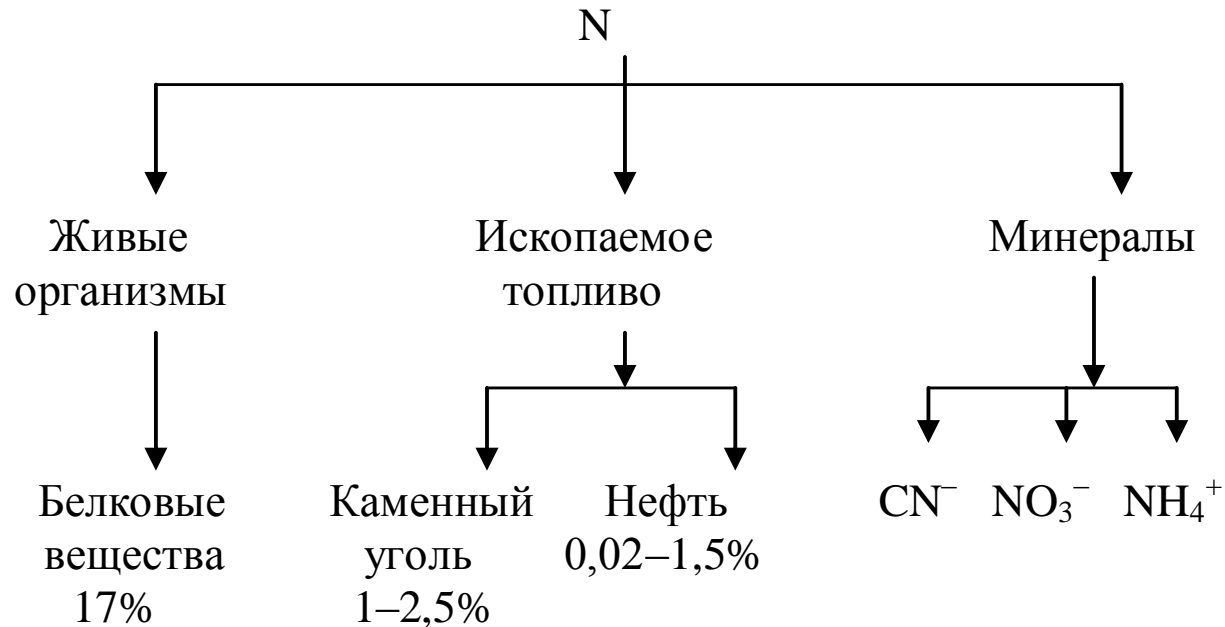


Производство аммиака

Проблема «связанного» азота



Формы существования азота в литосфере

Содержание азота в атмосфере

- Масса азота в атмосфере составляет $4 \cdot 10^{15}$ тонн.
 - $N_2 + O_2 = 2NO$
 - N_2 (атм) \longrightarrow N (бакт) \longrightarrow N (связан.).
- Большинство организмов (высшие растения и животные) усваивают азот в виде его соединений со степенью окисления -3 и не могут использовать азот атмосферы. То же относится и к использованию соединений азота в промышленности.

Методы связывания атмосферного азота

Дуговой (при температуре около 3000°C в пламени вольтовой дуги):

- $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \Delta\text{H}$
- $2\text{NO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Цианамидный метод:

- $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C} - \Delta\text{H}$,
- $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{CaCO}_3$.

