

# ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## ТЕМА 6.

ПРОИЗВОДСТВО:  
АММИАКА,  
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ,  
АЗОТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

## **Определение катализа (Г.К.Боресков):**

***Феноменологически катализ можно определить как возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой состав***

# Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

- **1875 г.: Окисление  $SO_2$  в  $SO_3$**   
 $H_2SO_4$  — “хлеб” химии
- **1903-1918 г.г.: Синтез  $NH_3$ . Окисление  $NH_3$**   
 $HNO_3$  — соединения связанного азота
- **1923 г.: Синтез  $CH_3OH$**   
— органический синтез
- **1890-1928 г.г.: Процессы каталитического окисления**  
— органический синтез

# Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

- **1930-1932 г.г.: Синтез искусственного каучука**  
— развитие машиностроения
- **1930-1935 г.г.: Синтез углеводов по Фишеру-Тропшу**  
— вовлечение угля в получение моторных топлив
- **1937 г.: Каталитический крекинг**  
— углубление качества переработки нефти
- **1940-1950 г.г.: Дегидроциклизация парафинов**  
— новый источник получения ароматических соединений

# Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности

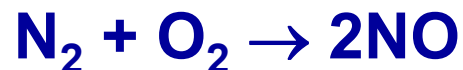
- **1950-1960 г.г.: *Процессы гидроочистки***  
— углубление переработки нефти, повышение качества моторных топлив
- **1953-1960 г.г.: *Каталитическая полимеризация олефинов***  
— широкое внедрение пластических масс
- **1958-1962 г.г.: *Гомогенные катализаторы селективного окисления***  
— продукты тонкого органического синтеза, гидрофильные пластики
- **1960-1968 г.г.: *Катализаторы гидроформилирования***  
— синтез кислородсодержащих соединений из нефти и газа
- **1980-1983 г.г.: *Катализаторы превращения метанола в углеводороды***  
— вовлечение природного газа в получение моторных топлив
- **1985 г.: *Иммобилизованные ферменты***  
— синтез биологически активных веществ

# Связывание азота

Природный источник связанного азота (< 0,1%) – чилийская селитра

## Способы получения аммиака:

а) Дуговой разряд:

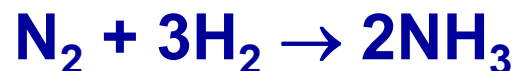


на 1 т  $\text{N}_2$  70000 кВт/час

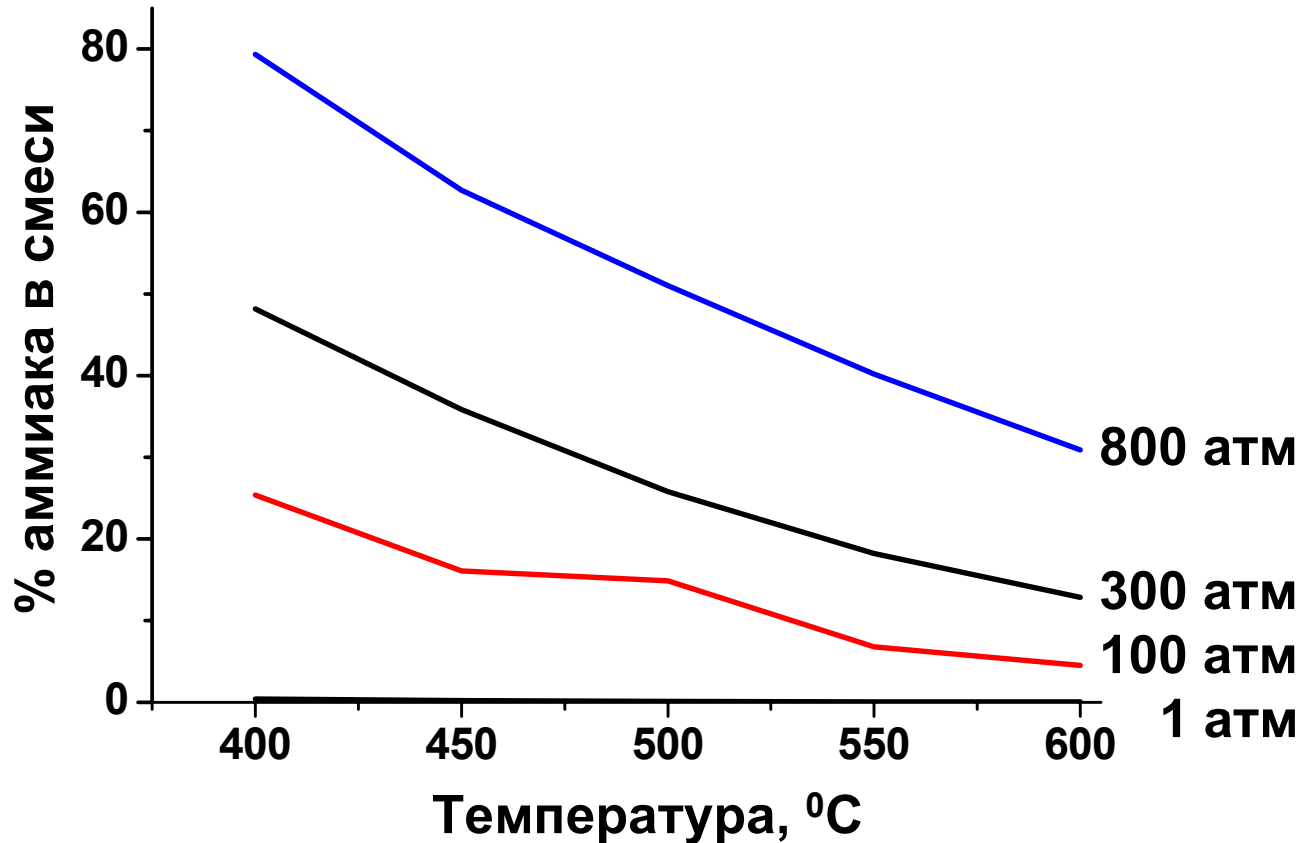
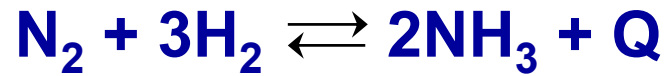
б) Карбидный способ



