

科学试验

硫酸氢铵分解 NH_4Cl 制备 NH_3 和 HCl 工艺研究

张宪军,李树春,张振霞,崔美琴

(大连化工研究设计院,辽宁 大连 116023)

摘要:对氯化铵分解的硫酸氢铵法进行了验证性的研究。同传统的专利及其它报道相比,采用本文的工艺,可使氯化铵的转化率达到 95 %。结果表明,当 $\text{NH}_4\text{HSO}_4:\text{NH}_4\text{Cl}$ 的摩尔比为 4 :1 时,反应温度在 220~350 °C 之间,氯化铵转化率 ≥ 95 %,氨气收率、氯化氢收率均 ≥ 95 %。

关键词:氯化铵分解;硫酸氢铵;氨气;氯化氢

中图分类号:TQ 113.7; TQ 114.162 文献标识码:A 文章编号:1005 - 8370(2011)04 - 03 - 03

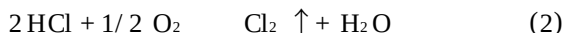
由于联碱的快速发展,氯化铵产量越来越多,面临过剩的问题。目前氯化铵主要用途是农业肥料,工业上少量使用,由于氯化铵用途的限制,开辟氯化铵新用途势在必行,这样可以促进具有自主知识产权的联碱工业健康地发展。寻求新的技术将氯化铵分解成氯化氢和氨,使氯化铵成为化工原料,将纯碱化工与有机氯化工紧密地联系在一起。所以氯化铵分解技术对于联碱的发展具有战略意义。

目前,在世界上氯化铵分解技术还没有大规模工业化应用,只有少量的专利和文献对氯化铵分解的工艺提出了一些设想并进行了初步探索。美国专利、日本专利,还有 Kessler 等^[1~3]提出将氯化铵固体或气体通过与硫酸铵或硫酸氢铵共混熔融后分步反应的方法进行分解。清华大学的翟广伟等人论述了硫酸铵或硫酸氢铵法^[4],氯化铵的转化率不到 20 %,HCl 收率不到 20 %。当然还有其它的方法,比如碱金属化合物法等。

上述文献大多数对硫酸氢铵法分解氯化铵进行了简单的描述或有限的实验论证,缺乏详细的工艺和理论研究,并据此得出该方法的 NH_4Cl 转化率低,操作困难,易升华,不具有可行性。本工作着重对硫酸氢铵法进行了验证性研究,最终找到了优化的工艺条件。

1 氯化铵分解原理

NH_4Cl 受热分解成 NH_3 和 HCl ,但同时会有大量的 NH_4Cl 升华,为了得到 NH_3 和 HCl ,一种可行的方法就是在反应物中加入一种可循环使用的酸性物质或者碱性物质,简单的说,先固定一种气体(NH_3 或 HCl),释放另一种气体(HCl 或 NH_3)。无论何种 NH_4Cl 分解方法,归结起来可表示^[5]:



从化学热力学观点看,反应所需要的能量为状态函数,在任何一定的温度及压力下,反应物和生成物的相态一定,无论采用哪种方法及循环过程,制取 NH_3 和 Cl_2 (HCl) 其所需能量不能小于指定条件下发生反应 (1)、(2) 理论所需要的能量。但是由于分解方法不同,即反应温度、压力及相态有差异,则能量的消耗不一致。在实际循环过程中有能量的损失,所以能耗远远超过理论能量。因此,不管采用哪种分解方法,在过程中能否做到能量的合理利用及降低能量的损失,是评价 NH_4Cl 分解方法优劣的标志。当然,在选择方法时,过程的复杂程度、设备与材质的利用和腐蚀状况、反应条件的难易程度等,也是必须考虑的问题。

硫酸铵的热分解^[6]已有详细研究,本文主要研

究通过不同的反应方式提高氯化铵的转化率以及产物的收率。

2 试验

2.1 试验原理

将 NH_4Cl 加到硫酸氢铵熔融物中使硫酸氢盐温度为 $220\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$, 将游离态的 HCl 放出。此时, 相当于 NH_3 “被固定”, 另一生成物基本为硫酸铵;



继续升温至 $330\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, 硫酸铵分解释放出 NH_3 , 另一产物基本为硫酸氢铵。硫酸氢铵进行下一次反应, 循环使用。



2.2 试验方法

试验方法分为两种反应方式。一是将一定配比的 NH_4Cl 加入到常规反应的硫酸氢铵熔融物中; 二是将一定配比的 NH_4Cl 加入到半连续接触式反应的硫酸氢铵熔融物中。两种反应方式进行对比。

2.2.1 常规反应 NH_4Cl 分解试验

在常规反应器中将已处理 NH_4HSO_4 加热, 加入一定量的 NH_4Cl , 继续升温到 $220\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$, 用 pH 试纸检测有 HCl 气体放出, 收集并计量。待无 HCl 放出后, 继续升温至 $330\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 用 pH 试纸检测有 NH_3 放出, 收集并计量。直至无 NH_3 放出, 停止反应。称重反应器, 计算 NH_4Cl 转化率。反应过程中可观察到有升华的白色 NH_4Cl 固体结晶。试验结果如表 1 所示。

表 1 NH_4Cl 和 NH_4HSO_4 常规反应的试验结果

序号	摩尔比 $\text{NH}_4\text{HSO}_4 : \text{NH}_4\text{Cl}$	温度 $^\circ\text{C}$	时间 h	NH_4Cl 转化率 %	HCl 收率 %	NH_3 收率 %
071016	3 : 1	$220\sim 350$	4	62	58.8	70
071022	4 : 1	$220\sim 350$	4	63	63	65
071030	4 : 1	$220\sim 350$	4	55	49.7	49.5
071109	4 : 1	$220\sim 350$	4	49.7	49	48

说明: ①试验室中 HCl 、 NH_3 收率是用酸、碱吸收后计算的收率。收率的计算是在全部的 NH_4Cl 的量的基础上计算的。

②温度在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 放出 HCl 气体; 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 放出 NH_3 气体。

③从表 1 中可看出, 氯化铵的转化率不高, 最高仅有 63 %。而且在反应过程中, 有氯化铵升华, 可观察到反应器口有明显的白色固体。严重时可能堵住反应器管口。

2.2.2 半连续接触反应 NH_4Cl 分解试验

在半连续接触反应器中将已处理 NH_4HSO_4 加热, 通过调节加料器加入一定量的 NH_4Cl , 升温到 $220\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$, 用 pH 试纸检测有 HCl 气体放出, 收集并计量生成的 HCl 气体。待无 HCl 气体放出后, 继续升温至 $330\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 用 pH 试纸检测有 NH_3 气体放出, 收集并计量生成的 NH_3 气体。直至无 NH_3 气体放出, 停止反应。计算 NH_4Cl 转化率。反应过程中没有明显观察到有升华的白色 NH_4Cl 固体结晶。试验结果如表 2 所示。

表 2 NH_4Cl 和 NH_4HSO_4 半连续接触反应的试验结果

序号	摩尔比 $\text{NH}_4\text{HSO}_4 : \text{NH}_4\text{Cl}$	温度 $^\circ\text{C}$	时间 h	NH_4Cl 转化率 %	HCl 收率 %	NH_3 收率 %
071115	3 : 1	$220\sim 350$	4	95.7	95.4	95.3
071120	4.38 : 1	$220\sim 350$	4	96.4	96.1	95.1
071205	4 : 1	$220\sim 350$	4	96.6	95.8	95.0
071206	4 : 1	$220\sim 350$	4	96.3	95.6	95.2

说明: ①试验室中 HCl 、 NH_3 收率是用酸、碱吸收后计算的收率。收率的计算是在全部的 NH_4Cl 的量的基础上计算的。

②温度在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 放出 HCl 气体; 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 放出 NH_3 气体。

③从表 2 中可看出, 采用我们自创的半连续接触反应法, 氯化铵的转化率明显提高。而且在反应过程中, 仅有微量的氯化铵升华。反应平稳, 操作比传统反应轻松, 没有堵管现象。

3 试验结果与讨论

1) 硫酸氢铵法分解氯化铵的试验工艺是可行的。通过我们的半连续接触反应方法, 氯化铵的转化率以及 HCl 、 NH_3 收率有明显提高。

2) 工业应用上需要选择能够在高温下耐酸碱腐蚀的金属材质。若解决了材质问题, 工业应用就变得容易。

3) 升华的氯化铵可通过回收重复利用。这样可以提高氯化铵的利用率和转化率。

4) 硫酸氢铵法分解氯化铵的最佳工艺条件是:

① $\text{NH}_4\text{HSO}_4 : \text{NH}_4\text{Cl}$ 的摩尔比 = 4 : 1;

②加料方式: 半连续接触法;