Аммиачный метод



Энергоёмкость методов фиксации азота

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

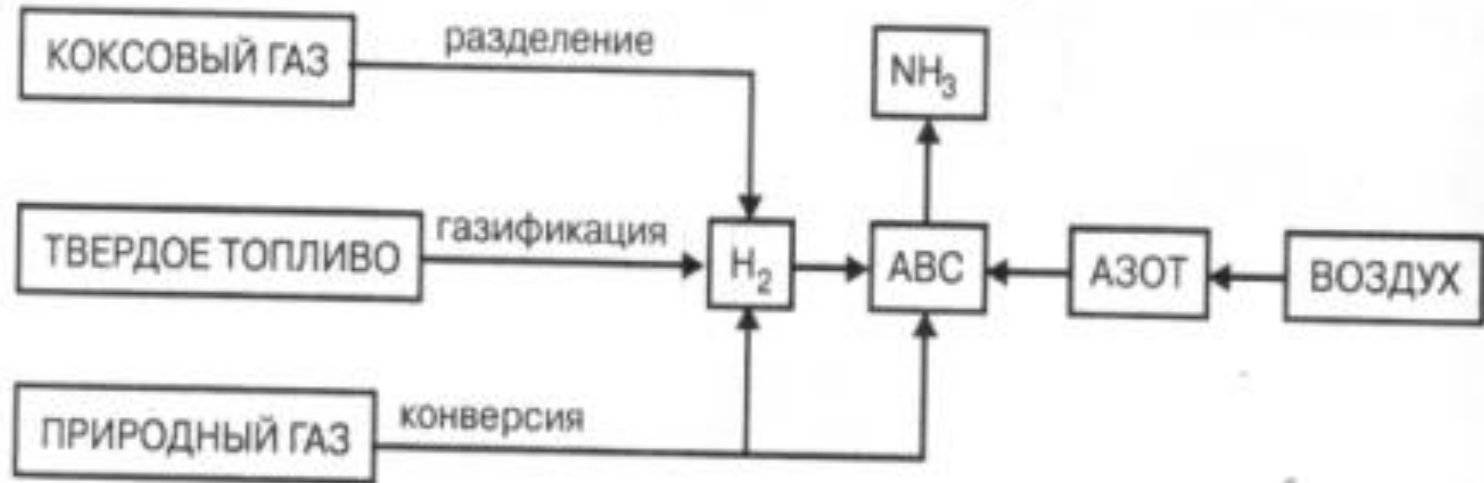
Технологические свойства аммиака

- Аммиак NH_3 – бесцветный газ с резким запахом с температурой кипения $+33,35^\circ\text{C}$ и температурой плавления $-77,75^\circ\text{C}$.
- Аммиак хорошо растворим в воде (750 литров в литре воды), ограниченно растворим в органических растворителях.
- Сухой аммиак образует с воздухом взрывчатые смеси, пределы взрываемости которых зависят от температуры и при 18°C ограничены интервалом содержания аммиака в газовой смеси от 0,155 до 0,270 об. долей.

Использование аммиака



Сырьё для производства аммиака: ABC состава $N_2 : H_2 = 1 : 3$

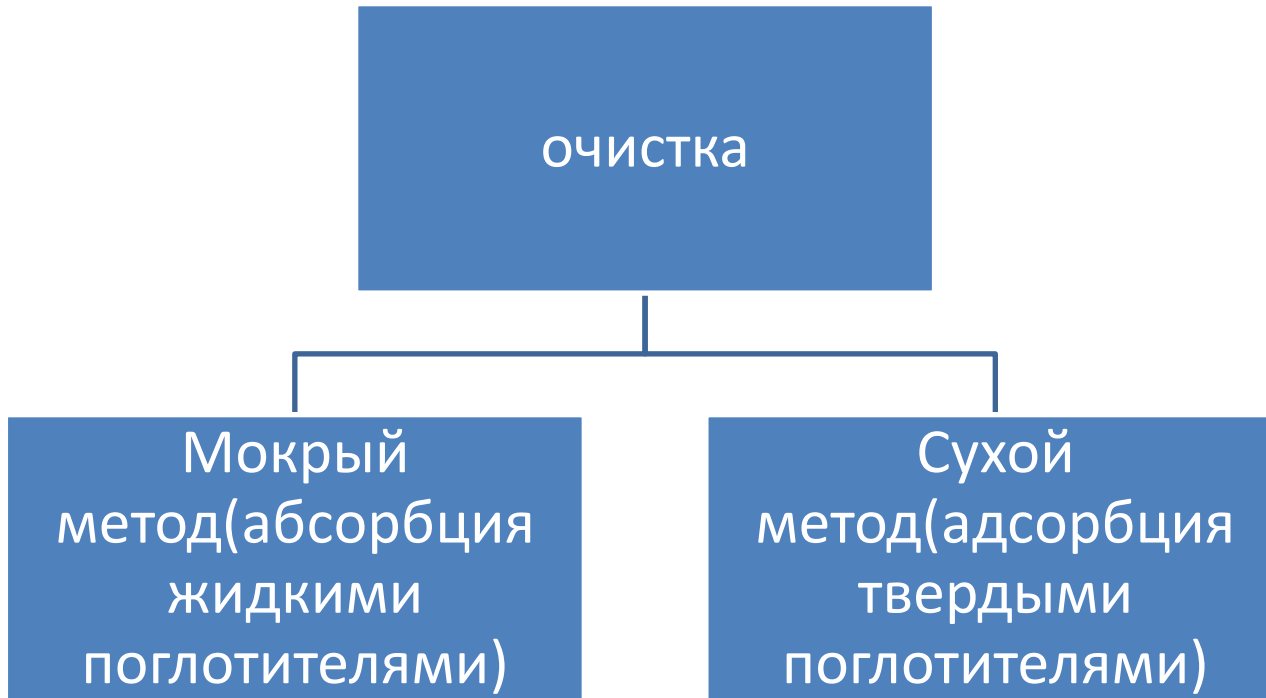


Изменение сырьевой база в производстве аммиака

Виды сырья	Доля сырья по годам, %					Энергоемкость, тонн усл. топлива
	1960	1965	1970	1975	1980	
Твердое топливо	32,0	15,9	10,4	5,7	1,5	3,73
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	5,3	2,07
Природный газ	16,3	59,9	72,3	79,6	92,2	1,50

Очистка АВС от примесей

- Каталитические яды: CO , CO_2 , H_2O , соединения серы и фосфора.



Очистка производится:

- исходного газа перед подачей его на конверсию;
- конвертированного газа для удаления из него оксида углерода (IV);
- азотоводородной смеси непосредственно перед синтезом аммиака (тонкая очистка ABC).

Очистка от сернистых соединений перед подачей на конверсию:

- $\text{CS}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$
- $\text{RHS} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{RH}_2$
- $\text{COS} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}$
- Образовавшийся сероводород адсорбируют твердыми поглотителями (активированным углем, гидроксидом железа (III), оксидом цинка) или жидкими поглотителями (этаноламином, раствором карбоната калия):
- $\text{H}_2\text{S} + \text{ZnO} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightleftharpoons [\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_3]^+\text{HS}^-$

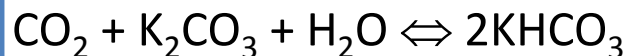
Очистка от оксида углерода (IV)

- Конвертированный газ содержит до 30% CO₂

Поглощение водой



Промывание поташом



Этаноламиновая абсорбция



Очистка от оксида углерода (II)

- АВС промывают медно-аммиачным раствором:
- $\text{CO} + \text{NH}_3 + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \text{CH}_3\text{COO} \rightleftharpoons$
 $\rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}]\text{CH}_3\text{COO}$

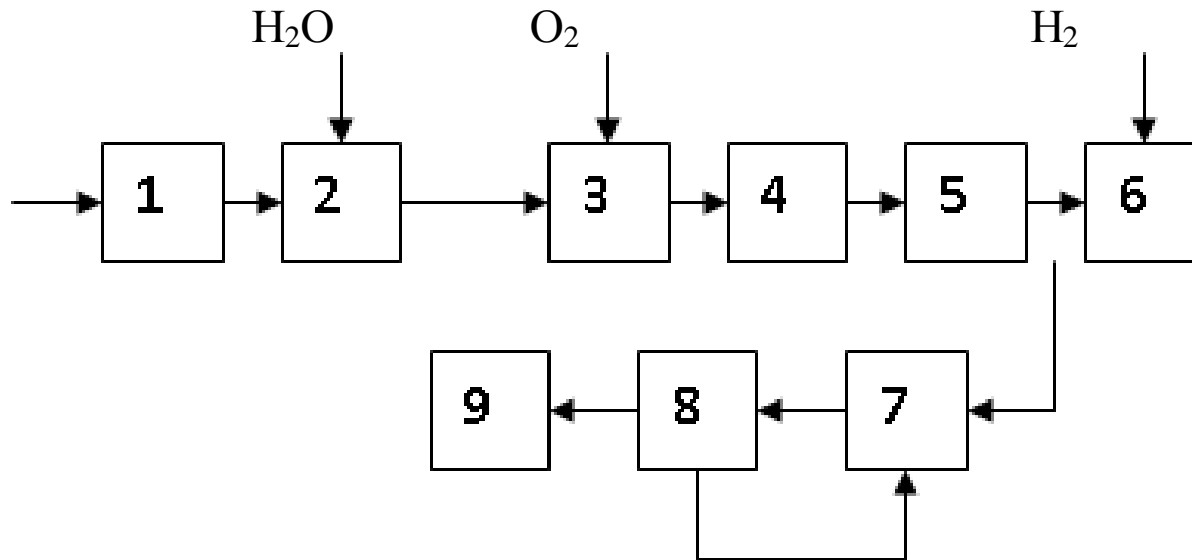
Метанирование, или предкатализ

- Процесс проводится в установках метанирования при температуре 250–300⁰С и давлении около 30 МПа на никель-алюминиевом
- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H},$
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H},$
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H}.$

Химическая схема производства

- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$,
- $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO}$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.
- После удаления оксида углерода (IV) из газовой смеси и коррекции ее состава получают АВС с содержанием азота и водорода в отношении 1 : 3.

Принципиальная схема производства



1 – очистка природного газа от сернистых соединений;
2 – паровая конверсия метана; 3 – воздушная конверсия метана; 4 – конверсия оксида углерода (II); 5 – хемосорбционная очистка ABC; 6 – метанирование; 7 – синтез аммиака; 8 – абсорбция аммиака; 9 – сжатие аммиака

Физико-химические закономерности конверсии метана

- Конверсия- технологический процесс переработки топлива с целью изменения его состава.

Конверсия водяным паром

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO} + \Delta\text{H}$
- Обратимая, эндотермическая реакция с увеличением объёма.
- Степень превращения возрастает с повышением температуры, увеличением соотношения $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ (на практике 1:2).
Несмотря на увеличение числа молей газообразных веществ после реакции, газ подают с рабочим давлением 4 Мпа.
- Катализатор - никель на Al_2O_3 , температура 700°C

