

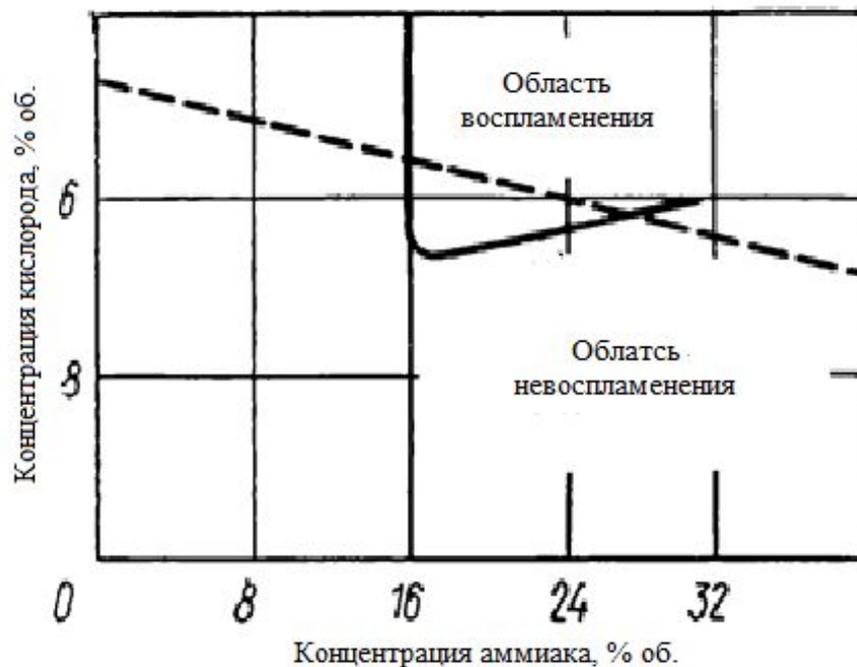
# ЛЕКЦИЯ 13

## **Производство синтетического аммиака**

# Физические свойства

- Аммиак – бесцветный газ с характерным запахом. При охлаждении до  $-33,35\text{ }^{\circ}\text{C}$  аммиак сжижается в бесцветную, прозрачную жидкость, при  $-77,75\text{ }^{\circ}\text{C}$  затвердевает, образуя бесцветную кристаллическую массу.
- Критическая температура аммиака  $132,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , критическое давление  $11,1\text{ МПа}$ . Жидкий аммиак – легко летучее соединение, хорошо растворяет водород, азот, метан, аргон.
- Аммиак – хорошо растворим в воде: при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении в  $1\text{ дм}^3$  воды растворяется  $760\text{ дм}^3$  газообразного аммиака; несколько хуже аммиак растворяется в органических жидкостях.

- Сухие аммиак и воздух образуют взрывоопасные смеси, предел взрываемости которых при 18 °С находится в диапазоне 15,5 – 27,0 % об. аммиака (см. рис.)



# Химические свойства

- С водой аммиак образует гидраты  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При растворении в воде устанавливаются следующие равновесия:  
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
- С кислотами аммиак образует соли:  
$$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$$
- К окислителям аммиак устойчив.
- С кислородом воздуха очень медленно взаимодействует даже при повышенной температуре:  
$$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O},$$
- но в присутствии катализатора протекает практически до конца следующая реакция:  
$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}.$$
- Разлагается аммиак при температуре  $1300^\circ\text{C}$  по эндотермической реакции:  
$$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$$
- С диоксидом углерода образует карбамид:  
$$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

# Основные химические продукты, получаемые на базе аммиака



# Производители и объёмы производства аммиака в России

Компания	Объём производства, тыс. т	
	2006	2007
ОАО «Тольяттиазот»	2 634	2 403,3
ОАО НАК «Азот»	1 526	1 514,8
ОАО «Акрон»	1 526	1 114,2
ОАО «Невинномысский азот» (г. Невинномысск)	1 065	1 087,2
ОАО «Минудобрения» (г. Россошь)	959	986,2
ОАО «АЗОТ» (г. Кемерово)	854	957,3
ОАО «Азот»	869	920,1
ОАО «ЗМУ КЧХК»	956	881,1
ОАО Череповецкий «Азот»	936,1	790,6
ЗАО «Куйбышевазот»	506	570,4
ОАО «Газпром Нефтехим (г. Салават»	492	512,8
«Минеральные удобрения» (г. Пермь)	437	474,6
ОАО «Дорогобуж»	444	473,9
ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»	175	205,3
ОАО «Щекиноазот»	58	61,1
АО "Аммоний" (г. Менделеевск)	-	-
<b>Итого</b>	<b>13 437,1</b>	<b>12 952,9</b>

# Физико-химические основы производства синтетического аммиака

## Равновесие синтеза аммиака

- Процесс синтеза аммиака описывается следующим уравнением:



- Реакция синтеза аммиака является обратимой экзотермической. Для смещения равновесия вправо реакцию необходимо осуществлять при низких температурах и при высоких давлениях.

- Константа равновесия определяется уравнением:

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

- Для расчета равновесной степени превращения зададимся следующими данными: состав исходной газовой смеси – чистые азот и водород; соотношение  $N_2/H_2$  составляет 1/3; концентрация реагентов (% об): азота – 25, водорода – 75.
- Тогда парциальные давления компонентов составят:

$$P_{N_2} = \frac{C_{N_2}}{100} P_{\text{общ}}; P_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{100} P_{\text{общ}}; P_{NH_3} = \frac{C_{NH_3}}{100} P_{\text{общ}}$$

- Константу равновесия реакции можно записать в следующем виде:

$$K_p = \frac{C_{N_2} C_{H_2}^3 P^2}{C_{NH_3}^2 \cdot 10^4}.$$

- Для определения равновесных концентраций компонентов в газовой смеси воспользуемся дополнительными уравнениями:

$$C_{N_2} + C_{H_2} + C_{NH_3} = 100\%;$$

$$C_{N_2} + C_{H_2} = 100 - C_{NH_3};$$

$$\frac{C_{H_2}}{C_{N_2}} = \frac{3}{1}.$$

- Выразим концентрацию всех компонентов через  $C_{\text{NH}_3}$  получим:

$$K_p = \frac{\frac{1}{4}(100 - C_{\text{NH}_3}) \left[ \frac{3}{4}(100 - C_{\text{NH}_3}) \right]^3 P^2}{C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4}$$

или

$$K_p C_{\text{NH}_3}^2 \cdot 10^4 = \frac{1}{4} \left( \frac{3}{4} \right)^3 (100 - C_{\text{NH}_3})^4 P^2.$$

- Для упрощения решения этого уравнения извлечем корень квадратный из обеих частей. Получим:

$$\sqrt{K_p} C_{\text{NH}_3} \cdot 10^2 = \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{3}{4} \right)^3} (100 - C_{\text{NH}_3})^2 P.$$

