

Синтез аммиака

Влияние температуры, давления и катализаторов на скорость протекания реакций и химические равновесия активно используется в химической промышленности при получении многих химических продуктов. В данном разделе мы познакомимся с промышленным получением аммиака и подробно остановимся на том, как влияют на его производство все указанные факторы.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА

В Великобритании имеется восемь заводов по выпуску аммиака. Их совместная производительность превышает 2 млн. тонн в год. В настоящее время во всем мире ежегодно производится приблизительно 5 млн. тонн аммиака. На рис. 1 рост производства аммиака сопоставлен с ростом населения земного шара. Для чего необходимо производить столь большое количество аммиака?

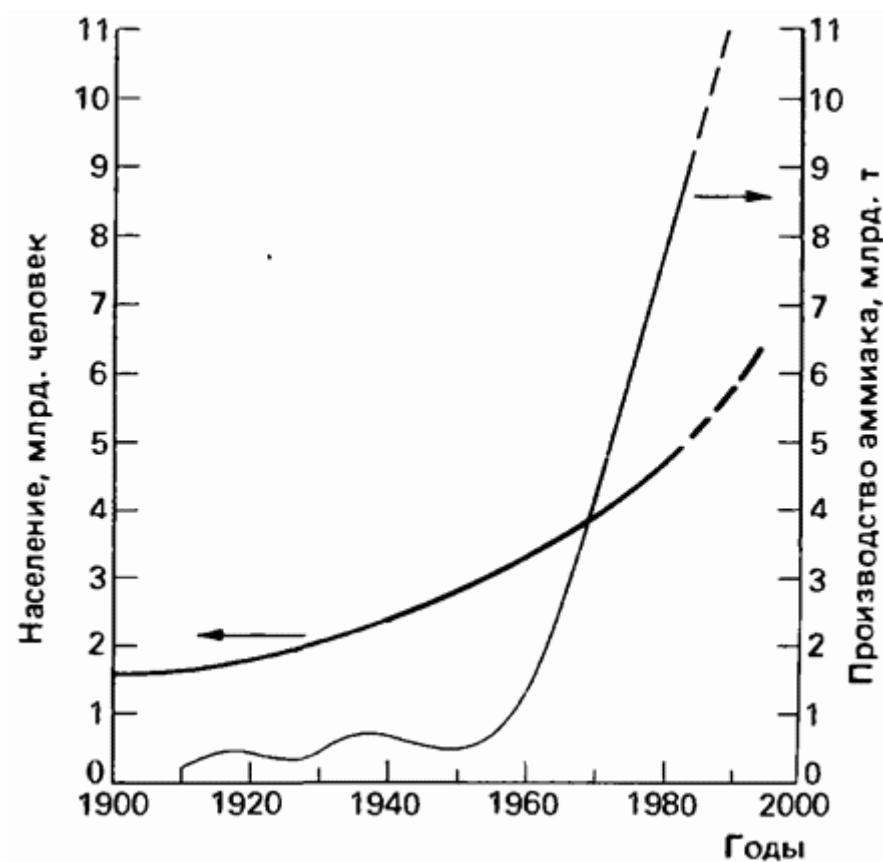


Рис. 1. Рост населения земного шара и мирового производства аммиака.

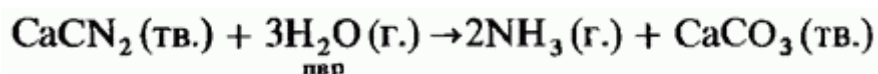
Таблица 1. Применения аммиака и родственных продуктов

Применения	Примеры продуктов	Применения	Примеры продуктов
Удобрения	Сульфат аммония, моче- вина, нитрат аммония	Холодильная техника	Жидкий аммиак
Синтетические во- локна и другие полимеры	Найлон, вискоза, поли- уретан	Сухие гальванические элементы, флюсы	Хлорид аммония
Чистка	Гидроксид аммония	Взрывчатые вещества	Концентрированная азотная кислота
		Красители	Азосоединения

Главным образом он необходим для получения азотсодержащих удобрений, изготовление удобрений расходуется приблизительно 80% всего получаемого аммиака. Вместе с азотсодержащими удобрениями в почву вносится в растворимой форме, в котором нуждается большинство растений. Остальные 20% производимого аммиака используются для получения полимеров, взрывчатых веществ и других продуктов. Различные применения аммиака указаны в табл. 1.

Производство аммиака

Первым промышленным процессом, который использовался для получения аммиака был цианамидный процесс. При нагревании извести и углерода получали карбид кальция. Затем карбид кальция нагревали в атмосфере азота и получали цианамид кальция. Аммиак получали гидролизом цианамид кальция:



Этот процесс требовал больших затрат энергии и был неэкономичен.

В 1911 г. Ф. Габер обнаружил, что аммиак можно синтезировать непосредственно из азота и водорода, используя железный катализатор. Первый завод по производству аммиака этим методом использовал водород, который получали электролизом воды. Впоследствии водород стали получать из воды путем восстановления коксом. Этот способ получения водорода намного экономичнее.

В 1908 г. немецкий химик Габер обнаружил, что аммиак можно получать водорода и атмосферного азота на железном катализаторе. Для

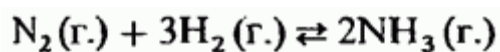
проведения этого процесса необходимы высокие давление и умеренно высокая температура. Открытие Габера позволило Германии продолжать производство взрывчатых веществ во время первой мировой войны. В это время блокада Антанты препятствовала ввозу в Германию природных залежей нитрата калия (чилийской селитры), которыми пользовалась прежде в качестве сырья для производства взрывчатых веществ.

Через год, после того как Габер разработал процесс синтеза аммиака, создал стеклянный электрод для измерения pH (кислотно-основных свойств) растворов.

Габер получил Нобелевскую премию по химии в 1918 г. После прихода Гитлера к власти Габер был вынужден эмигрировать из Германии в 1933 г.

Современный процесс производства аммиака

Современный процесс получения аммиака основан на его синтезе из азота и водорода при температурах 380-450°C и давлении 250 атм с использованием железного катализатора:

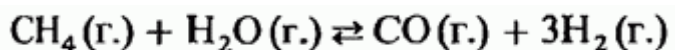


Азот получают из воздуха. Водород получают восстановлением воды (пара) с помощью метана из природного газа либо из лигроина. Лигроин (нафта) представляет собой жидкую смесь алифатических углеводородов, которая получается при переработке сырой нефти.

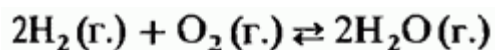
Работа современного аммиачного завода очень сложна. На рис. 2 показана упрощенная схема действия аммиачного завода, работающего на природном газе. Эта схема действия включает восемь стадий.

1-я стадия. Удаление серы из природного газа. Это необходимо, поскольку сера представляет собой каталитический яд.

2-я стадия. Получение водорода восстановлением пара при 750°C и давлении 30 атм с помощью никелевого катализатора:

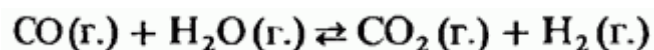


3-я стадия. Впуск воздуха и сгорание части водорода в кислороде вводимого воздуха:



В результате получается смесь водяного пара, монооксида углерода и азота. Водяной пар восстанавливается с образованием водорода, как на 2-й стадии.

4-я стадия. Окисление монооксида углерода, образующегося на стадиях 2 и 3, до диоксида углерода по следующей реакции «сдвига»:



Этот процесс проводится в двух «реакторах сдвига». В первом из них используется катализатор из оксида железа и процесс проводится при температуре порядка 400°C. Во втором используется медный катализатор и процесс проводится при температуре 220°C.

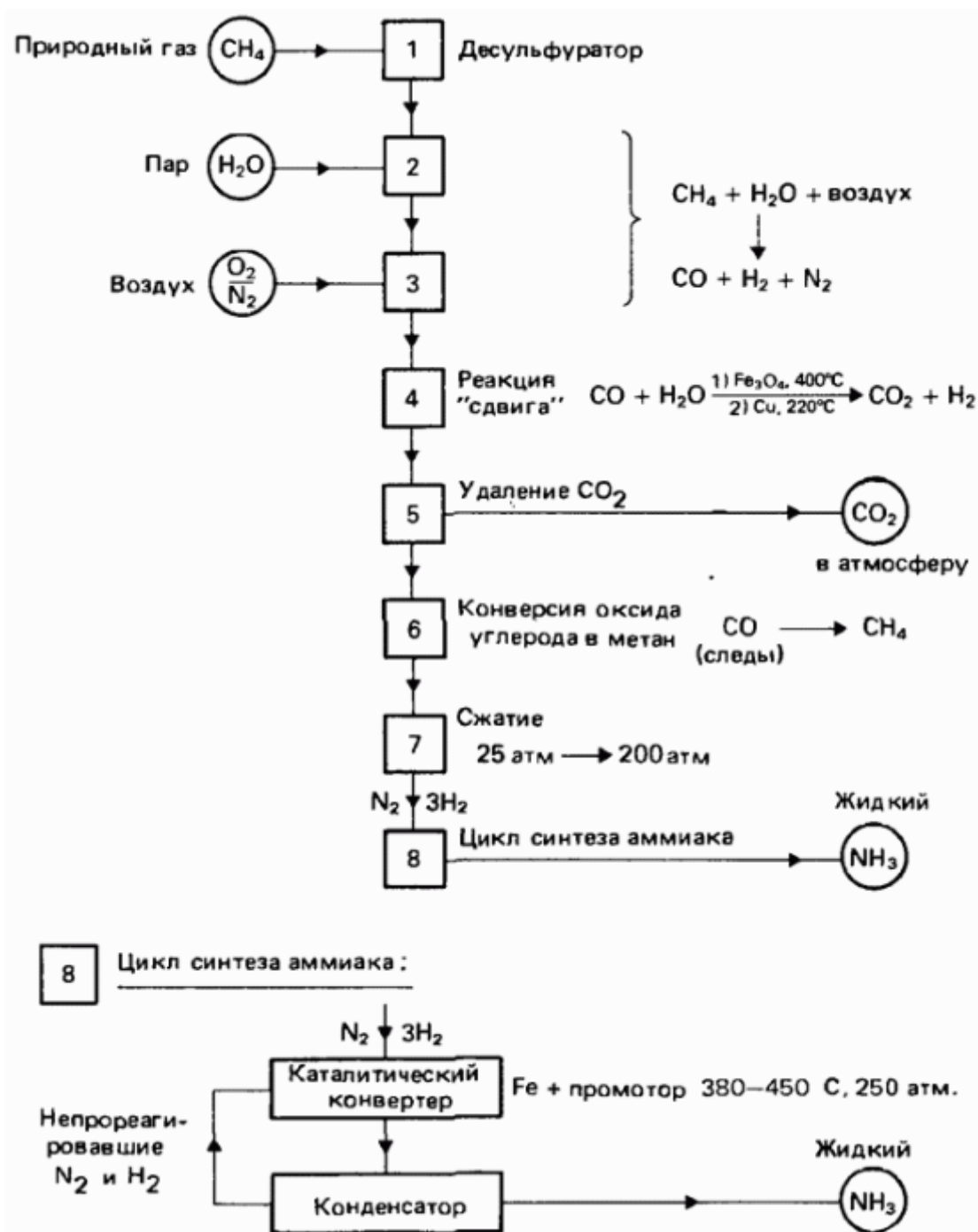


Рис. 2. Стадии промышленного процесса получения аммиака.

5-я стадия. Вымывание диоксида углерода из газовой смеси при помощи буферного щелочного раствора карбоната калия или раствора какого-либо амина, например этаноламина. Диоксид углерода в конце концов сжижают и используют для производства мочевины, либо выпускают в атмосферу.

6-я стадия. После 4-й стадии в газовой смеси остается еще около 0,3% монооксида углерода. Поскольку он может отравлять железный катализатор во время синтеза аммиака (на 8-й стадии), монооксид углерода удаляют путем

конверсии водородом в метан на никелевом катализаторе при температуре 325°C.

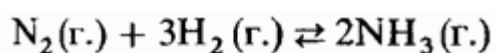
7-я стадия. Газовую смесь, которая теперь содержит приблизительно 74% водорода и 25% азота, подвергают сжатию; при этом ее давление возрастает от 25-30 атм до 200 атм. Поскольку это приводит к повышению температуры смеси, ее сразу же после сжатия охлаждают.

8-я стадия. Газ из компрессора поступает теперь в «цикл синтеза аммиака».

Схема, приведенная на рис. 2, дает упрощенное представление об этой стадии. Сначала газовая смесь попадает в каталитический конвертер, в котором используется железный катализатор и поддерживается температура 380-450°C. Газовая смесь, выходящая из этого конвертера, содержит не более 15% аммиака. Затем аммиак сжижают и направляют в приемный бункер, а непрореагировавшие газы возвращают в конвертер.

