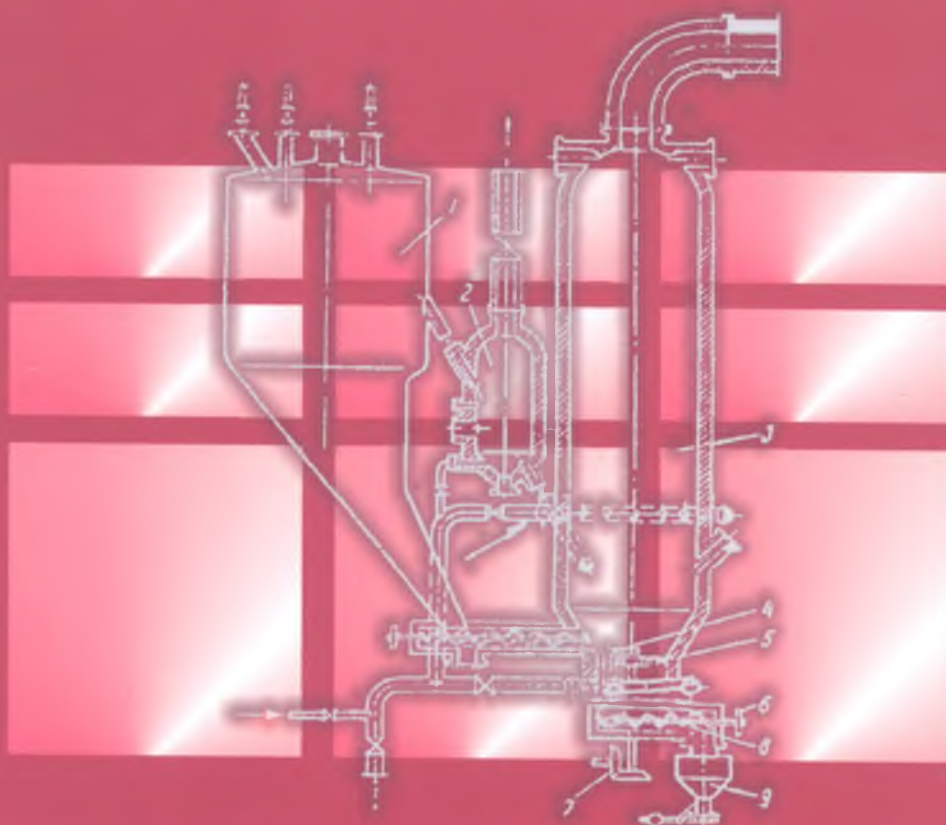


TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

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 của 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... tùy 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 đầu 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 NH₃ của thế giới trong 30 năm qua có thấy điều đó (ở đây dùng từ 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 nữa là ở Ấn Độ. Song cũng còn tùy 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 NH₃: khí N₂ và khí H₂.

1. Công nghệ chế tạo khí N₂

Công nghệ làm lạnh sâu, phân ly không khí lấy N₂. 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 H₂ và N₂ 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 nóng 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 naphtha (trong miền $40 \div 130^\circ C$, 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 naphtha như dầu nhiên liệu FO, dầu diesel, dầu cặn...

Tùy 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

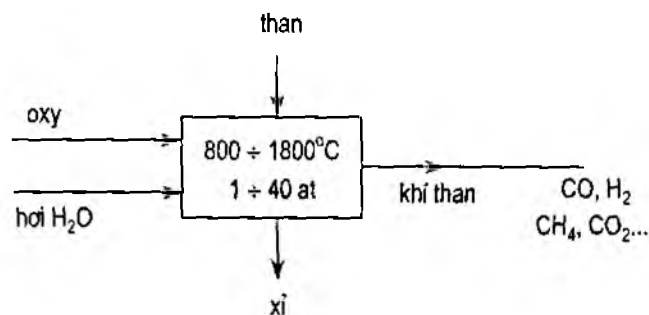
I. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

1. Phân loại công nghệ

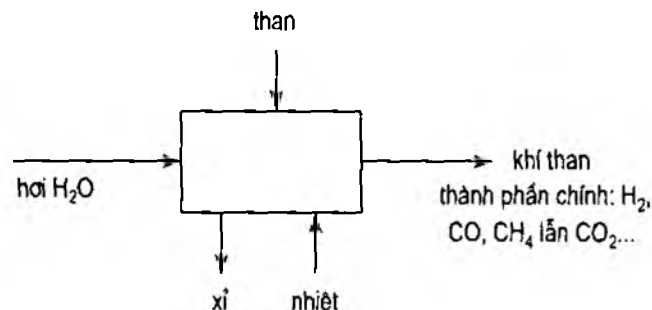
Khí hóa than là quá trình dùng oxy (hoặc không khí, hoặc không khí giàu oxy, hoặc oxy thuần, hơi nước hoặc hydro, nói chung gọi là chất khí hóa, phản ứng với than ở nhiệt độ cao chuyển nhiên liệu từ dạng rắn sang dạng nhiên liệu khí; nhiên liệu này được gọi chung là khí than với thành phần cháy được 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:

