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° С в пламени вольтовой дуги:

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO, \Delta H = 179{,}2 \text{ кДж},$$

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

$$NO + Ca(OH)_2 + O_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2.$$

Цианамидный метод

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

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C, \ \Delta H = 300 \text{ кДж},$$

с последующим превращением кальцийцианамида в аммиак:

$$CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3.$$

Аммиачный метод

В основе аммиачного метода лежит реакция взаимодействия азота и водорода:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 + 92{,}4 \text{ кДж.}$$

Энергоемкость методов фиксации азота

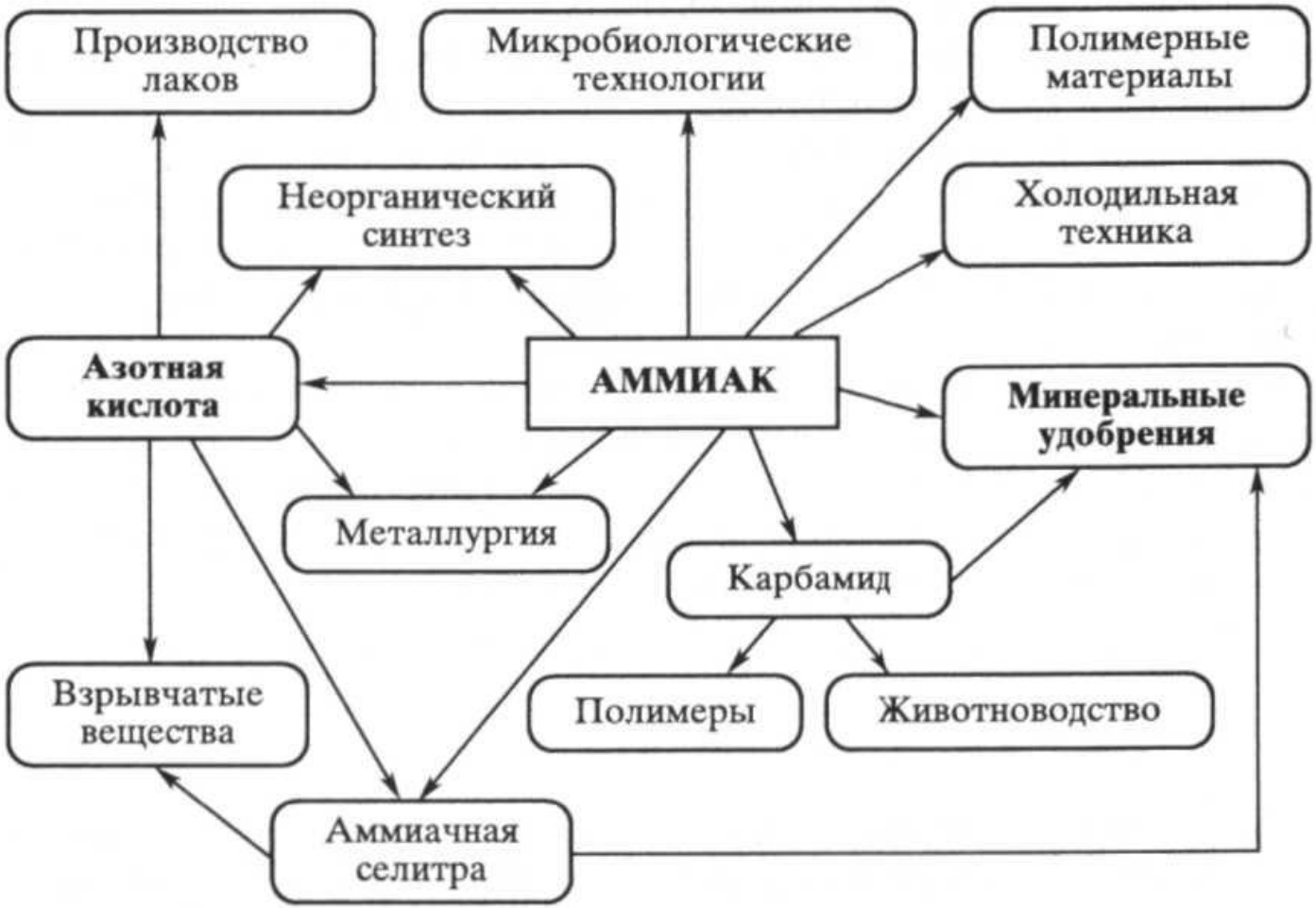
Метод	Затраты энергии на производство 1 т аммиака, кДж
Дуговой	$7 \cdot 10^4$
Цианамидный	$1,2 \cdot 10^4$
Аммиачный	$0,5 \cdot 10^4$