- После упрощения этого уравнения получим квадратное уравнение с одним неизвестным:

$$C_{\text{NH}_3}^2 - 200C_{\text{NH}_3} - \frac{308\sqrt{K_p}}{P}C_{\text{NH}_3} + 10^4 = 0.$$

- Для решения этого уравнения относительно  $C_{\text{NH}_3}$  необходимо знать величину  $K_p$ . Найдем ее по формуле А.Т. Ларсона и Р.Л. Доджа:

$$\lg \sqrt{K_p} = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,864 \cdot 10^{-7} T^2 + I.$$

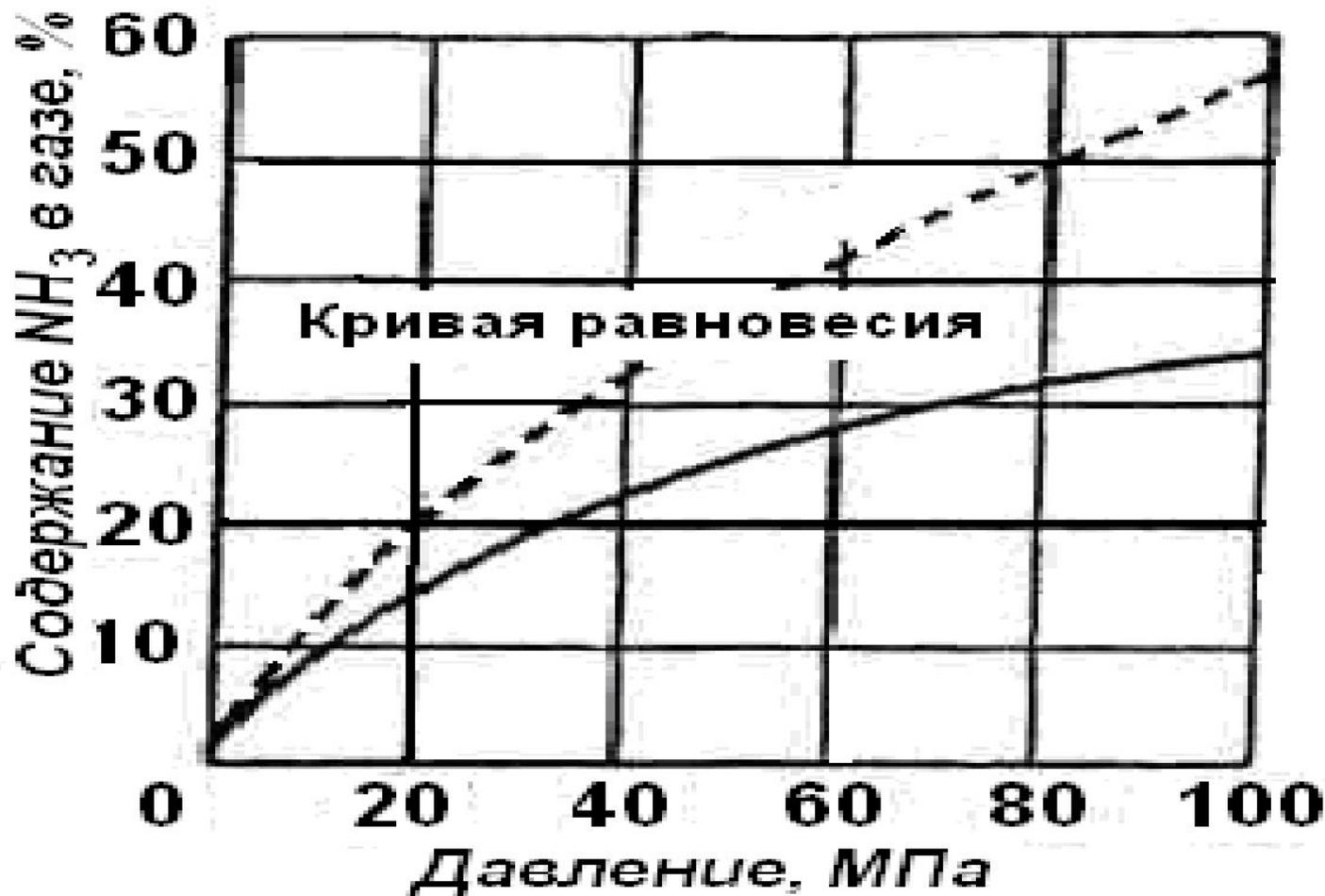
- Коэффициенты  $\beta$  и  $I$  зависят от давления.

Давление, МПа	$\beta$	$I$
1	0	-1,993
10	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,113
30	$1,256 \cdot 10^{-4}$	-2,206
60	$1,0856 \cdot 10^{-3}$	-3,059
100	$2,6833 \cdot 10^{-3}$	-4,273

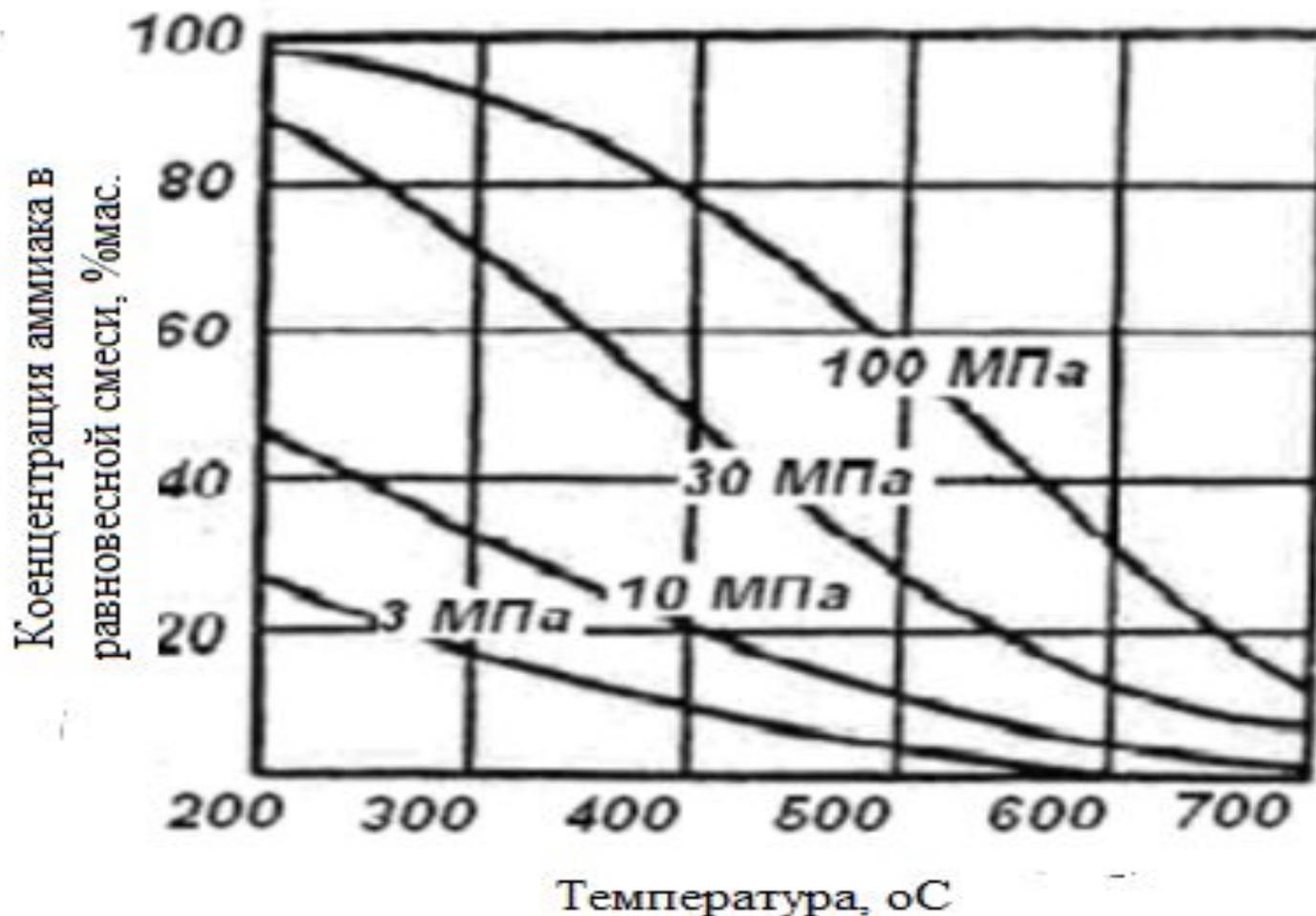
# Зависимость равновесной концентрации аммиака в газовой смеси от температуры и давления

Температура, °С	Равновесная концентрация NH <sub>3</sub> при давлении, МПа					
	0,1	1,0	10,0	30	60	100
200	8,6	50,66	81,54	89,94	95,37	98,26
300	2,18	14,73	52,04	70,96	84,21	92,55
400	0,415	3,85	25,12	47,0	65,2	79,82
500	0,124	1,21	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,049	0,49	4,52	13,77	23,1	31,43
700	0,022	0,23	2,18	7,28	12,6	15,87

Зависимость выхода аммиака от давления (объёмная скорость 30 000 ч<sup>-1</sup>;  $t = 500^{\circ}\text{C}$ ; катализатор железный)



# Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры для различных давлений



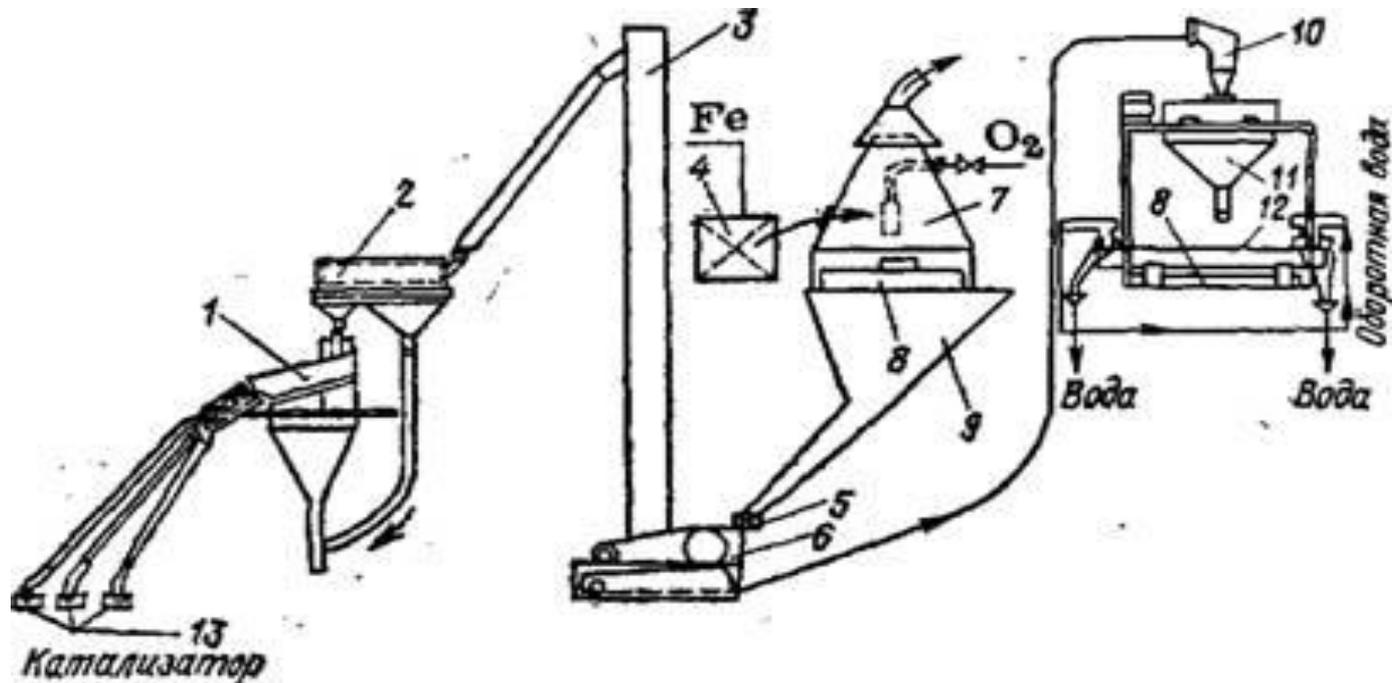
# Катализаторы синтеза

## аммиака

- В результате многолетних исследований было установлено, что каталитическими свойствами по отношению к реакции синтеза аммиака обладают марганец (Mn), железо (Fe), родий (Ro), вольфрам (W), рений (Re), осмий (Os), платина (Pt), уран (U) и др. Наиболее высокую активность проявляют железо, рений, осмий и уран.
- Таким образом из всех этих веществ наиболее дешевым и в то же время достаточно активным катализатором является пористое железо, полученное восстановлением магнетита водородом при температуре 300–400°C. В результате восстановления образуется железо кристаллической структуры, присущей  $Fe_3O_4$ , не содержащей атомов кислорода.
- В состав катализатора для сохранения его активности вводят структурообразующие промоторы, например,  $Al_2O_3$ . Оксид алюминия обволакивает кристаллы железа тонкой оксидной пленкой и препятствует их росту. В состав катализатора для облегчения десорбции аммиака с его поверхности вводят модифицирующие промоторы – оксиды калия и кальция.

# Схема производства катализатора синтеза аммиака

## СА-1



- 1 — грохот; 2 — обкаточный барабан; 3 — элеватор; 4 — индукционная печь;  
5 — ручной питатель; 6 — комбинированная дробилка; 7 — окислительный тигель; 8 — охлаждающий противень; 9 — бункер; 10 — циклон; 11 — бункер катализаторной мелочи; 12 — электродуговая печь; 13 — тара для готового катализатора

# Кинетика синтеза аммиака

## Механизм действия катализатора

Синтез аммиака состоит из нескольких стадий, включающих:

- диффузию азота и водорода из объема газовой смеси к поверхности катализатора;
- активированную адсорбцию азота поверхностью катализатора;
- адсорбция водорода на адсорбированном азоте, обуславливающая химическое взаимодействие азота и водорода с образованием нитридов железа  $Fe_x N$ ;
- взаимодействие водорода с нитридами железа с образованием промежуточных комплексов  $Fe_x NH$ ,  $Fe_x NH_2$ ,  $Fe_x NH_3$ ;
- десорбция аммиака с поверхности катализатора;
- диффузия газообразного аммиака в общий газовый объём.

- Лимитирующей стадией катализа является активирующая адсорбция азота.
- Исходя из этого, М. И. Темкин и В. М. Пыжов предложили следующее уравнение для описания кинетики синтеза:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{d\tau} = K_1 P_{\text{N}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha},$$

где  $K_1, K_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции;  $P_{\text{N}_2}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{NH}_3}$  – парциальные давления компонентов;  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий степень покрытия поверхности катализатора азотом, для железного катализатора величина  $\alpha$  составляет 0,5.

- Таким образом, в условиях, удаленных от состояния равновесия, кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dP_{\text{NH}_3}}{d\tau} = K_1 \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{P_{\text{NH}_3}}$$

- Отсюда следует, что максимальная скорость реакции синтеза в начальный момент соответствует соотношению  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{N}_2}$ , равному 1,5, что подтверждает гипотезу о лимитирующей стадии процесса.

# Зависимость константы скорости от температуры

$T, K$	700	720	750	770	800
$k \cdot 10^{-4}$	0,35	0,94	2,27	5,34	11,8

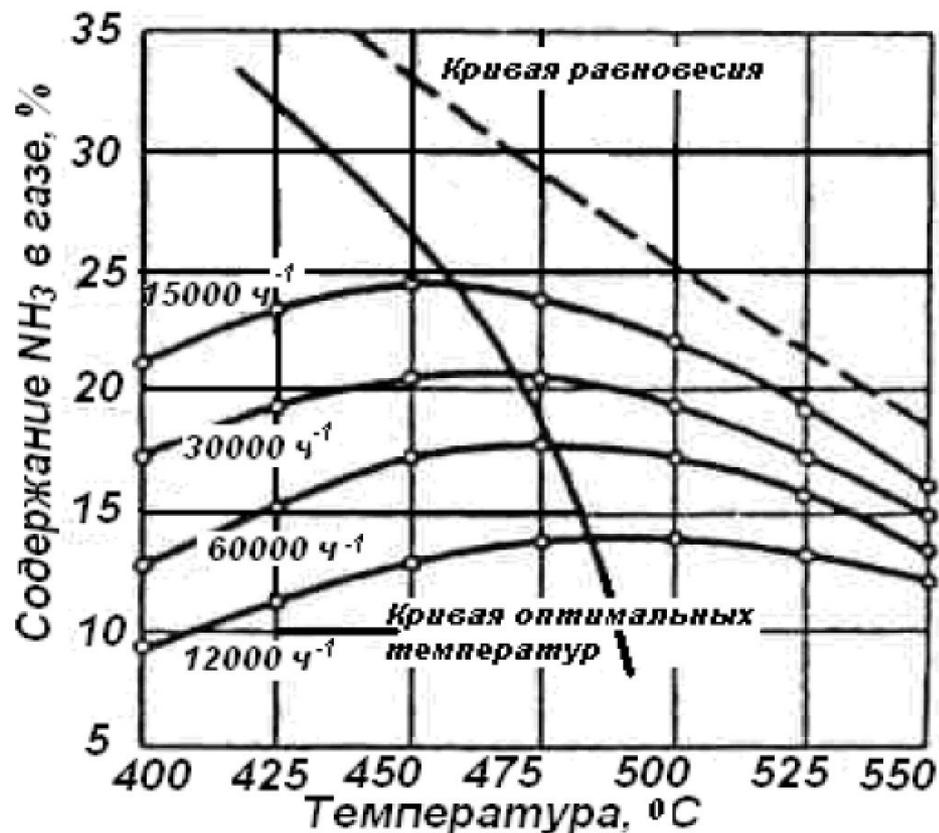
- Для расчета концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза предложено следующее уравнение:

$$\frac{K_1}{w_1 P^{0,5}} = -0,5(1+x)(1-x)^4 \ln \left[ 1 - \frac{x^2(1-x_p)^4}{x_p^2(1-x)^4} \right],$$

где  $K_1$  – константа скорости прямой реакции;  $w_1$  – объемная скорость газовой смеси на выходе из слоя катализатора;  $x$  – содержание аммиака на выходе из слоя катализатора, мол. дол.;  $x_p$  – равновесное содержание аммиака в газовой смеси, мол. дол.

# Зависимость содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях

- Из графика очевидно, что интервал оптимальных температур процесса синтеза составляет от 450 до 500 °С



# Зависимость концентрации аммиака на выходе из колонны синтеза от объемной скорости и температуры

Объёмная скорость $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$	Содержание $\text{NH}_3$ , %(об.) при различных температурах, °С		
	450	475	500
15000	19,6	21,6	23,0
30000	14,6	17,7	18,2
45000	12,7	15,2	16,5

Из этих данных очевидно, что:

- при увеличении объёмной скорости при постоянной температуре наблюдается снижение концентрации аммиака в газе;
- в интервале представленных температур (450 – 500 °С) при определённой объёмной скорости содержание аммиака в газе увеличивается.

- *Производительность катализатора* – это съём аммиака (кг) с  $1\text{ м}^3$  контактной массы в течение одного часа. Удельная производительность катализатора может быть рассчитана по формуле

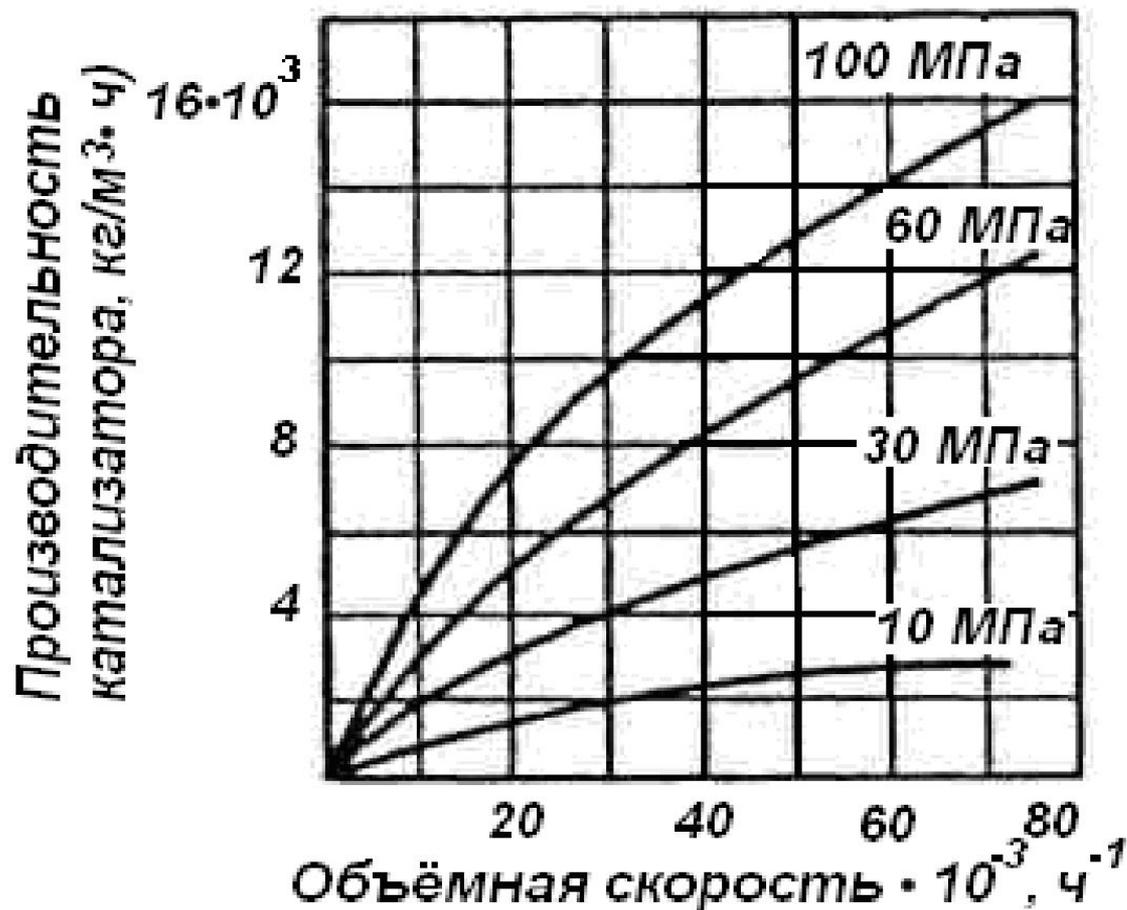
$$G = 0,771\omega a_1 \sigma,$$

где  $G$  – удельная производительность катализатора,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ;  $\omega$  – объемная скорость газовой смеси на входе в колонну синтеза,  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ;  $a_1$  – доля аммиака, образующегося в колонне синтеза;  $\sigma$  – уменьшение объема газовой смеси в результате синтеза.

$$a_1 = \frac{C_{\text{NH}_3 \text{ Вых}} - C_{\text{NH}_3 \text{ Вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ Вх}}},$$

$$\sigma = \frac{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ Вх}}}{100 + C_{\text{NH}_3 \text{ Вых}}}.$$

# Зависимость производительности катализатора от объёмной скорости при различных давлениях ( $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



- На производительность катализатора оказывает влияние общее давление в системе.
- Значение эффективного давления зависит от содержания инертных примесей в газе

$$P_{\text{эф}} = P \cdot (1-i)^2$$

где  $P$  – общее давление синтеза, МПа;  $i$  – содержание инертных примесей в газе, об. доли.

- Объём авс, которая должна быть выведена из цикла на 1 т получаемого аммиака, с учетом растворимости инертных газов в жидком аммиаке определяется по уравнению

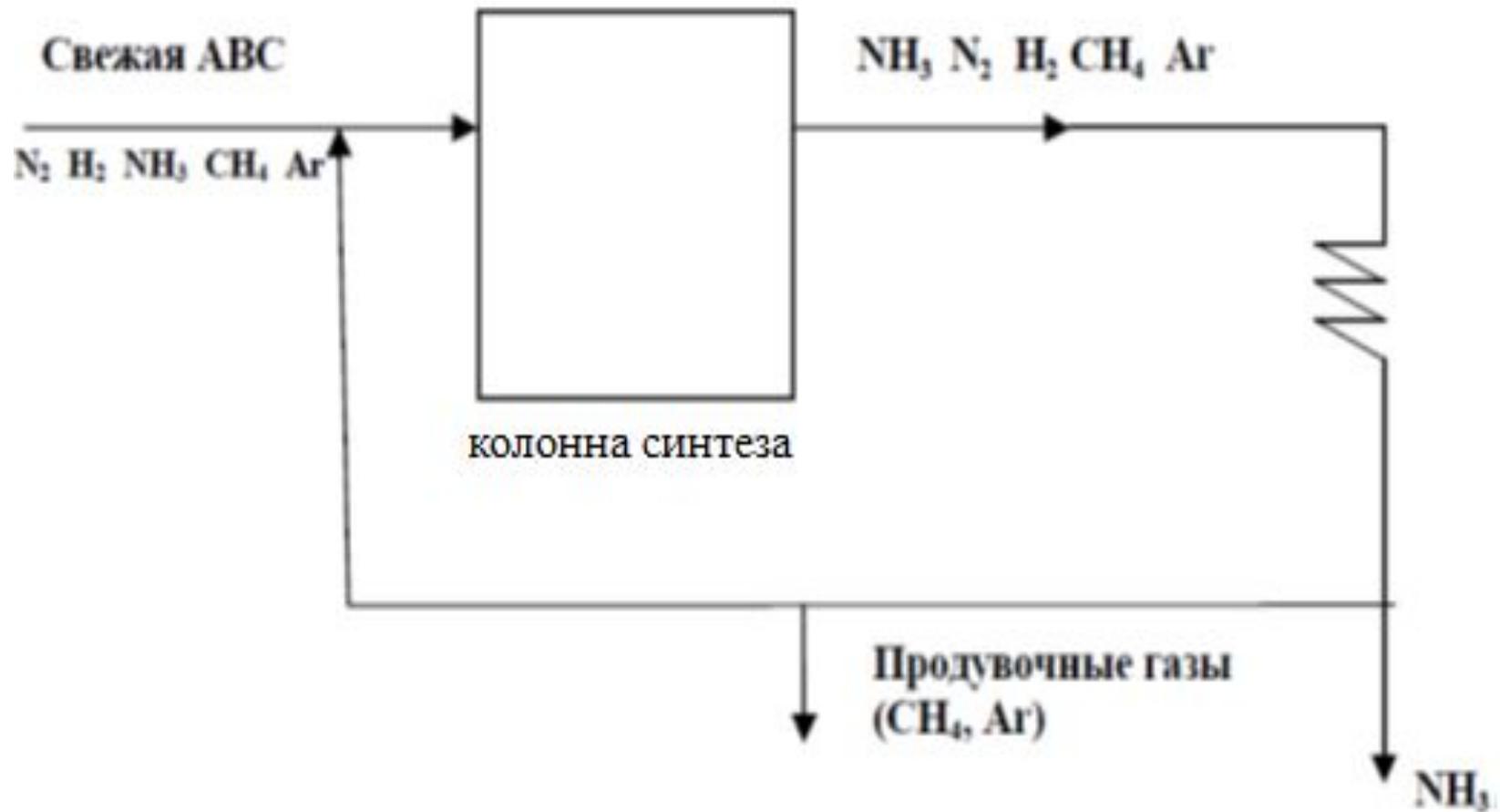
$$V_{\text{пр}} = i_{\text{св}} \cdot V_{\text{св}} - i_{\text{р}} / i_{\text{ц}}$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объём продувочных газов, м<sup>3</sup>/т;  $i_{\text{св}}$  – концентрация инертных примесей в свежей азотоводородной смеси, доли единицы;  $V_{\text{св}}$  – объём свежей авс, необходимой для производства 1 т аммиака, м<sup>3</sup>/т;  $i_{\text{р}}$  – объём инертных газов, растворенных в аммиаке, м<sup>3</sup>/т;  $i_{\text{ц}}$  – концентрация инертных примесей в циркуляционном газе, доли единицы.

# Выделение аммиака из прореагировавшей азотоводородной смеси

- Степень превращения азота и водорода в аммиак в зависимости от давления синтеза составляет 20–40%, а концентрация аммиака в газовой смеси – 15–25%. В связи с этим в промышленных условиях синтез аммиака осуществляется по циркуляционной схеме, суть которой в том, что аммиак, образовавшийся в колонне синтеза, выделяют из газовой смеси, а непрореагировавшую авс смешивают со свежим газом, сжимают в компрессоре до исходного давления и возвращают в цикл синтеза.

# Схема цикла синтеза аммиака



- Зависимость давления насыщенных паров над жидким аммиаком от температуры характеризуется следующими цифрами:

$T, K$	313	303	293	283	273	263	253
$P_{NH_3}, MPa$	1,554	1,166	0,857	0,615	0,424	0,241	0,19

- Остаточную концентрацию аммиака в газовой смеси при охлаждении можно рассчитать по уравнению

$$C_{NH_3} = \frac{P_{NH_3}}{P_{общ}} 100\%.$$

- Таким образом, при  $P_{общ}$ , равном 30 МПа, расчетная концентрация аммиака при охлаждении газовой смеси до 313 К составит 5,15%, при температуре 293 К – 2,8%, при 273 К –

- Содержание аммиака в газовой смеси после охлаждения рассчитывается по эмпирическому уравнению Парсона и Блэка:  
$$\lg C_{\text{NH}_3} = 4,1856 + \frac{5,98788}{\sqrt{P}} - \frac{1099,544}{T},$$

где  $P$  – общее давление в системе, МПа;  $T$  – температура конденсации, К.

# Зависимость концентрации аммиака в газовой смеси от температуры и давления

Давление, МПа	$C_{\text{NH}_3}$ при различной температуре, К		
	293	273	253
9,8	10,50	5,80	3,39
19,6	7,14	4,30	2,10
29,4	5,97	3,40	1,50
49,0	5,00	2,63	1,26
58,8	4,76	2,46	1,25

Допустимая концентрация аммиака в циркуляционной смеси составляет 3–4%.

# Продувочные газы

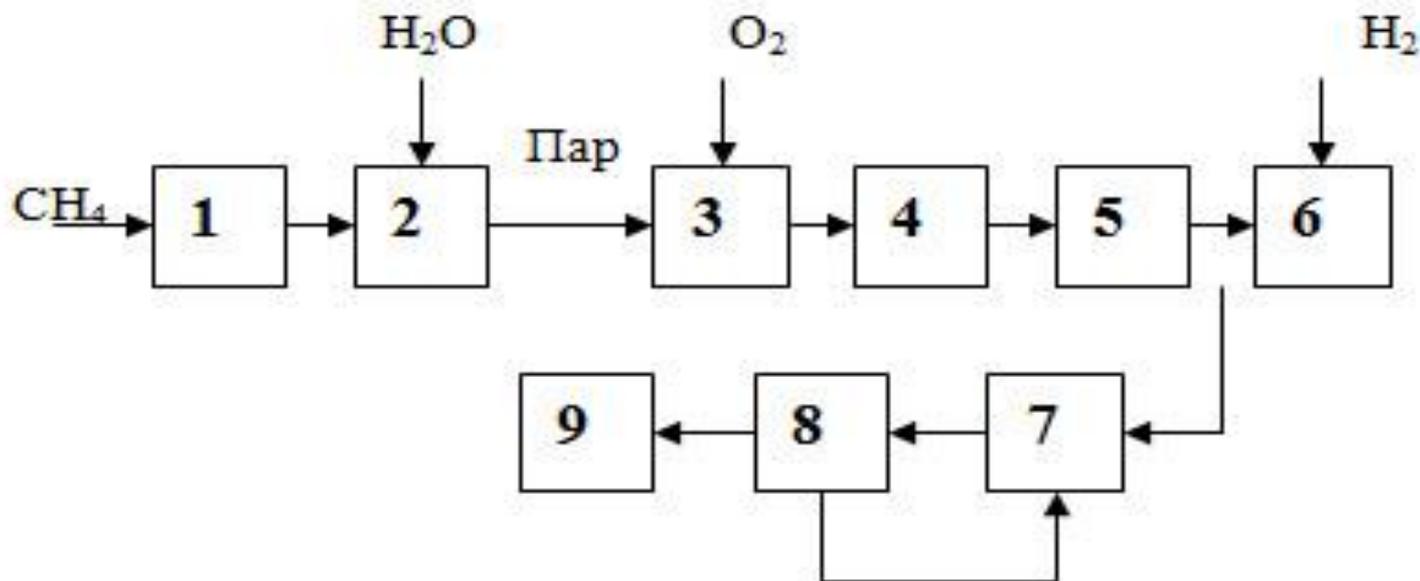
- Инерты или инертные газы синтеза аммиака – газы, которые не участвуют в реакции образования аммиака, но присутствуют в авс, это аргон и метан и небольшие количества CO и CO<sub>2</sub>. Так как реакция синтеза аммиака идёт с уменьшением объёма и процесс организован по циклической схеме, то со временем содержание инертных в газе, поступающем в колонну синтеза, увеличивается. Поэтому необходимо периодически выводить их из системы в виде продувочных газов.

# Современные технологические схемы синтеза аммиака

## Классификация систем синтеза аммиака

- Одной из наиболее распространенных и удобных классификацией систем синтеза аммиака является классификация по давлению. Беря за основу этот технологический параметр, различают:
  1. системы низкого давления (10—18 МН/м<sup>2</sup>);
  2. системы среднего давления (28—35 МН/м<sup>2</sup>);
  3. системы высокого давления (45—100 МН/м<sup>2</sup>).
- В нашей стране работают и строятся преимущественно агрегаты среднего давления, эксплуатируется также несколько агрегатов под давлением 45 МПа. Что касается производительности, то в основном это агрегаты, выпускающие 1260 т NH<sub>3</sub> /сутки.

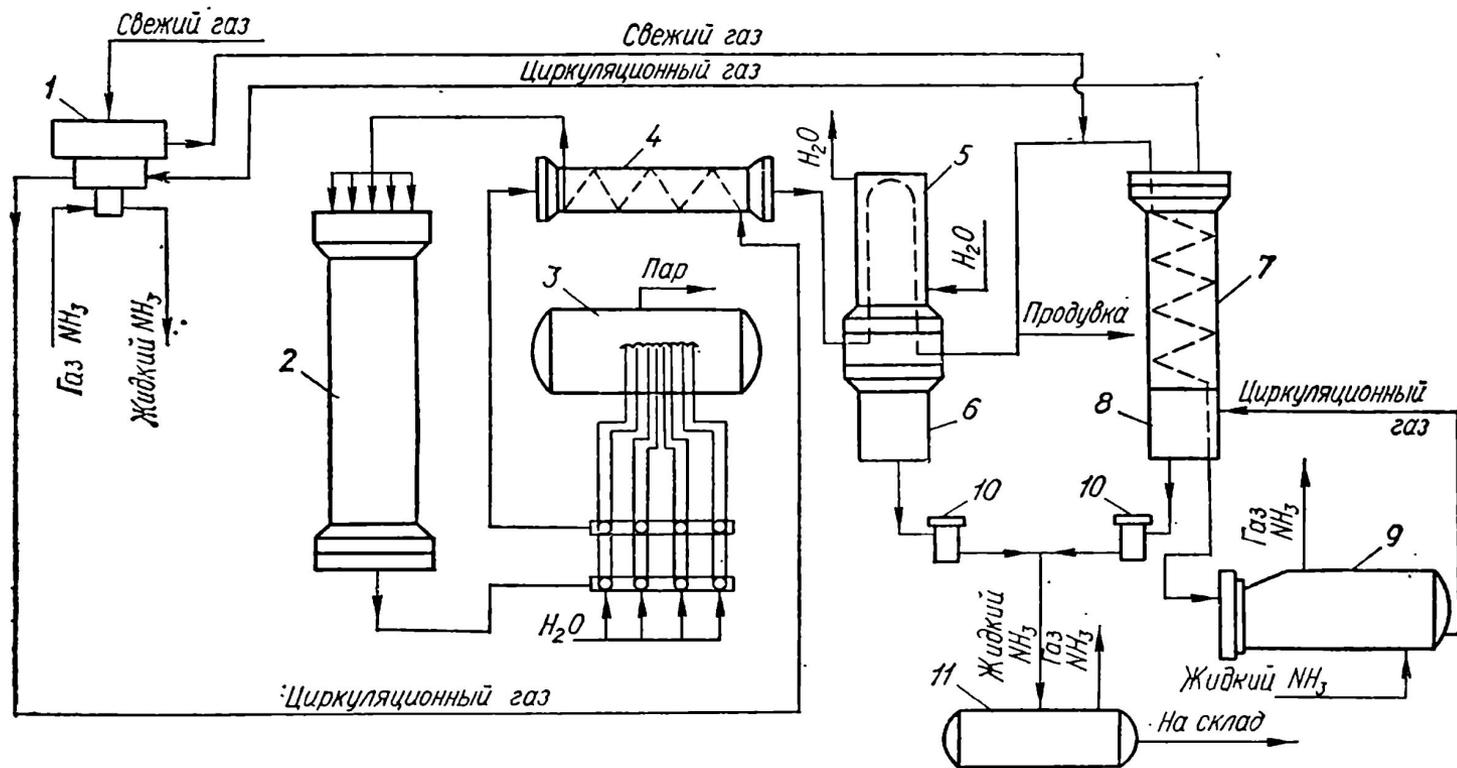
# Блок-схема синтеза аммиака



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

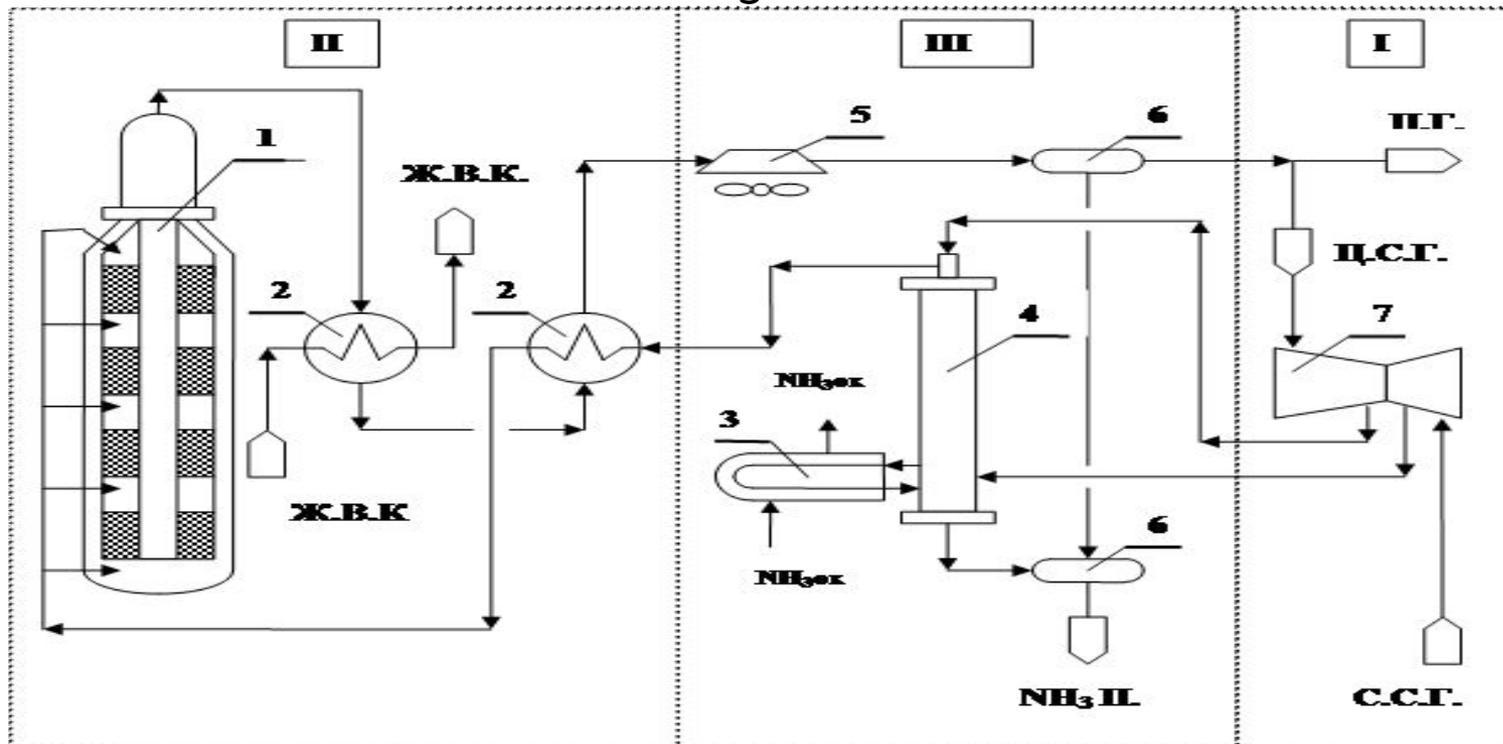
аммиака

# Установка синтеза аммиака МОЩНОСТЬЮ 600 т $\text{NH}_3$ /сутки



1 – компрессор; 2 – колонна синтеза; 3 - котел-утилизатор, 4 – горячий теплообменник; 5 – теплообменник; 6 - конденсатор-сепараторе; 7 - конденсационная колонна; 8 - сепарационная часть конденсационной колонны; 9 – аммиачный испаритель