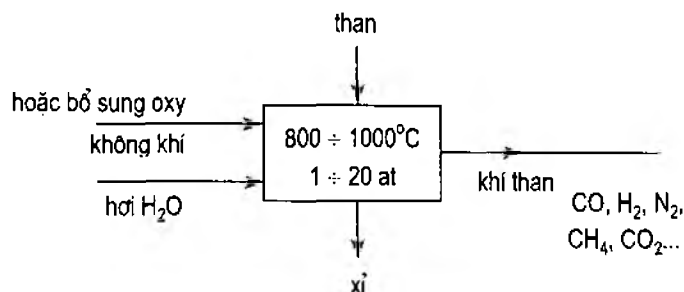
a. Khí hoá than ướt liên tục tự cung cấp nhiệt, sản phẩm chính là H_2 , CO



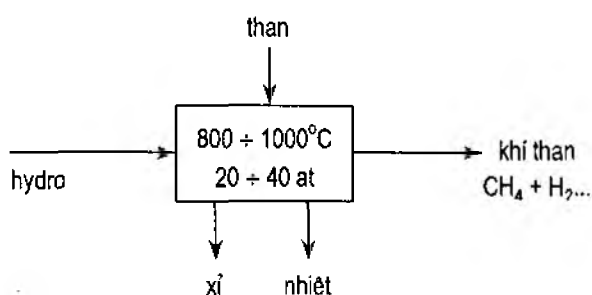
b. Khí hoá than ướt cung cấp nhiên liệu từ ngoài



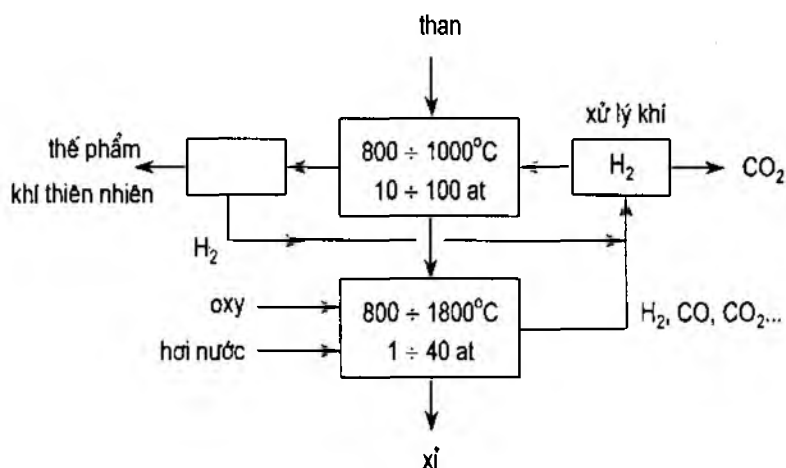
c. Khí hóa than ẩm tự cung nhiệt (nếu bổ sung oxy), cung nhiệt từ ngoài (nếu không bổ sung oxy)



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 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ xác định. Phục vụ cho tổng hợp metanol.

Tùy chất khí hóa, quá trình khí hóa, ta có thể thu được những hỗn hợp khí, thành phần chủ yếu là CO, CO₂, H₂, N₂ với nhiệt trị khác nhau. Ví dụ khí nhiên liệu có nhiệt trị khoảng: 9,6 ÷ 6,7 MJ/m³; cho tổng hợp: 5 ÷ 6 MJ/m³; làm nhiên liệu cho luyện kim: 8,4 ÷ 12,6 MJ/m³, khí metan tổng hợp: 25 ÷ 38 MJ/m³... (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 ≈ 2 |
| | (H ₂ - CO ₂) : (CO + CO ₂) ≈ 2 |
| - Khí nguyên liệu cho tổng hợp hóa học: | H ₂ : CO = 1 |
| - Khí nguyên liệu hydro cho hydro hóa: | H ₂ = 95 ÷ 98% |
| | CO + CO ₂ < 200 ppm |
| | N ₂ + CH ₄ = 2 ÷ 5% |
| - Nhiên liệu dạng khí cho luyện kim: | H ₂ + CO ≈ 95 ÷ 98%; H ₂ : CO = 3,5 |
| | CO ₂ + H ₂ O < 3% |
| | (H ₂ O + CO ₂)100 / (H ₂ + CO + CO ₂ + H ₂ O) = 5 ÷ 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 ÷ 2 |

Tùy thành phần chất khí hóa, có các loại: chất khí hóa là H₂O hoặc H₂O có bổ sung oxy, có khí than ướt; chất khí hóa là H₂O 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 tỏa 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 thể của khí), hiệu suất khí hóa $\eta_1 = \frac{V \cdot Q_g}{Q_c}$.

(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:

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

Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 - phân 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 - phân 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 xi: 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: