

Производство аммиака

Азот принадлежит к числу достаточно распространенных химических элементов

- Содержание азота в различных сферах Земли колеблется в широких пределах.
- Кларк азота (% мас.)
 - для планеты в целом 0,01,
 - для земной коры 0,04,
 - для атмосферы 75,5.
- Формы существования азота в земной коре весьма разнообразны. Он входит в состав различных минералов, содержится в каменном угле, нефти и других видах ископаемого топлива.

Методы связывания атмосферного азота

В начале XX века почти одновременно были разработаны три технических метода синтеза соединений из молекулярного азота:

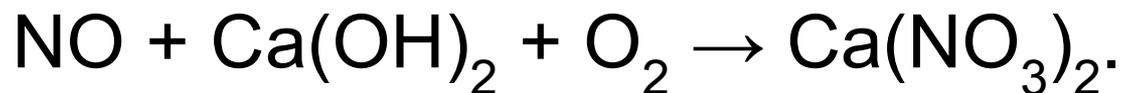
- *дуговой,*
- *цианамидный,*
- *аммиачный.*

Дуговой метод

В основе дугового метода лежит эндотермическая реакция прямого окисления азота кислородом воздуха, протекающая при температуре около 3000°C в пламени вольтовой дуги:

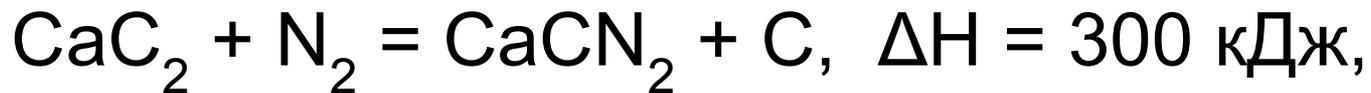


с последующим доокислением оксида азота (II) и получением нитрата кальция:

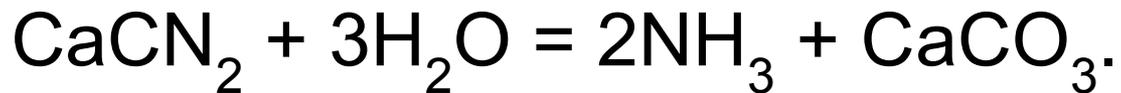


Цианамидный метод

Цианамидный метод основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция реагировать при температуре около 1000°C с молекулярным азотом с образованием кальцийцианамида:



с последующим превращением кальцийцианамида в аммиак:



Аммиачный метод

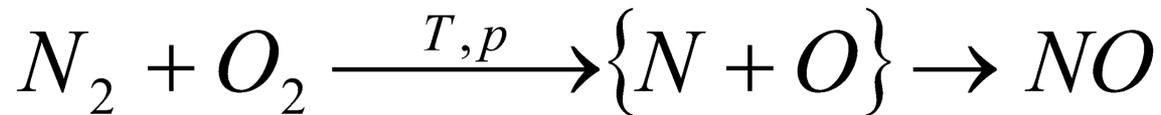
В основе аммиачного метода лежит реакция взаимодействия азота и водорода:



Энергоемкость методов фиксации азота

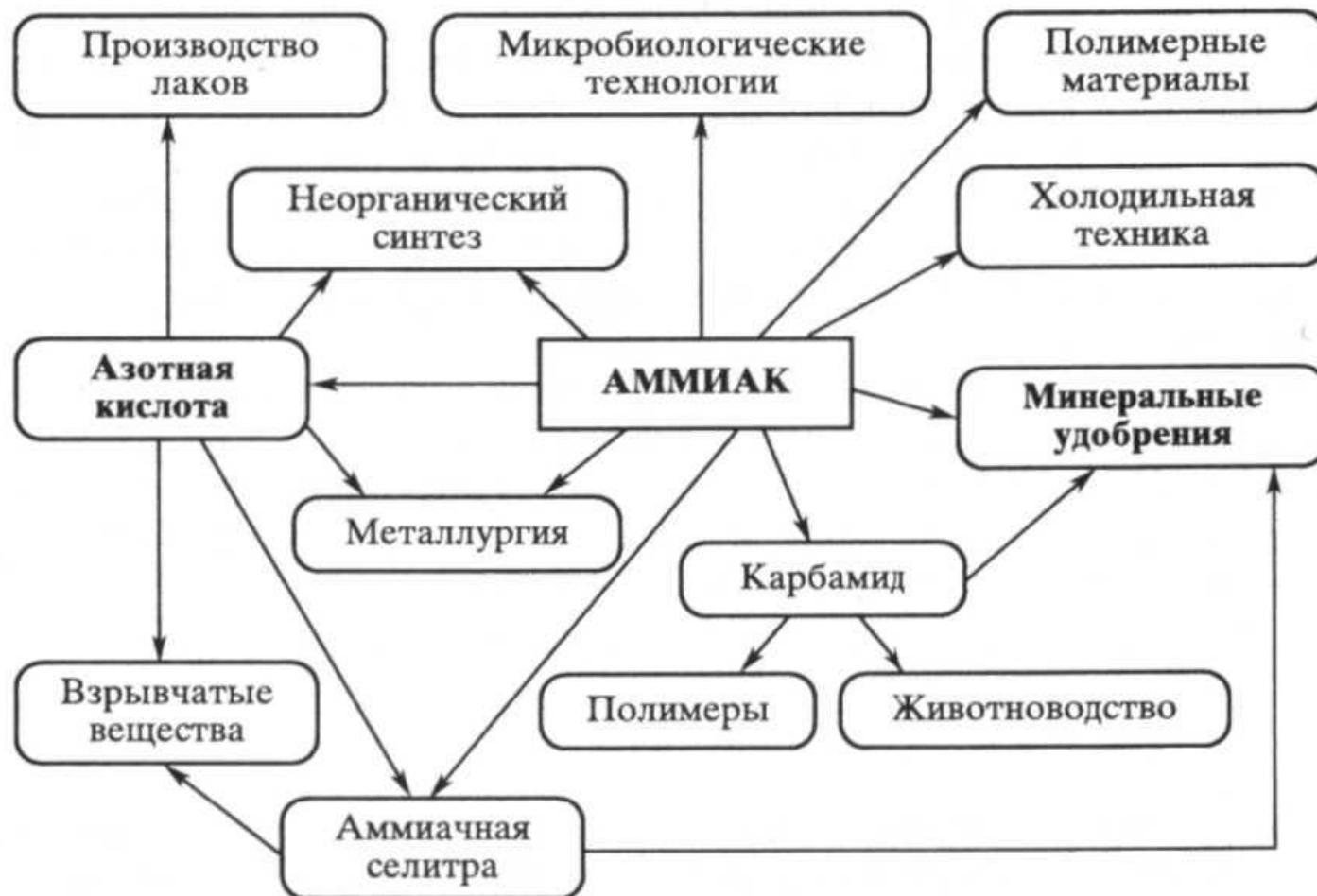
Метод	Затраты энергии на производство 1 т аммиака, кДж
Дуговой	$7 \cdot 10^4$
Цианамидный	$1,2 \cdot 10^4$
Аммиачный	$0,5 \cdot 10^4$

- В последнее время дуговой метод, не получивший промышленного применения вследствие низкого (менее 0,02 дол. ед.) выхода оксида азота (II) и весьма высокого потребления электроэнергии, модифицируется в виде плазмохимического процесса, осуществляемого в низкотемпературной воздушной плазме по схеме:



- Процесс протекает при температуре $5 \cdot 10^3 - 10^4$ °С, давлении 2 МПа и времени контактирования 0,0001 с, что обеспечивает весьма высокую производительность плазменной установки. Комбинирование установки с магнетогидродинамическим генератором (МГД) позволяет использовать вторичные энергоресурсы и обеспечить возврат энергии.

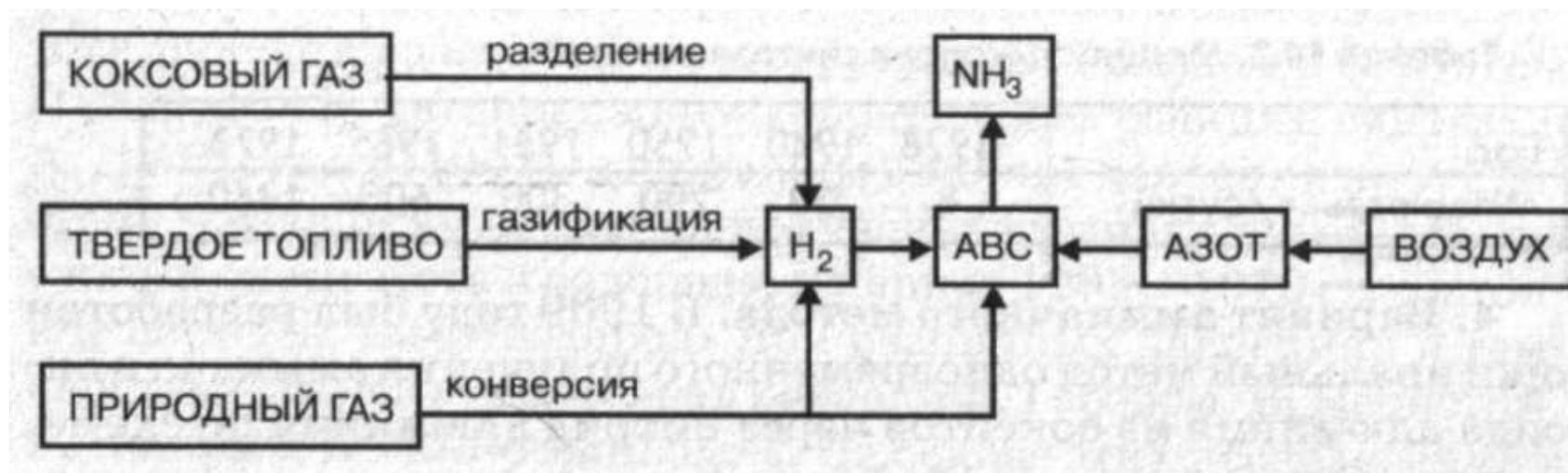
Области использования аммиака



Сырье для производства аммиака

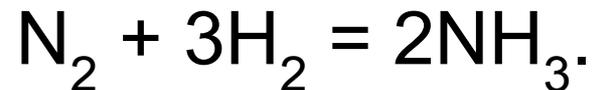
- Азот – атмосфера
- Водород – природный газ, кокс, твердое топливо
- Структура сырьевой базы производства аммиака менялась и сейчас свыше 90% аммиака вырабатывается на основе природного газа.

Сырьевые ресурсы производства аммиака

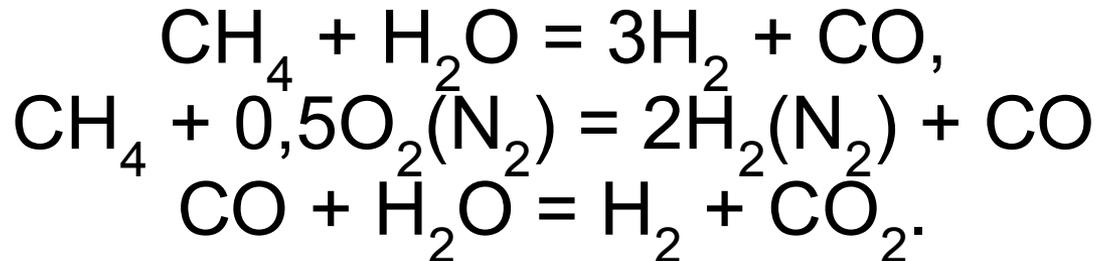


АВС – азотоводородная смесь

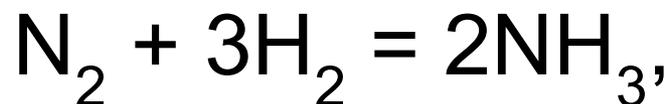
- Основная стадия процесса синтеза аммиака из азотоводородной смеси описывается уравнением:



- Реакции конверсии



- После удаления оксида углерода (IV) из газовой смеси и коррекции ее состава получают АВС с содержанием азота и водорода в отношении 1:3.



- тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления и составляет 111,6 кДж при температуре 500°C и давлении 30 МПа.
- Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

Содержание аммиака (об. долей) в газовой смеси

P, МПа	Температура, °С					
	200	300	400	500	600	700
30	0,899	0,710	0,470	0,264	0,138	0,073
100	0,983	0,925	0,800	0,575	0,314	0,128

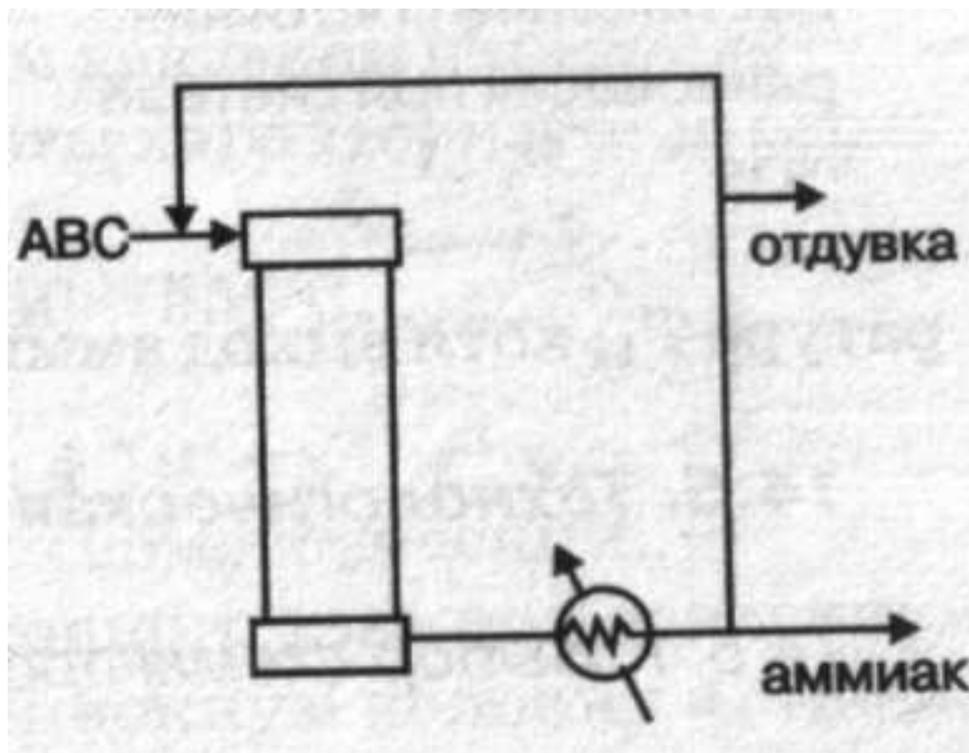
Катализатор для синтеза аммиака

- Реакция синтеза аммиака катализируется металлами, имеющими не полностью застроенные d - и f - электронные уровни.
- К ним относятся железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и некоторые другие металлы.
- В промышленности используются контактные массы на основе железа, например, катализатор ГИАП состава:



- Он дешев, достаточно активен при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$, менее остальных катализаторов чувствителен к каталитическим ядам.
- *Промоторы* в составе контактной массы способствуют созданию высокоразвитой поверхности, препятствуют рекристаллизации катализатора и повышают его активность.

Циркуляционная схема синтеза аммиака



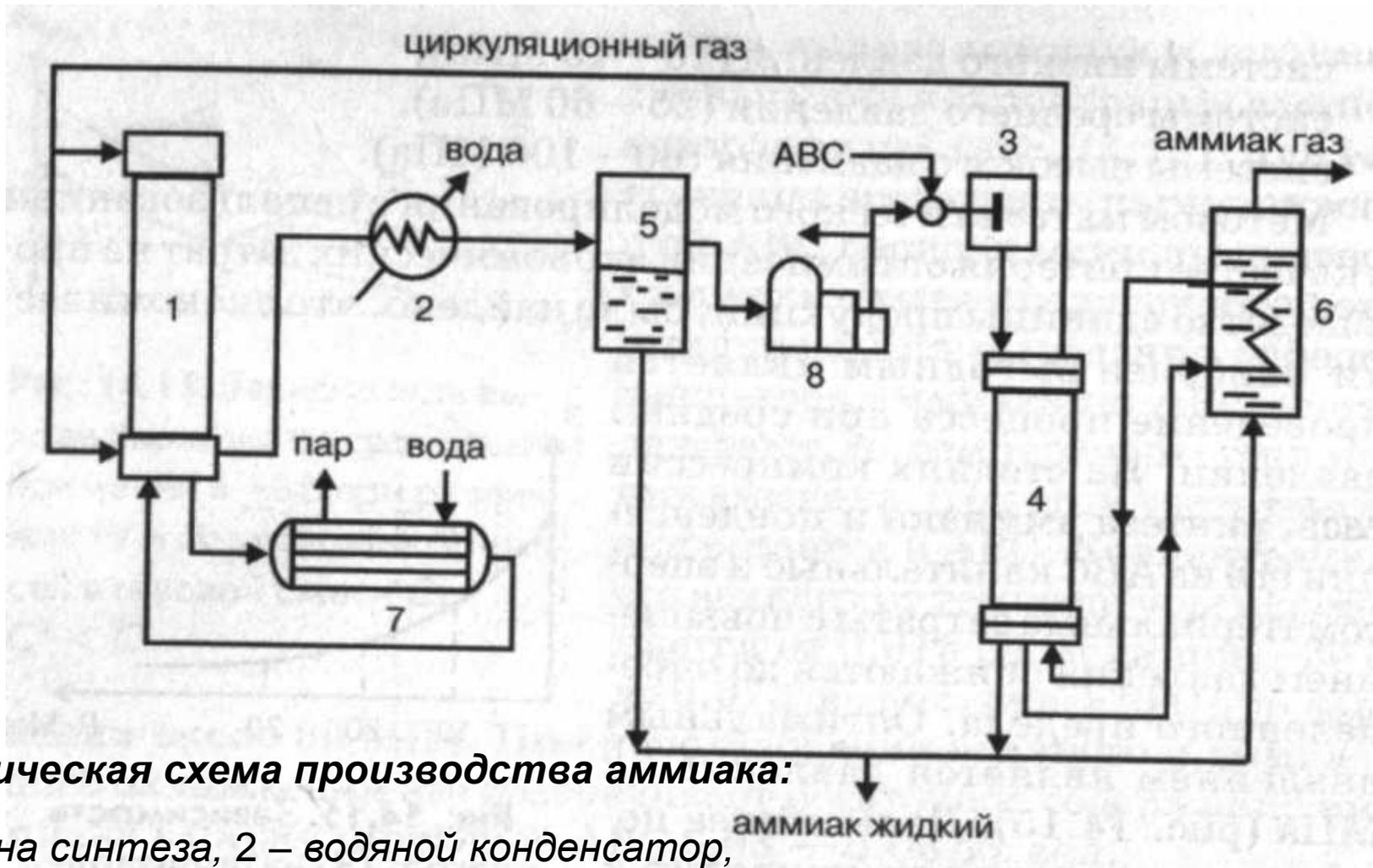
Для выделения образовавшегося аммиака

АВС охлаждают до температуры сжижения аммиака.

При этом часть аммиака остается в АВС.

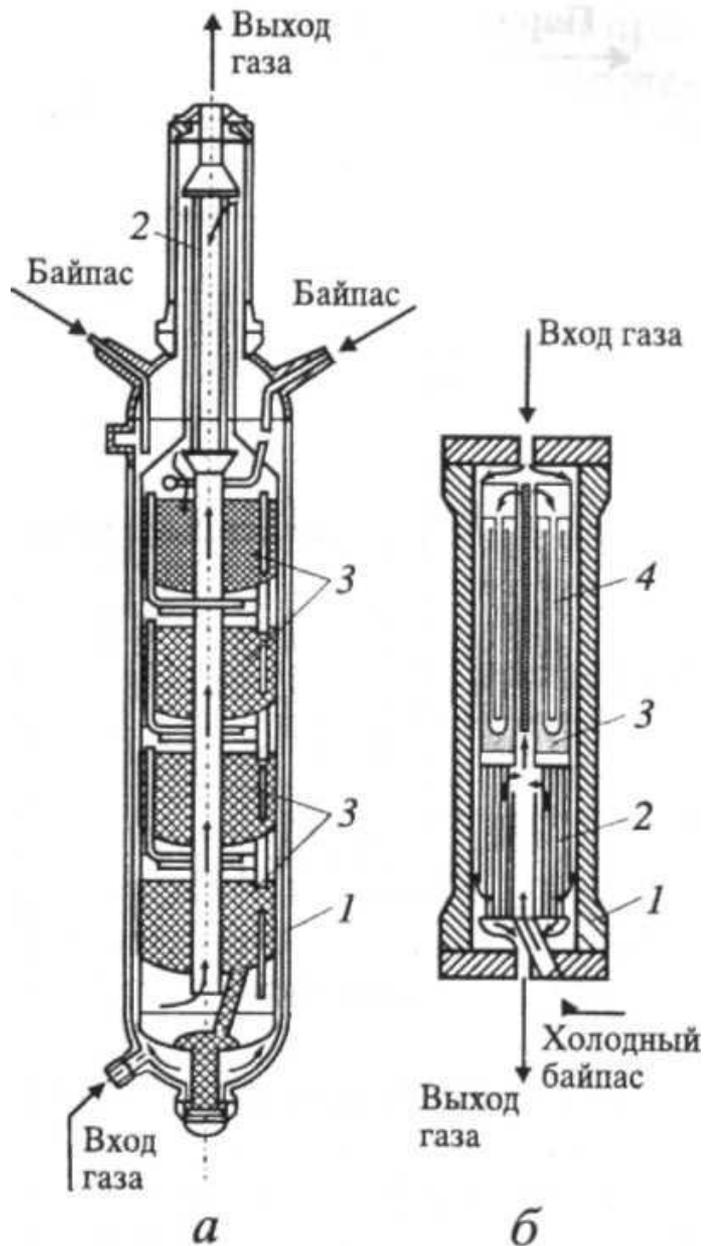
Концентрация его зависит от температуры и изменяется от 0,015 об. доли при -20°C до 0,073 об. дол. при $+20^{\circ}\text{C}$ при давлении около 30 МПа.