в) Процесс Габера-Боша

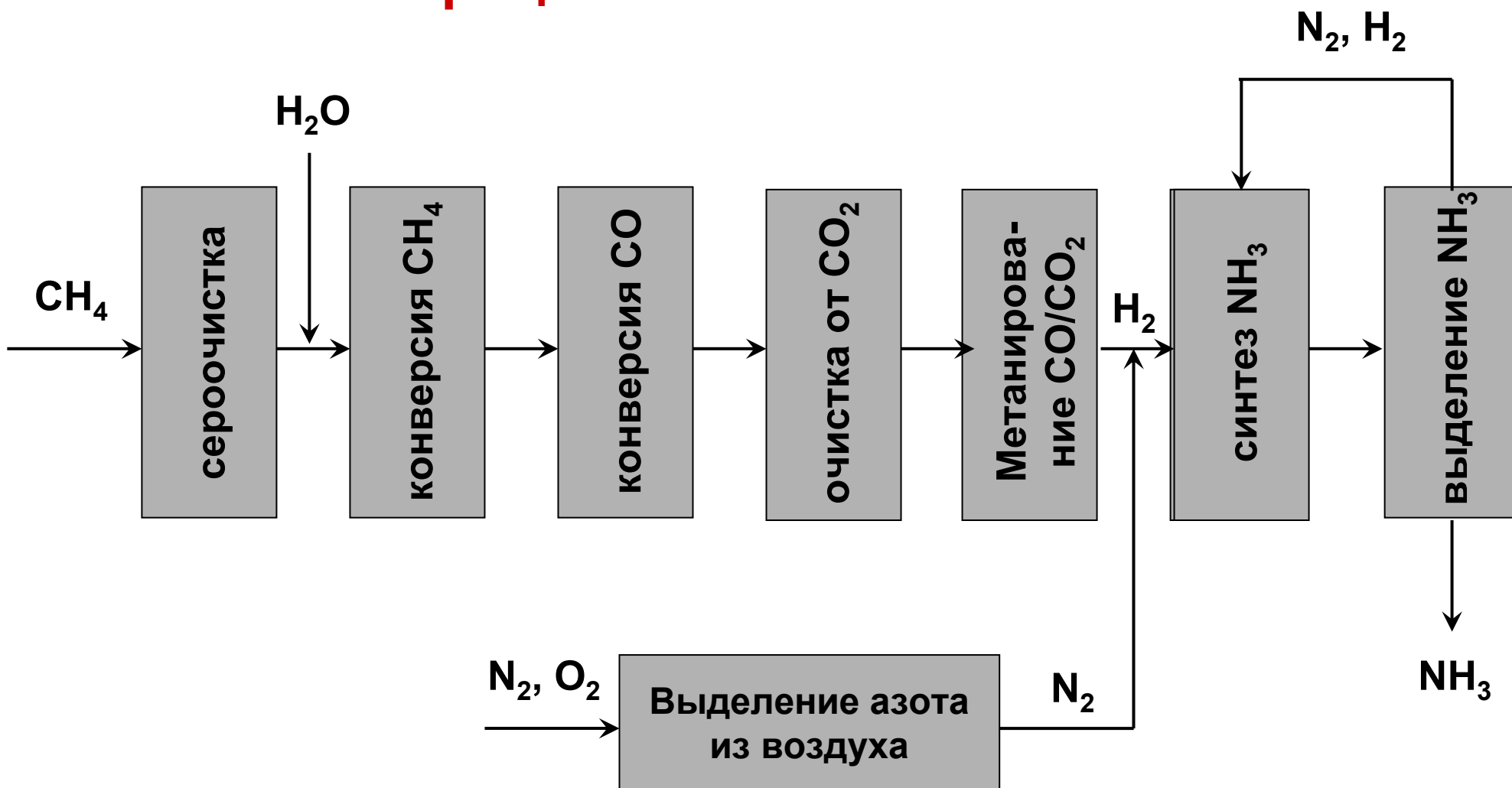


# Равновесный выход аммиака



Требования: низкие температуры, либо высокие давления  
В промышленности – 300 атм, 500°C

# Процесс синтеза аммиака





На выработку 1 тонны аммиака российские агрегаты потребляют 1115-1380 м<sup>3</sup> природного газа

Расход природного газа на производство аммиака на некоторых российских предприятиях:

Предприятие	Расход природного газа, м <sup>3</sup> на тонну NH <sub>3</sub>
ОАО «Акрон»	1,115; 1,130 (в зависимости от агрегата)
ОАО «Минеральные удобрения»	1,174
ОАО «Азот» (Березники)	1,250

# Себестоимость производства аммиака в различных странах

Страна	Цена пр. газа, \$/м <sup>3</sup>	Себестоимость пр-ва аммиака, \$/т
США	200-430	220-450
Канада	200-300	220-300
Зап. Европа	200-450	220-470
Украина	100-130	180-200
Тринидад	100	120-150
Россия	40-60	130-160
Индонезия	70-80	100-120
Аргентина	50-70	80-100
Австралия	40-60	70-90
Венесуэла	40-60	70-80
Ближний Восток	30-40	60-90

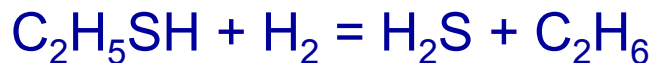
# 1. Сероочистка природного газа

**Примеси:** меркаптаны, COS, тиофен (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), сульфиды (R<sub>2</sub>S).

Допустимое содержание – 0,5 мг/м<sup>3</sup>

Фактическое содержание – 20-60 мг/м<sup>3</sup> (до 800 мг S/м<sup>3</sup>)

## I стадия – гидрирование:



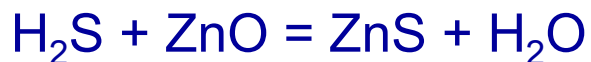
$$T = 350 - 400^\circ\text{C}$$

## Катализаторы:

алюмокобальтмолибденовый

алюмоникельмолибденовый

## II стадия – поглощение:



$$T = 380 - 410^\circ\text{C}$$

Возможна реакция:



## Параметры процесса поглощения:

- объемная скорость – 650 час<sup>-1</sup>

- время защитного действия при  
содержании серы, мг/м<sup>3</sup>

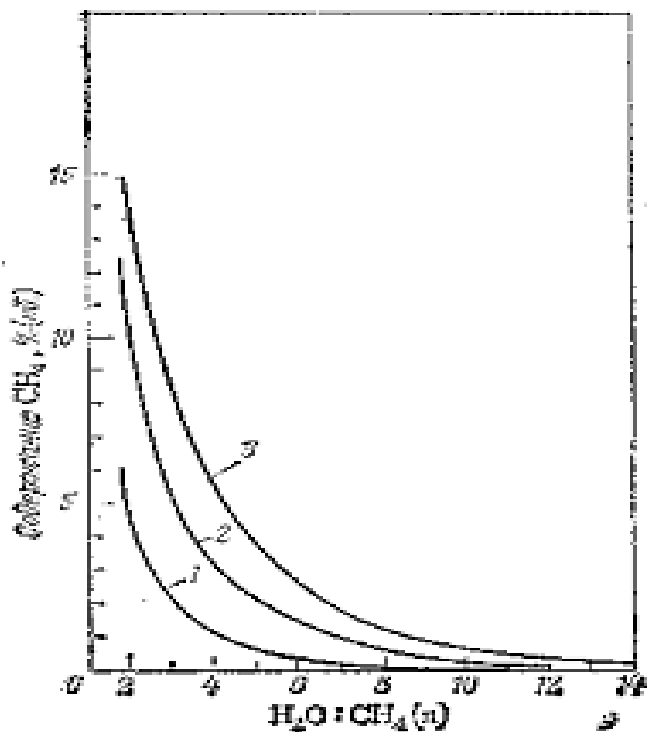
до 40 – 24 месяца

до 200 – 18 месяцев

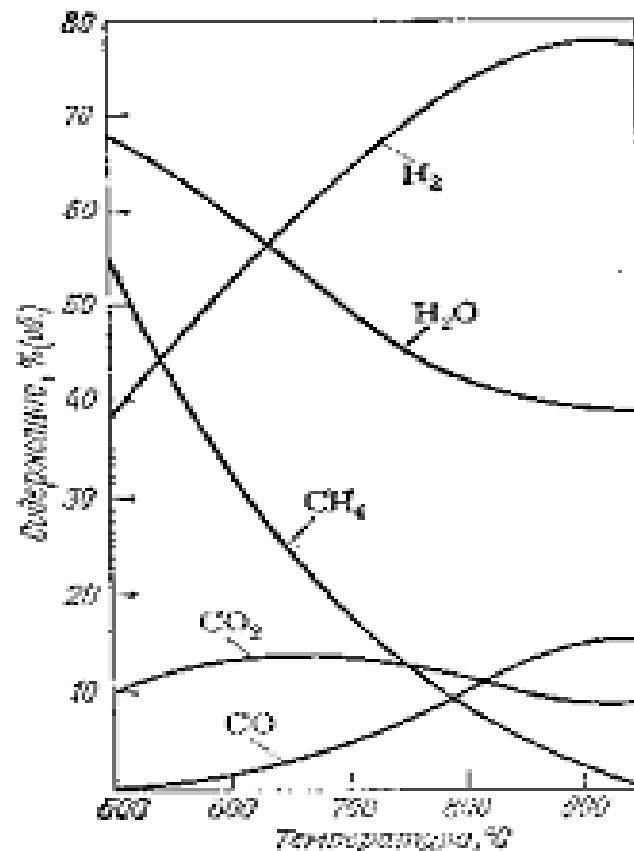
## 2. Паровоздушная конверсия природного газа



Отношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  на входе 4:1

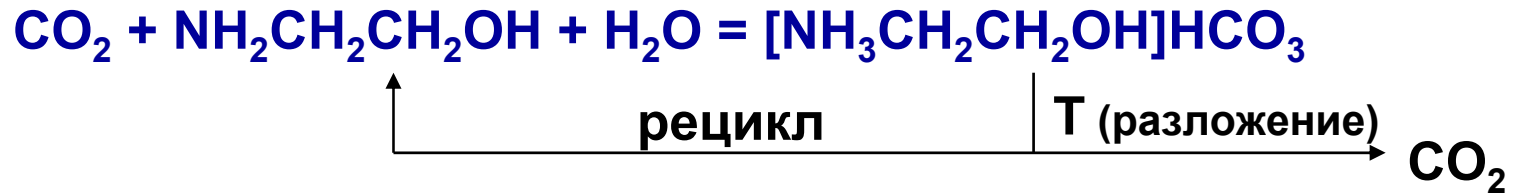


Зависимость концентрации остаточного метана при каталитической конверсии метана водяным паром от отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$



Зависимость состава конвертированного газа при каталитической конверсии метана водяным паром от температуры