- 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:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{T,p} \{N + O\} \rightarrow NO$$

- 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 магнитогидродинамическим генератором (МГД) позволяет использовать вторичные энергоресурсы и обеспечить возврат энергии.

Области использования аммиака

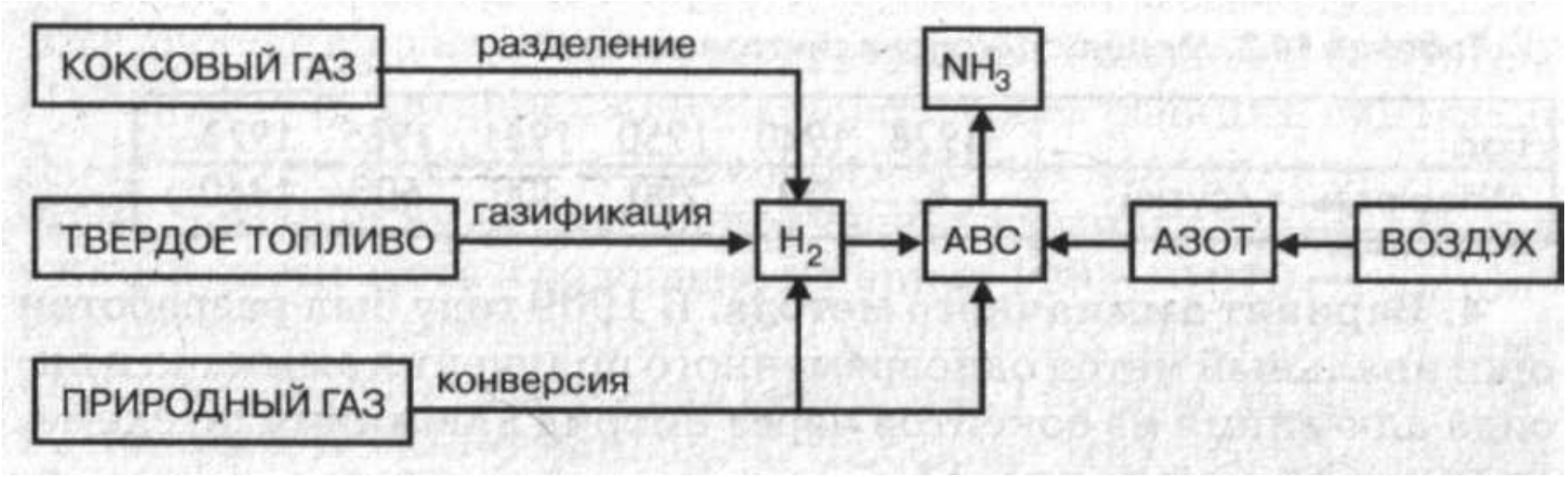


Сырье для производства аммиака

- 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:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