При использовании водяного и аммиачного охлаждения это обеспечивает остаточное содержание аммиака в циркулирующей АВС 0,03 — 0,05 об. дол.



Технологическая схема производства аммиака:

- 1 – колонна синтеза, 2 – водяной конденсатор,
- 3 – смеситель (инжектор) свежей авс и циркуляционного газа,
- 4 – конденсационная колонна, 5 – газоотделитель,
- 6 – испаритель жидкого аммиака,
- 7 – выносной теплообменник (котел-утилизатор),
- 8 – турбоциркуляционный компрессор



Общий вид реакторов синтеза аммиака:
а – многослойный с радиальными слоями;
б – с теплообменными двойными трубками Фильда;
1- корпус; **2**-теплообменник;
3 – катализатор; **4** – трубка Фильда

Колонна синтеза

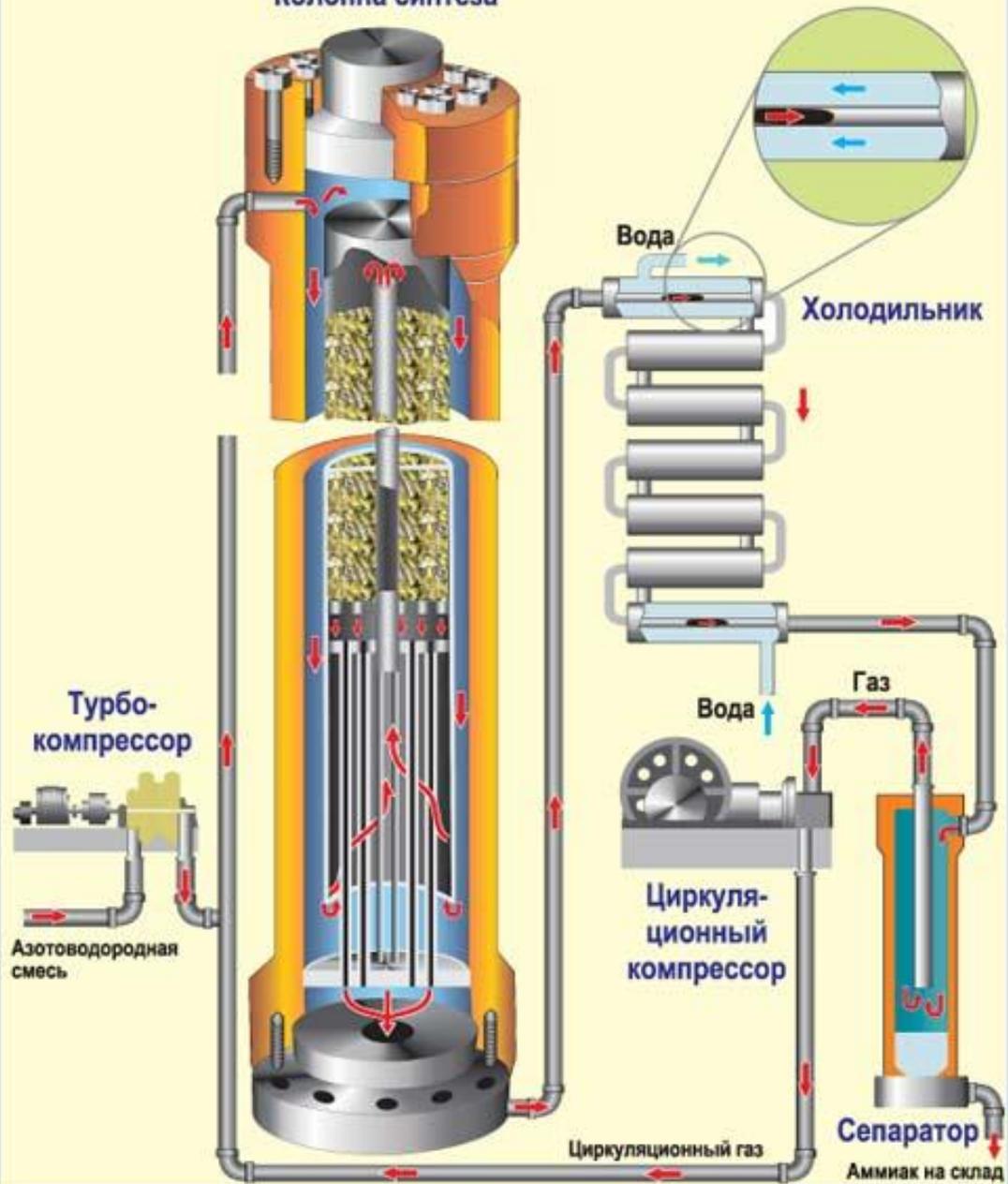
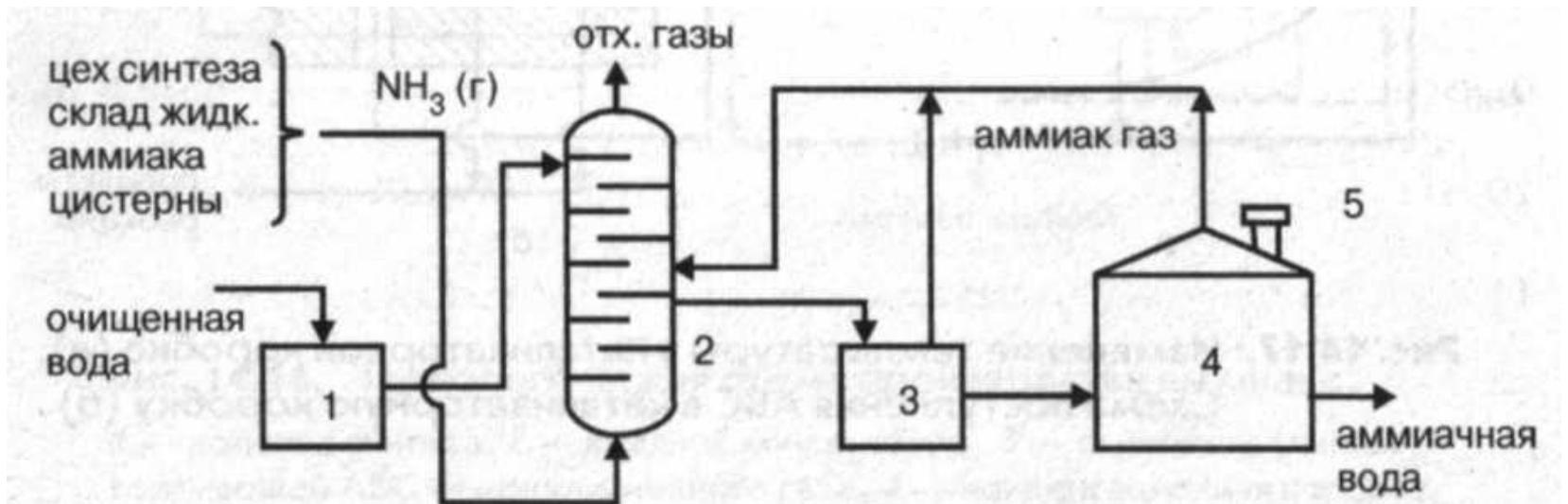


Схема производства аммиачной воды



- 1 – сборник очищенной воды, 2 – колонна абсорбции, 3 – промежуточный сборник, 4 – хранилище аммиачной воды, 5 – предохранительный клапан**