## 4. Очистка от CO<sub>2</sub>



## 5. Метанирование оксидов углерода



Состав газов на входе: 0,3 – 0,7 % CO

0,02 – 0,1 % CO<sub>2</sub>

После метанирования: CO < 20 ppm (2×10<sup>-4</sup>%)

CO<sub>2</sub> < 5 ppm (5×10<sup>-5</sup>%)

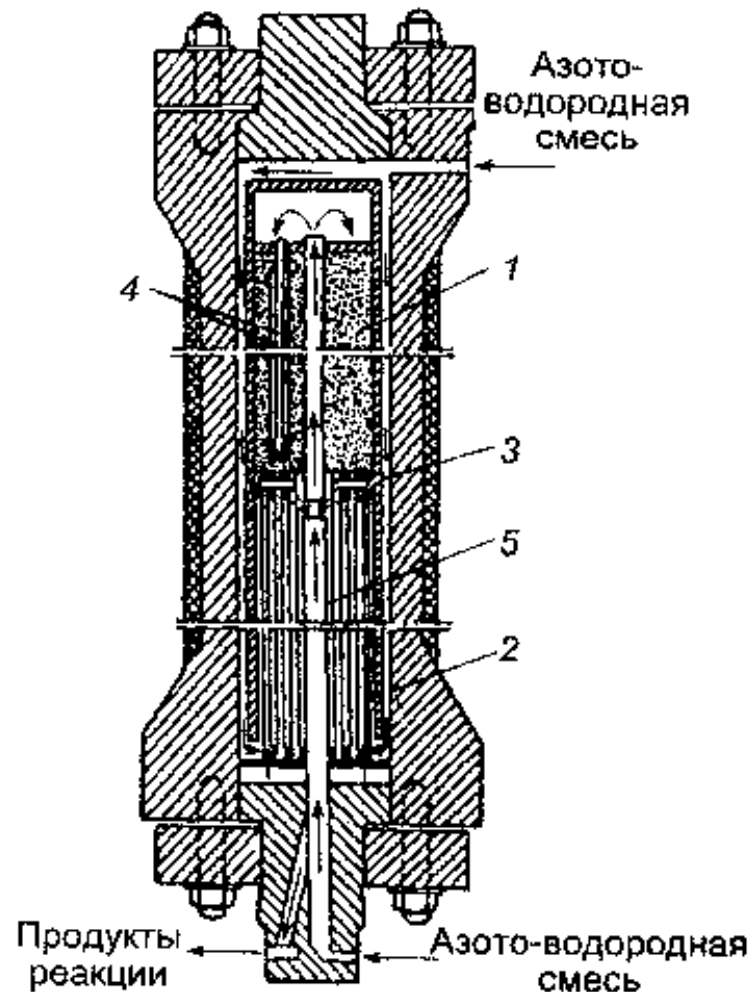
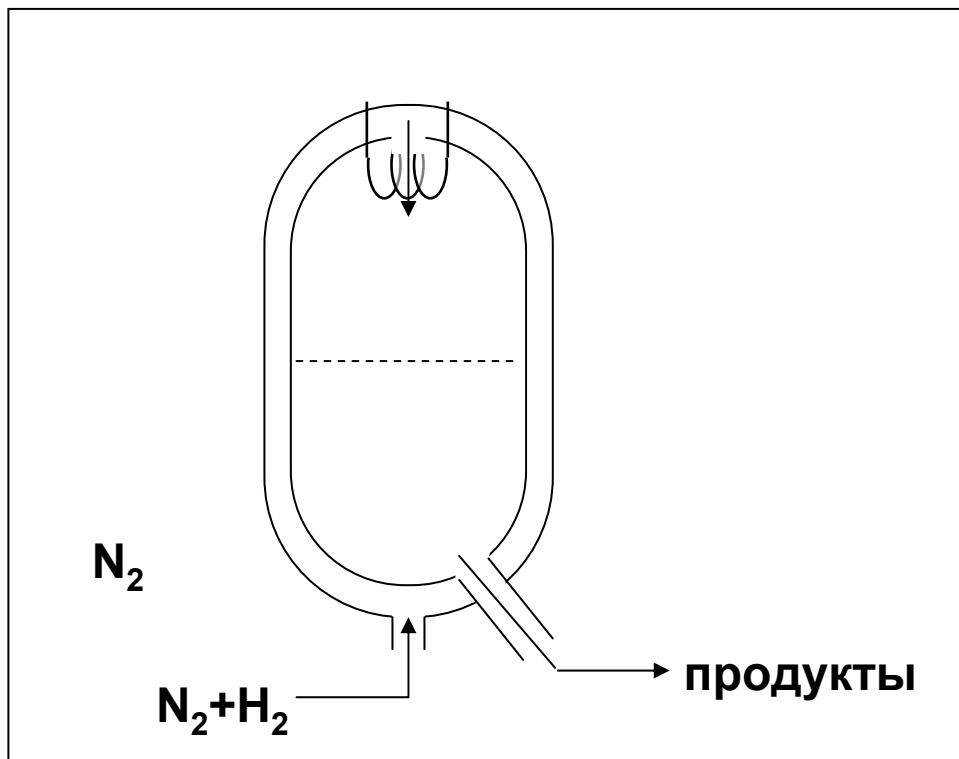
## 6. Синтез аммиака