- Реакции конверсии

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

$$CH_4 + 0{,}5O_2(N_2) = 2H_2(N_2) + CO$$

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2.$$

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

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3,$$

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

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

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

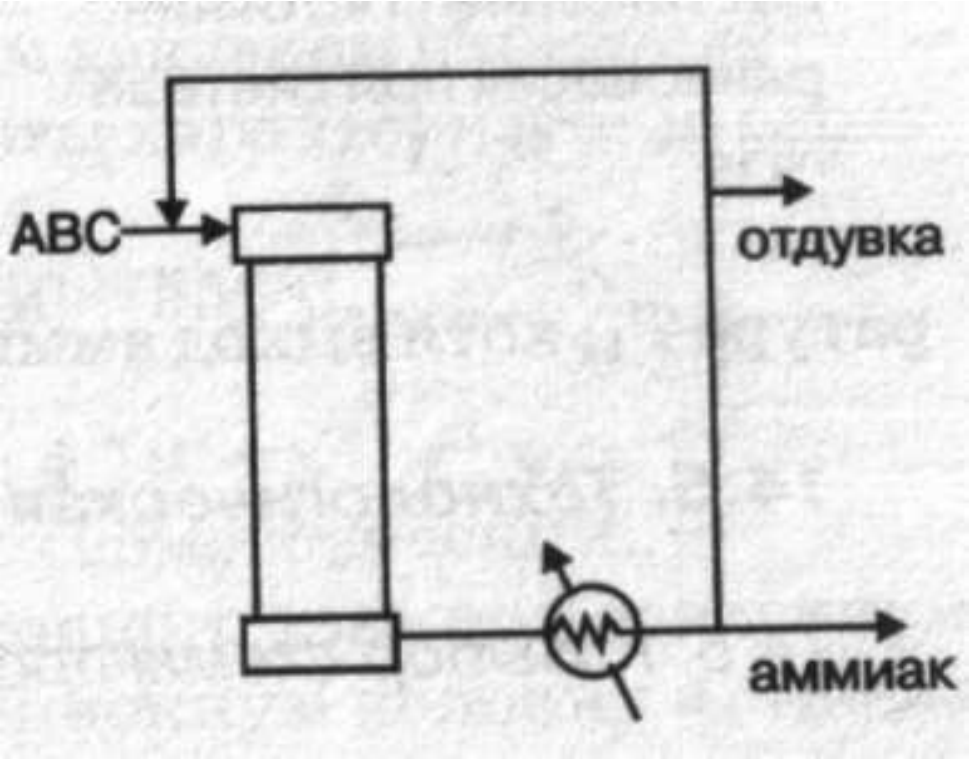
Катализатор для синтеза аммиака

- 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:

$$\{Fe + Al_2O_3 + K_2O + CaO + SiO_2\}.$$

- Он дешев, достаточно активен при температуре 450–500°С, 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

