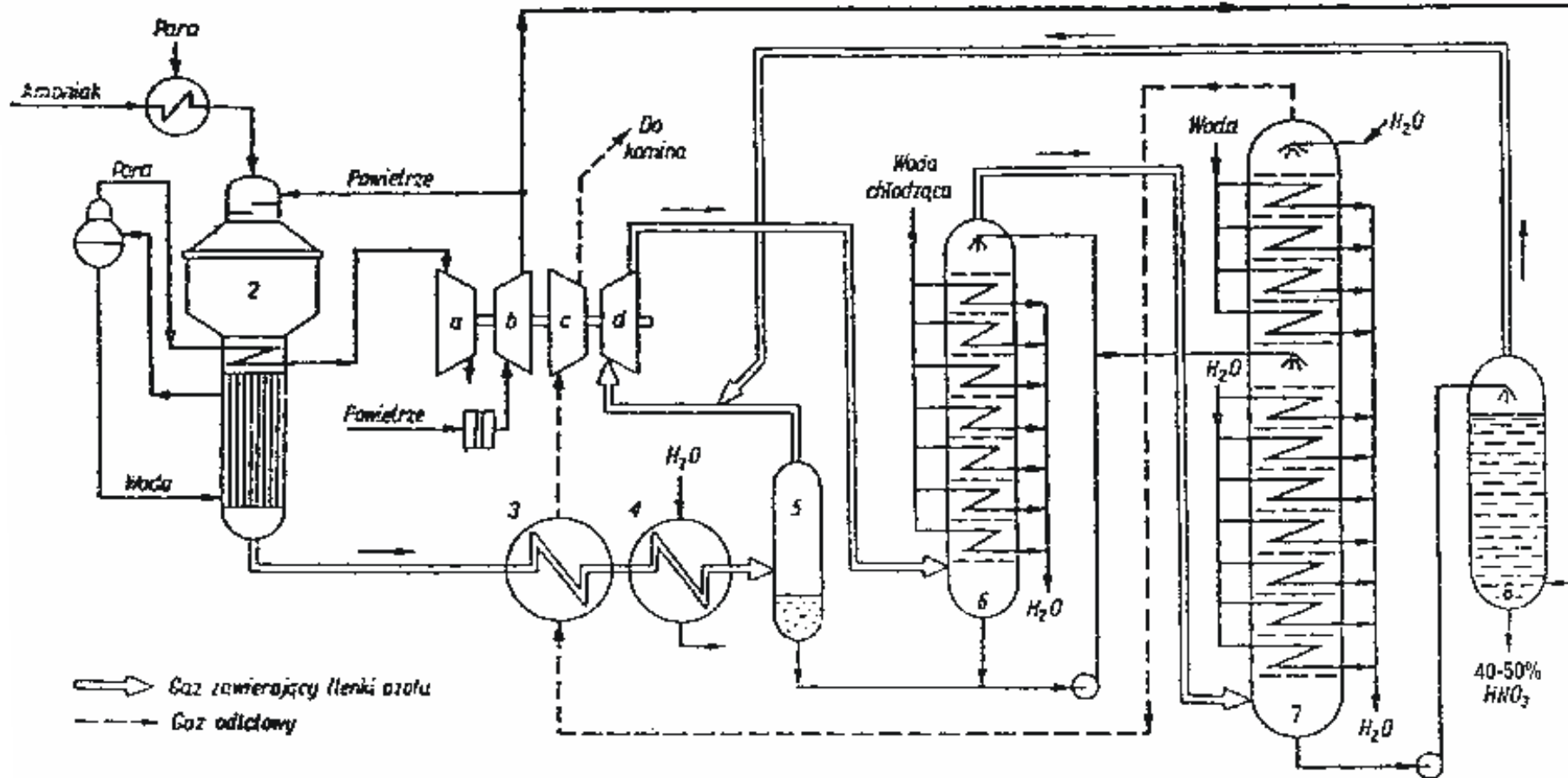
- niskociśnieniowe/średnociśnieniowe - 9 (najstarsze instalacje)
- **średnociśnieniowe/wysokociśnieniowe - 36 (najnowsze instalacje)**

Procesy jednociśnieniowe:

- **średnociśnieniowe/średnociśnieniowe - 22 instalacje**
- wysokociśnieniowe/wysokociśnieniowe - 11 instalacji

Typowa wydajność instalacji wynosi 1000 t/ dobę.