# Агрегат синтеза аммиака мощностью 1360 т $\text{NH}_3$ /сутки



I - стадия сжатия (компримирования); II - стадия синтеза; III - стадия выделения  
продукционного аммиака.

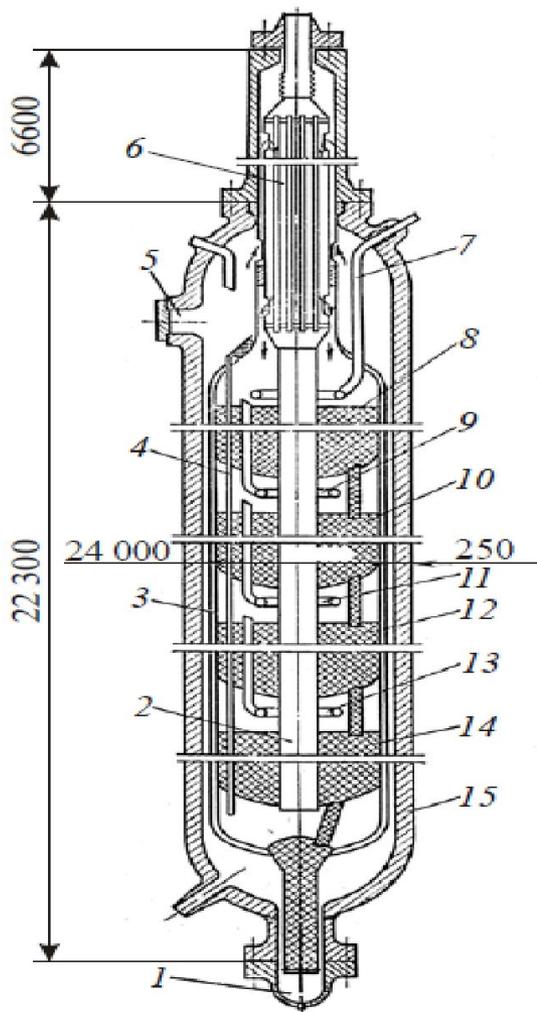
С.С.Г. - свежий синтез-газ; Ц.С.Г. - циркуляционной синтез-газ; П.Г. - продувочные  
газы;  $\text{NH}_3$  Г. - продукционный аммиак;  $\text{NH}_3$  Л. - жидкий аммиак для охлаждения.

1 - колонна синтеза; 2 - регенерационные теплообменники; 3 - аммиачный  
холодильник;

4 - конденсационная колонна; 5 - воздушный холодильник; 6 - сепаратор жидкого  
аммиака; 7 - компрессор

# Основное оборудование

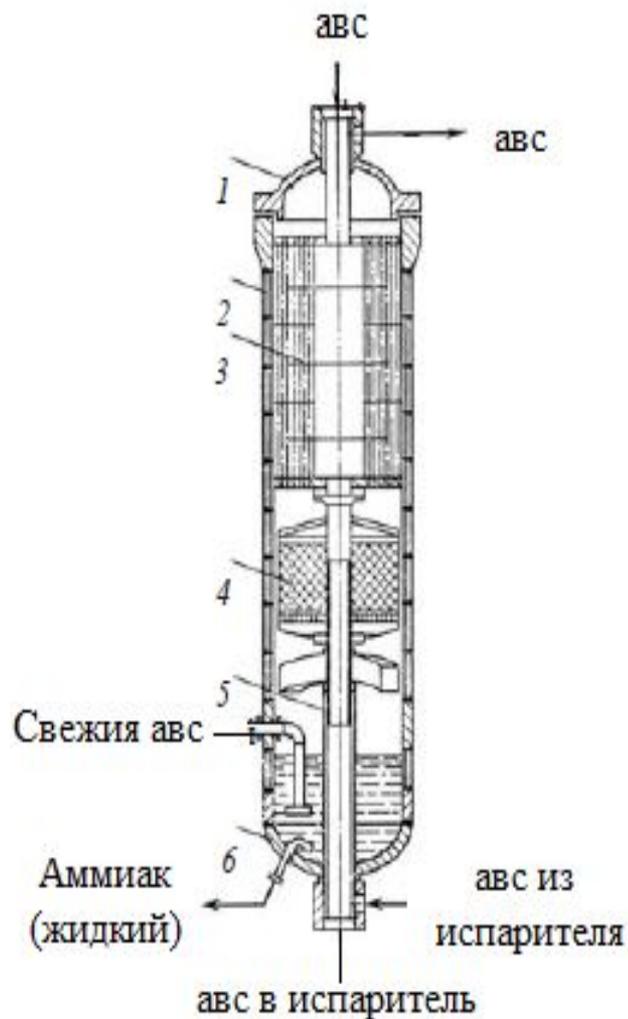
## Колонна синтеза



1 – люк для выгрузки катализатора; 2 – центральная труба; 3 – корпус катализаторной коробки; 4 – термopарный чехол; 5 – загрузочный люк; 6 – теплообменник; 7 – ввод байпасного газа на первую полку; 8 – 1 - ый катализаторный слой; 9 – ввод байпасного газа на вторую полку; 10 – 2 - ой катализаторный слой; 11 – ввод байпасного газа на третью полку; 12 – 3 - ий катализаторный слой; 13 – ввод байпасного газа на четвертую полку; 14 – 4 - ый катализаторный слой; 15 –

корпус колонны

# Конденсационная колонна



- 1 – крышка; 2 – корпус;
- 3 – теплообменник;
- 4 – кольца Рашига;
- 5 – центральная труба;
- 6 – днище

Спасибо за  
внимание!!!