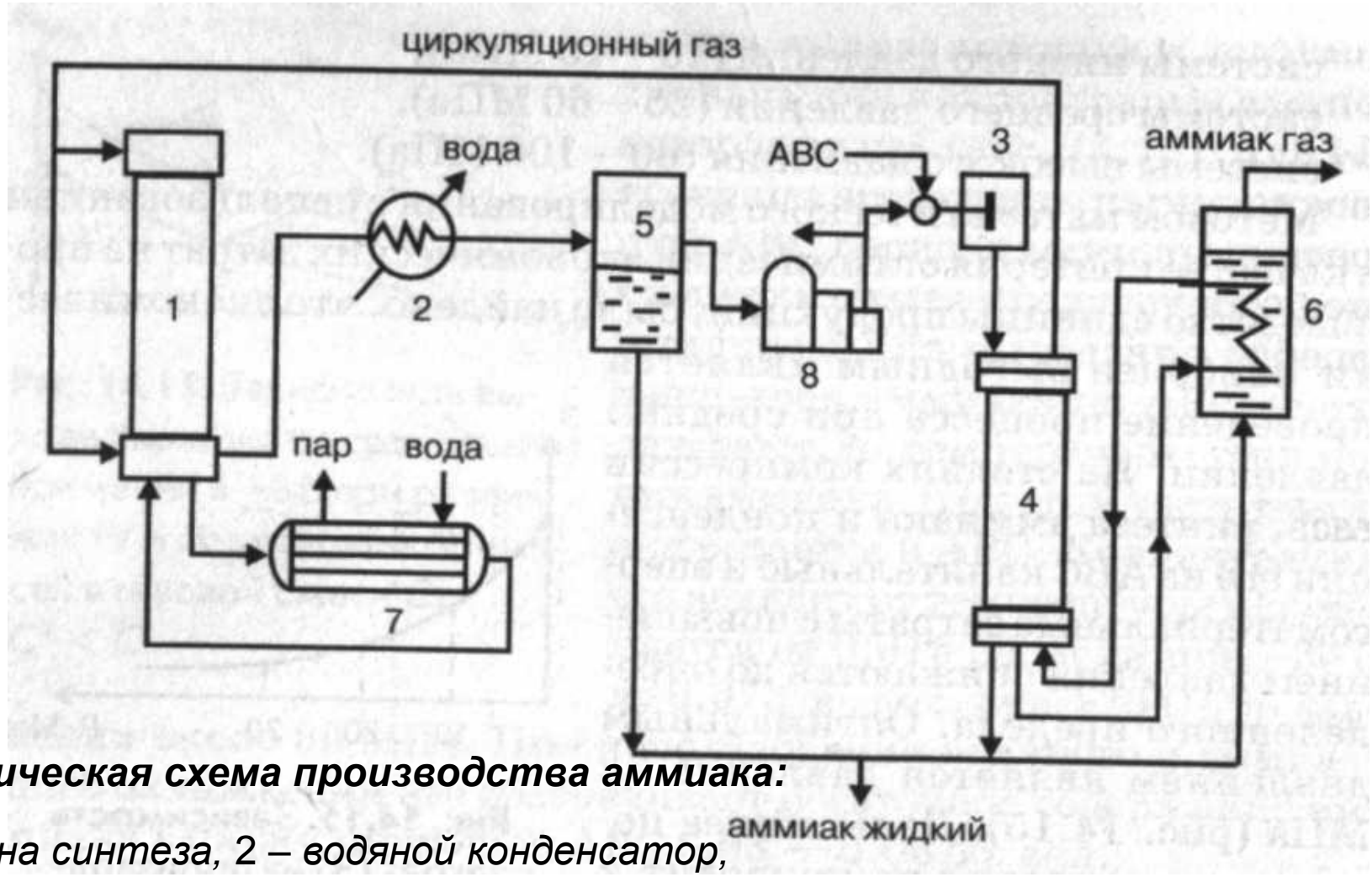


Для выделения образовавшегося аммиака

АВС охлаждают до температуры сжижения аммиака.

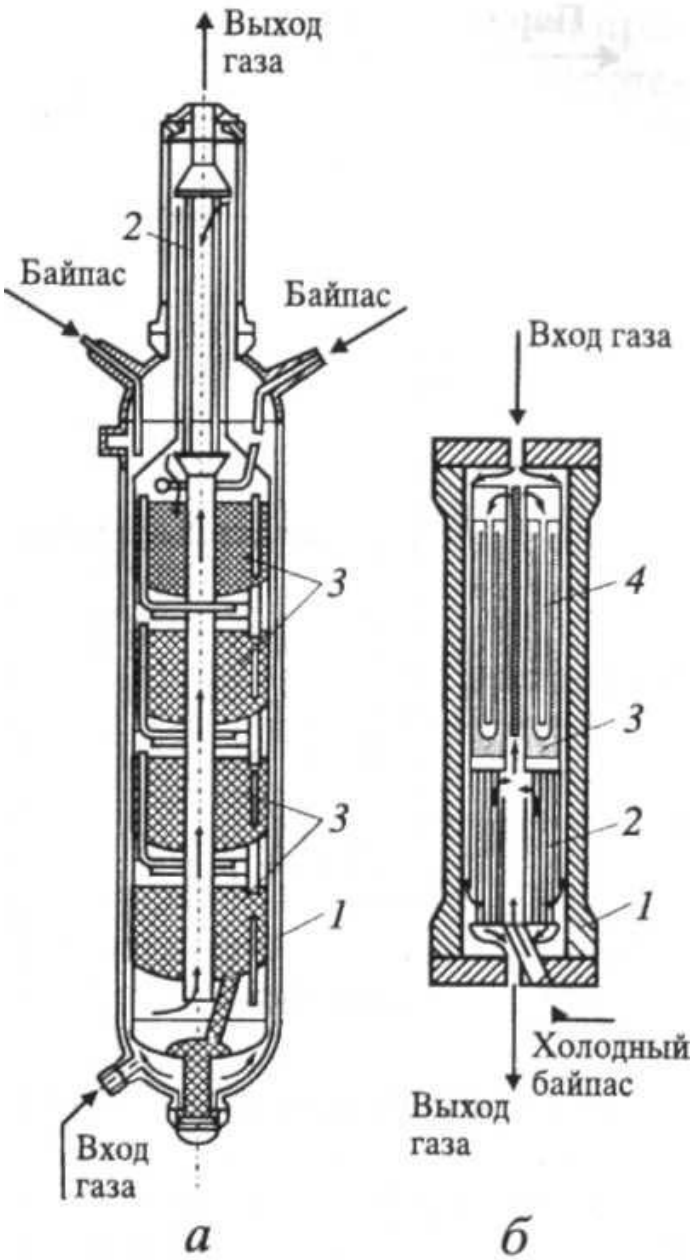
При этом часть аммиака остается в АВС. Концентрация его зависит от температуры и изменяется от 0,015 об. доли при -20°С до 0,073 об. дол. при +20°С при давлении около 30 МПа.