Instalacja do produkcji kwasu azotowego - schemat



Saletra amonowa - właściwości



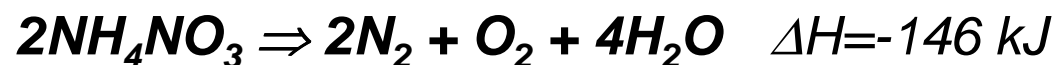
zawartość azotu: 35%

dzięki posiadaniu dwóch form azotu – amonowej i azotanowej – odpowiada potrzebom pokarmowym wszystkich roślin uprawnych i może być stosowana jako nawóz uniwersalny.

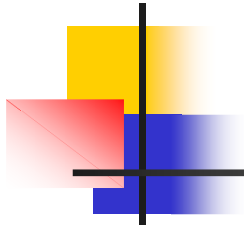
Otrzymywanie (zobojętnianie kwasu azotowego amoniakiem):



W temperaturze topnienia (169.6°C) saletra dysocjuje na amoniak i kwas, a w wyższych temperaturach na azot i tlen:



Saletra amonowa - właściwości



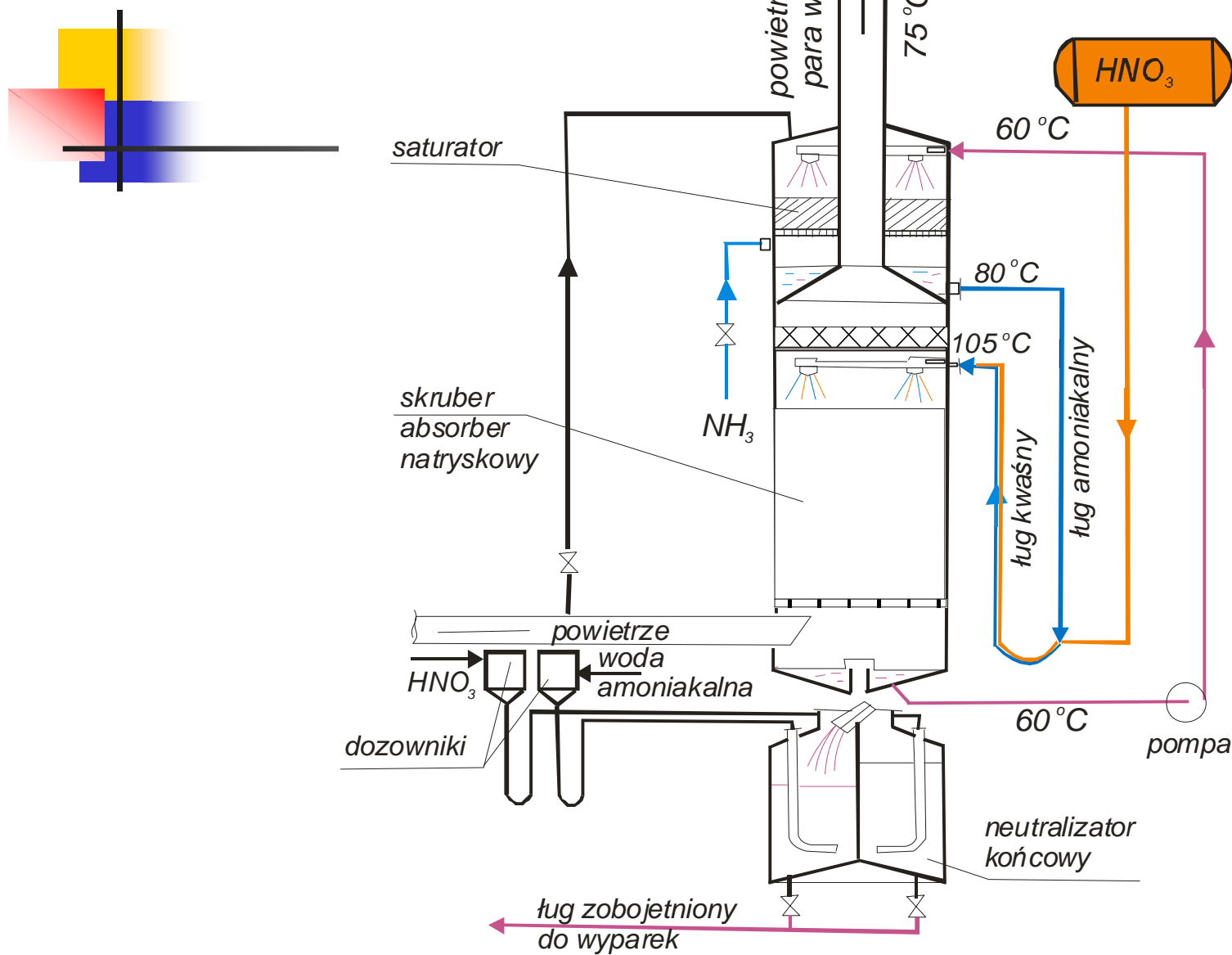
Surowce do produkcji saletry amonowej:

gazowy amoniak, 56.5% HNO_3

Podstawowa trudność w prowadzeniu procesu:

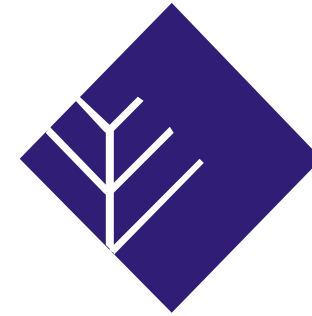
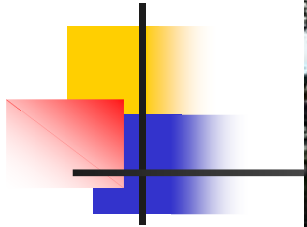
Ciepło egzotermicznej reakcji zobojętniania może spowodować wzrost temperatury prowadzący do rozkładu kwasu azotowego (HNO_3) i azotanu amonu (NH_4NO_3). Nie można więc bezpośrednio wprowadzać amoniaku do kwasu. Zwykle utrzymuje się w obiegu pewną ilość azotanu, do którego dozuje się odpowiednie ilości amoniaku i kwasu. Konstrukcje neutralizatorów są tak pomyślane, aby taki obieg mógł być właściwie realizowany.

Kolumna neutralizacyjna Hoblera



Zakłady Azotowe w Puławach – zdolności produkcyjne

Produkt	Roczna zdolność produkcyjna
SALETRA AMONOWA OGÓŁEM (roztwór saletry)	1 103 850 ton /rok
SALETRA AMONOWA GRANUL.	919 875 ton/rok
ROZTWÓR SALETRZANO-MOCZNIKOWY (RSM)	1 000 000 ton/rok
MOCZNIK (ogółem)	924 000 ton/rok
MOCZNIK GRANULOWANY	600 000 ton/rok
MELAMINA	92 000 ton/rok
KAPROLAKTAM	65 000 ton/rok
SIARCZAN AMONU	156 000 ton/rok
NADTLENEK WODORU	10 000 ton/rok (w przelicz na 100%)
SKROPLONY CO ₂	74 250 ton/rok



ZAKŁADY AZOTOWE "PUŁAWY"

SPÓŁKA AKCYJNA