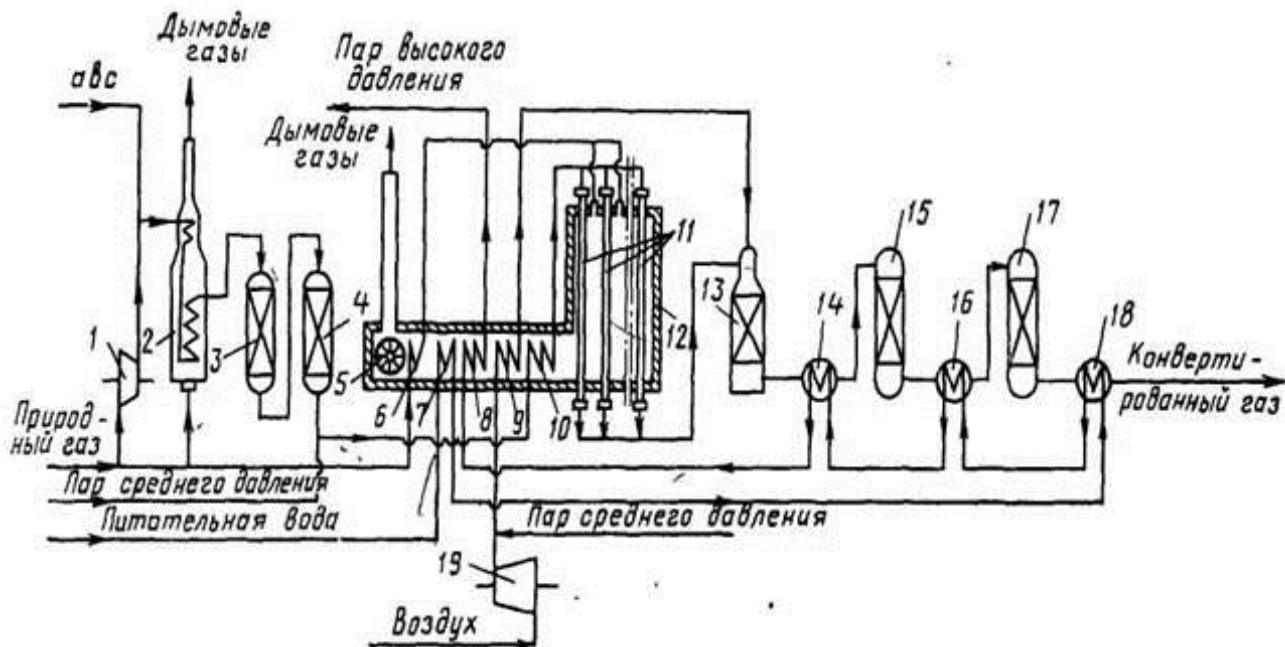
Кислородная конверсия

- $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{H}_2 + \text{CO} - \Delta\text{H}$
- Реакция не является лимитирующей.
- Оптимальные условия:
температура 900°C , избыток окислителя, Ni катализатор

Конверсия оксида углерода (II)

- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2 - \Delta H$
- Экзотермическая реакция, без изменения объёма
- Оптимальные условия:
- -соотношение $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} = 1:4$
- -катализатор $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
- -температура $450-500^\circ\text{C}$.
- 4% CO остается непрореагировавшим, его конвертируют на второй ступени на катализаторе $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ при температуре $200-300^\circ\text{C}$.

Технологическая схема конверсии метана



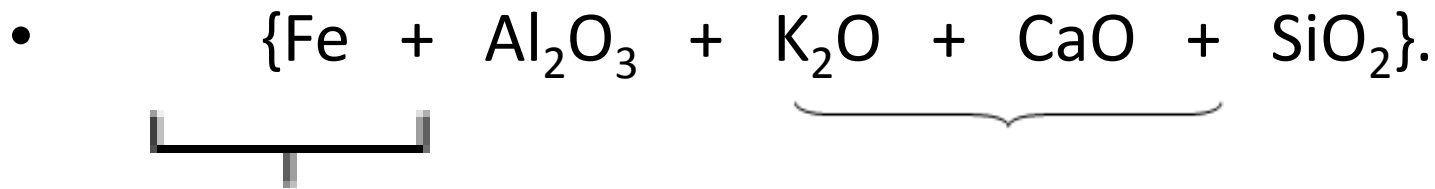
1 – компрессор природного газа; 2 – огневой подогреватель; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – дымосос; 6, 7, 9, 10 – подогреватели природного газа, питательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей соответственно; 8 – пароперегреватель, 11 – реакционные трубы; 12 – трубчатая печь (конвертор метана первой ступени); 13 – шахтный конвертор метана второй ступени; 14, 16 – паровые котлы. 15, 17 – конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 – теплообменник (холодильник газа); 19 – компрессор воздуха

- $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 - \Delta H$
- гетерогенно–каталитическая
- обратимая
- экзотермическая реакция
- с уменьшением объема

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

Содержание аммиака (об.доли)

Катализатор синтеза аммиака



- катализатор промотор
- железные катализаторы имеют максимальную активность при температуре не ниже 400–500⁰С, при которой нельзя обеспечить высокую степень превращения АВС в аммиак, синтез аммиака ведут в условиях, далеких от равновесных