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**

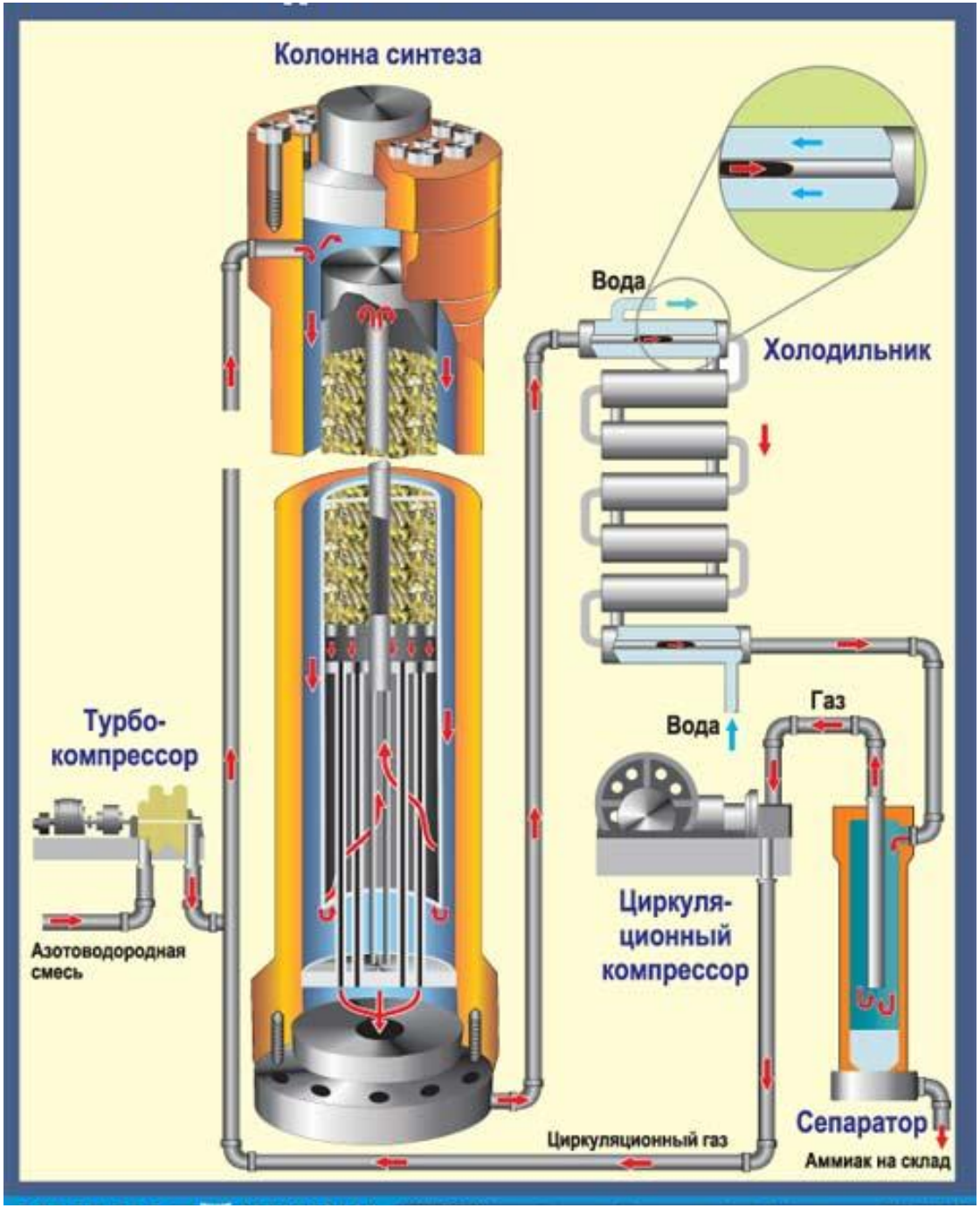
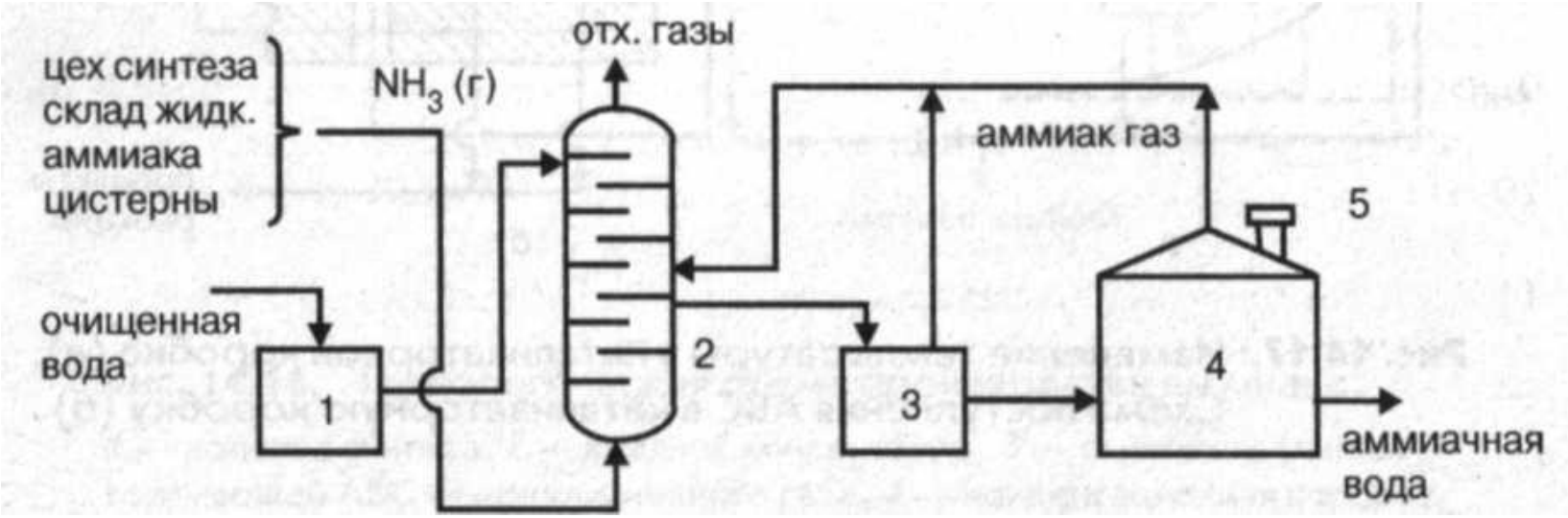

Колонна синтеза
Вода
Холодильник
Газ
Вода
Турбо-
компрессор
Азотоводородная
смесь
Циркуля-
ционный
компрессор
Сепаратор
Циркуляционный газ
Аммиак на склад

Схема производства аммиачной воды



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