③反应温度: $220\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ 分解回收 HCl 气体; $330\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 分解回收 NH_3 气体;

④反应时间: 4 h。

在此条件下, NH_4Cl 转化率 $\geq 95\%$; NH_3 、 HCl 气体的收率为 $\geq 95\%$ 。

JNS-1 改性胶乳防腐的工业试验及应用总结

王旭东,赵晓舒,丛志栋,沈俊,王永飞

(大连化工研究设计院,辽宁 大连 116023)

摘要:介绍了 JNS-1 改性胶乳水泥砂浆工业试验及实际应用,从中可以看到:该材料在化工特别是在纯碱厂的建筑防腐保护中,具有优良的综合防腐性能、保护周期长、材料环保、施工方便、综合费用低。与其它防腐材料相比,JNS-1 改性胶乳具有很强的竞争优势和广阔的应用前景,可以创造良好的经济效益和社会效益。

关键词:建筑防腐;纯碱厂;改性胶乳

中图分类号:TU 528.33; TQ 114.1 文献标识码:A 文章编号:1005-8370(2011)04-05-03

国外将氯丁胶乳作为水泥砂浆的改性添加剂,始于 20 世纪 50 年代。虽然经过多年的发展,但主要还是用于建筑的防水和材料的黏接。我国氯丁胶乳的生产是由长寿化工厂于 1956 年开发的,属于通用型氯丁胶乳,主要用于建筑的防水和材料的黏接。而用于防腐的氯丁胶乳则是由青岛化工厂于 1975 年首先研制成功,1983 年通过鉴定正式生产。1976 年长寿化工厂、1980 年同济大学等单位先后进行过防腐用氯丁胶乳水泥砂浆的研制,但只是初步探索工作^[1]。近 10 年来,文献中出现关于氯丁胶乳用于防腐的研究应用报道,但缺乏系统的研究和详细的应用说明^{[2][3]}。沈春林对聚合物水泥砂浆主要指标做了国内外对比,显示我国产品的主要指标与日本相近^[4],JNS-1 改性胶乳水泥砂浆的抗折、抗渗等指标高于日本。

大连化工研究设计院针对纯碱生产中母液及大气对钢筋混凝土腐蚀严重的现象,于 1981 年开始研发 JNS-1 改性氯丁胶乳水泥砂浆,先后进行了材料助剂选择、物理性能测试、耐各种化工介质的腐蚀

试验以及在建筑和设备上的应用试验,有一套较完备的数据。1983 年完成了 JNS-1 改性氯丁胶乳水泥砂浆的室内试验,并于年底开始工业应用试验^[5]。20 多年来,JNS-1 改性氯丁胶乳水泥砂浆配方、生产及施工工艺不断改进,拥有自己的核心专利技术,于 2010 年获得辽宁省“专精特新”产品称号,并荣获石化联合会科技进步三等奖;产品注册商标被评为大连市著名商标。目前在纯碱厂、工业及民用等建筑中广泛应用^{[6][7]}。近年来氯丁胶乳用于尿素造粒塔取得成功,尿素吸潮后对混凝土尿素造粒塔的腐蚀十分严重,氯丁胶乳的应用进一步说明其抗腐蚀性能的优越^{[9][10]}。

1 工业生产试验

1.1 建筑厂房防腐试验

1) 在株洲市湖南湘江氮肥厂纯碱分厂车间进行试验(时间:1983 年 12 月)

我们选择腐蚀最为严重的外冷器与结晶器厂房

参考文献

- [1] 平贺要一.[P].JP: 58-161902, 1983-09-26
- [2] Sasaki H, Takahara Y.[P]. US: 4293532, 1981-10-16
- [3] Claflin C. H.[P]. US: 2787524, 1957-04-02
- [4] 翟广伟,韩明汉,梁耀彰,高光华.氯化铵分解制氨气和氯化氢工艺[J].过程工程学报,2009,9(1):59~62

[5] 张洪如.氯化铵的分解[J].纯碱工业,1982(5):41~43

[6] 刘科伟.硫酸铵的热分解[J].化学研究与应用,2002,14(6):737~738,765

收稿日期:2011-03-22

作者简介:张宪军(1970—)大学本科,高级工程师。1996 年毕业于华北工学院,现从事纯碱及纯碱生产助剂方面的研发工作。



论文写作，论文降重，
论文格式排版，论文发表，
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，
英文翻译，提供全流程发表支持
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

免费论文查重：<http://free.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>