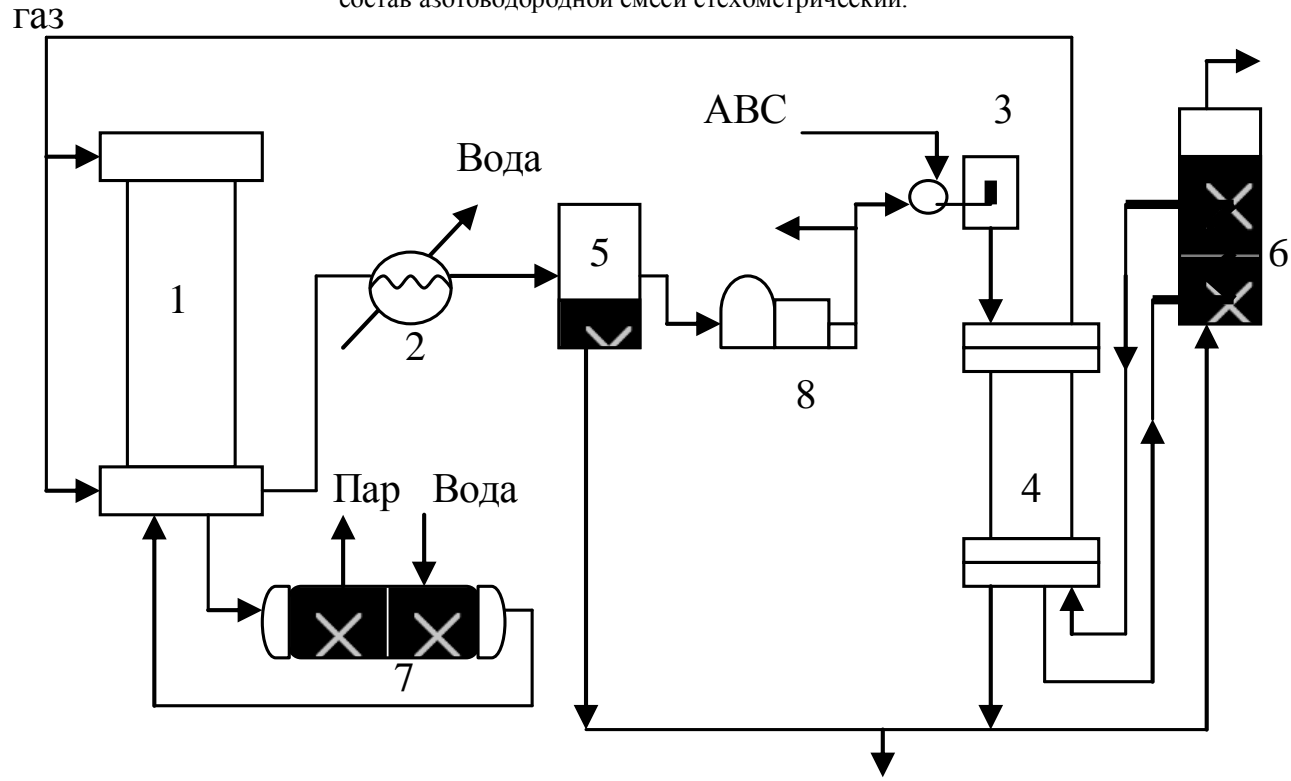
Оптимальный режим процесса синтеза

- Применение высоких давлений
- Объемная скорость газа $15 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3 \text{ нм}^3 / \text{м}^3 \cdot \text{ч}$.
- Оптимальный температурный режим процесса определяется общими закономерностями влияния температуры на выход продукта экзотермического обратимого каталитического процесса
- Процесс синтеза аммиака строится по циркуляционной схеме с отделением образующегося аммиака от непрореагировавшей АВС и возвращением оставшейся части ее в реактор