Выбор оптимальных условий процесса синтеза аммиака

Чтобы процесс синтеза аммиака был максимально эффективным и экономичным, необходимо тщательно подобрать условия его проведения. Важнейшими показателями, которые учитываются при этом, являются: 1) выход, 2) скорость и 3) энергоемкость процесса. Обратимся к 8-й стадии процесса, т. е. непосредственно к синтезу аммиака, и исследуем влияние давления, температуры и катализаторов на эффективность этого процесса. Влияние давления. Как сказано выше, получение аммиака может быть представлено следующим уравнением:



Константа равновесия этой реакции определяется выражением

$$K_p = (p_{\text{NH}_3}^2 / p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3)_{\text{равн}}$$

Если выразить входящие в это выражение парциальные давления газов через их мольные доли и полное давление P в системе, получится такое выражение:

$$K_p = (x_{\text{NH}_3}^2 P^2 / x_{\text{N}_2} P x_{\text{H}_2}^3 P^3)_{\text{равн}}$$

Это выражение можно упростить, придав ему вид

$$K_p = \{(x_{\text{NH}_3}^2 / x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3) \cdot (1/P^2)\}_{\text{равн}}$$

Повышение давления благоприятствует протеканию прямой реакции, т. е. повышению выхода аммиака.

Влияние температуры и катализаторов. Синтез аммиака представляет собой экзотермический процесс. Следовательно, повышение температуры должно благоприятствовать протеканию обратной реакции. Это означает, что понижение температуры должно повышать выход реакции синтеза аммиака (рис. 3). К сожалению, однако, при низких температурах очень замедляется скорость этой реакции, а следовательно, и скорость получения аммиака. Другими словами, при низких температурах процесс должен иметь низкую производительность, а значит, низкую экономичность. Для достижения оптимальной производительности необходимо выбрать компромиссный вариант между двумя крайними возможностями:

- 1) высоким выходом и низкой скоростью реакции (при низких температурах) и
- 2) низким выходом и высокой скоростью реакции (при высоких температурах).

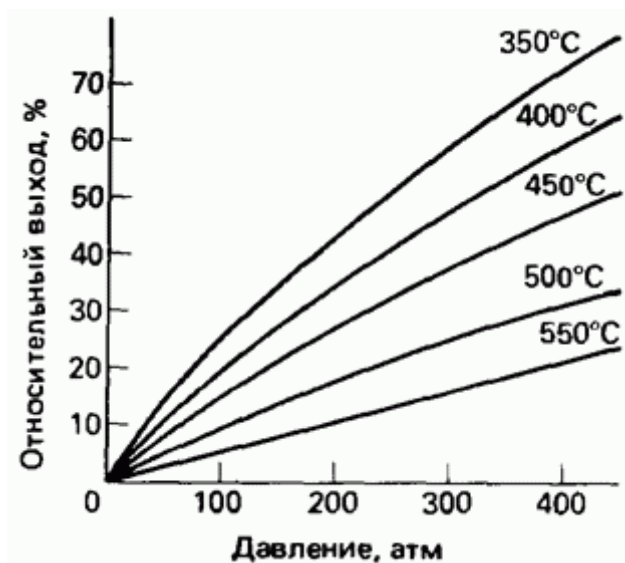


Рис. 3. Влияние температуры и давления на выход аммиака в процессе Габера.

Разумеется, скорость реакции повышается благодаря использованию катализатора. Таким образом, катализатор позволяет проводить процесс эффективнее при низких температурах. Эффективность железного катализатора, используемого для синтеза аммиака, повышается, если к нему добавляют так называемые промоторы. Для промотирования эффективности железного катализатора используются оксиды калия и алюминия.

Обстоятельное рассмотрение экономичности процесса синтеза аммиака показывает, что для достижения оптимального выхода и производительности следует поддерживать температуру приблизительно равной 400°C , а давление равным 250 атм.

Энергетический баланс

Обычный аммиачный завод производит ежедневно около 1000 т аммиака. При этом потребность в водяном паре составляет 6000 т/сут, чтобы приводить в действие паровые турбины, от которых работают компрессоры. К счастью, химические процессы, проводимые при получении аммиака, являются экзотермическими. Вся энергия, которая высвобождается на ранних стадиях процесса производства аммиака, используется для получения сильно сжатого пара. Энергия, которая высвобождается непосредственно при самом синтезе аммиака (8-я стадия), используется для поддержания температуры каталитического конвертера на уровне 400°C . Общая тепловая эффективность аммиачного завода составляет около 60%. Другими словами, приблизительно 40% затрачиваемой энергии, которая обеспечивается природным газом, составляют тепловые потери.