Выбор схемы производства

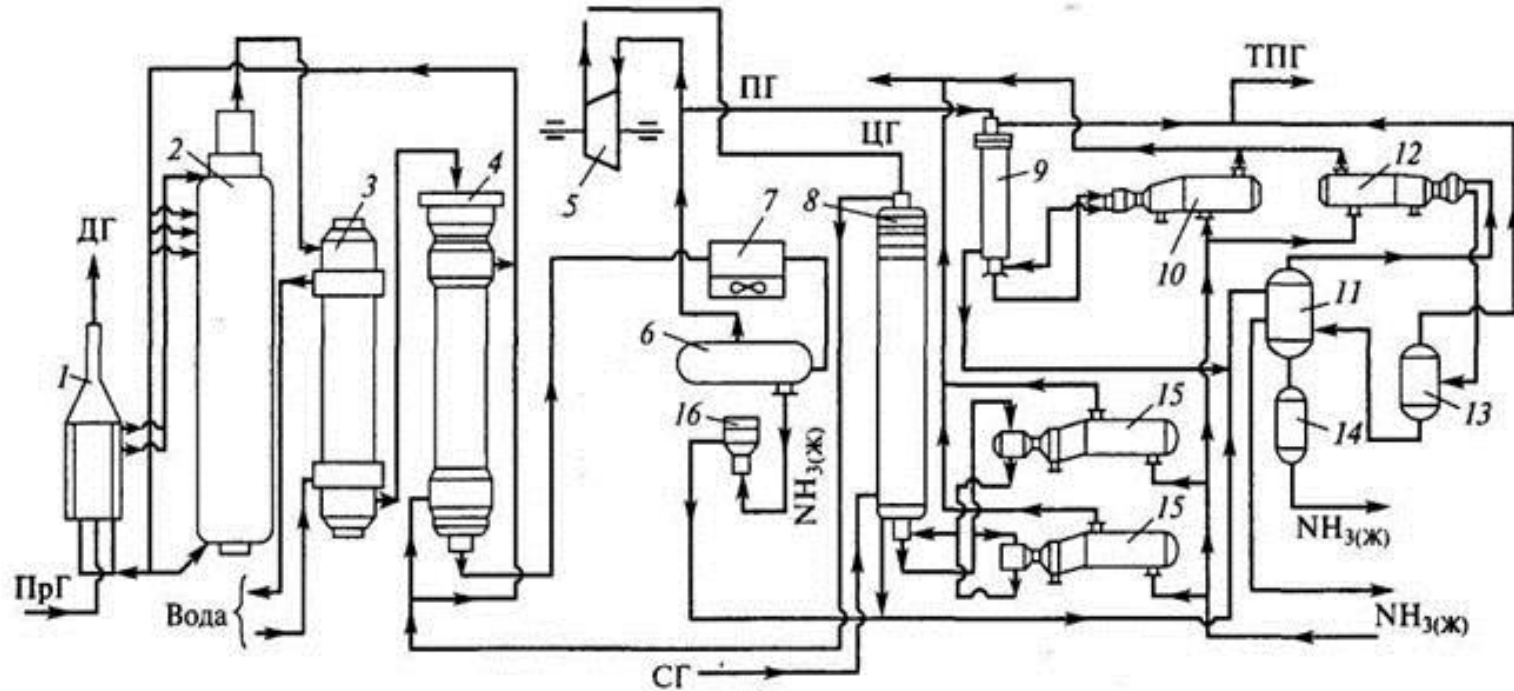
- Определяющим параметром в производстве аммиака из азотоводородной смеси является давление синтеза. В зависимости от применяемого давления все системы производства синтетического аммиака делятся на:
 - системы низкого давления (10–15 МПа),
 - системы среднего давления (25–60 МПа),
 - системы высокого давления (60–100 МПа).

температура контактирования 450–550⁰С;
давление 32 МПа;
объемная скорость газовой смеси $4 \cdot 10^4$ нм³/м³·ч;
состав азото-водородной смеси стехиометрический.



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 – трубоциркуля–
ционный компрессор

Схема производства аммиака



1 – подогреватель газа, 2 – колонна синтеза аммиака, 3 – подогреватель воды, 4 – выносной теплообменник; 5 – циркуляционное колесо компрессора; 6 – сепаратор жидкого аммиака; 7 – блок аппаратов воздушного охлаждения; 8 – конденсационная колонна; 9 – конденсационная колонна продувочных газов; 10 – испаритель жидкого аммиака на линии продувочных газов, 11 – сборник жидкого аммиака, 12 – испаритель жидкого аммиака на линии танковых газов; 13 – сепаратор; 14 – промежуточная дренажная емкость; 15 – испарители жидкого аммиака; 16 – магнитный фильтр