Катализатор –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ )  
после восстановления

1 кг стали – 1 кг  $\text{NH}_3$

Решение Боша (Нобелевская премия)



### 3. Конверсия CO



#### I стадия:

12% CO → 2,5-4% CO

320 – 380°C → 400 – 450°C

#### Катализаторы:

Fe-Cr-O

#### II стадия:

2,5-4% CO → 0,2-0,5% CO

210 – 250°C → 400 – 450°C

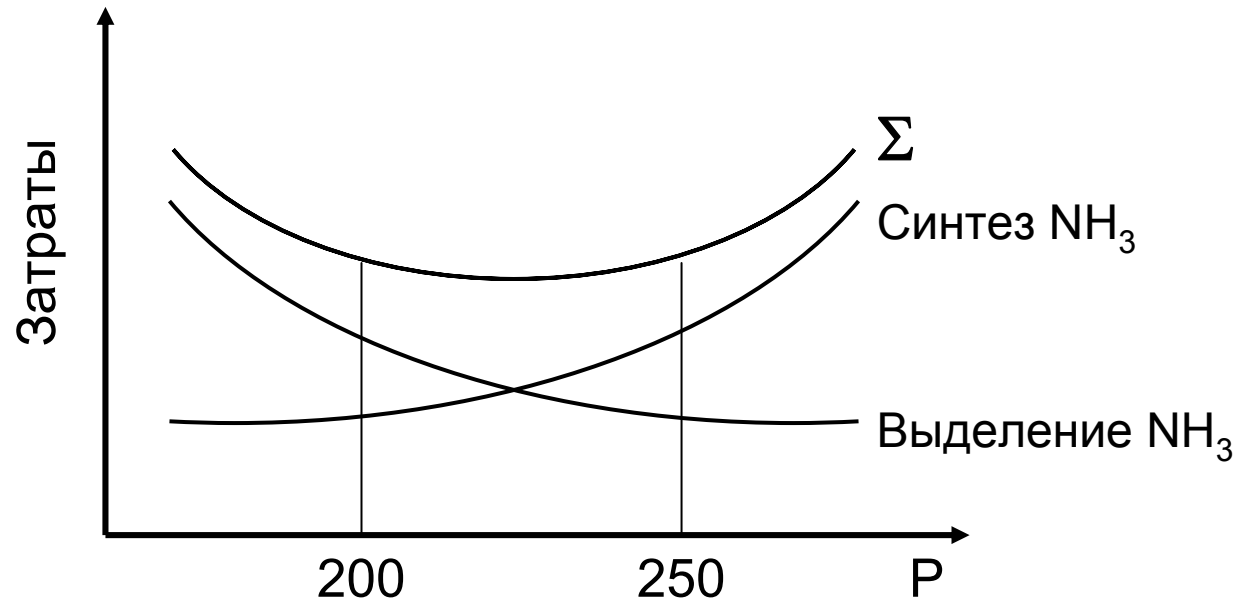
Cu-Zn-O

## 7. Выделение аммиака

**Охлаждение:**

при 300 атм – достаточно  $10^{\circ}\text{C}$

при 50 атм –  $-10^{\circ}\text{C}$





# Кинетика синтеза аммиака

Уравнение Темкина-Пыжовой

$$W = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{0,5} - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{0,5}$$

$$T_{opt} = \frac{T_{равн}}{1 + \frac{RT_{равн}}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}}$$

# Схема производства аммиака

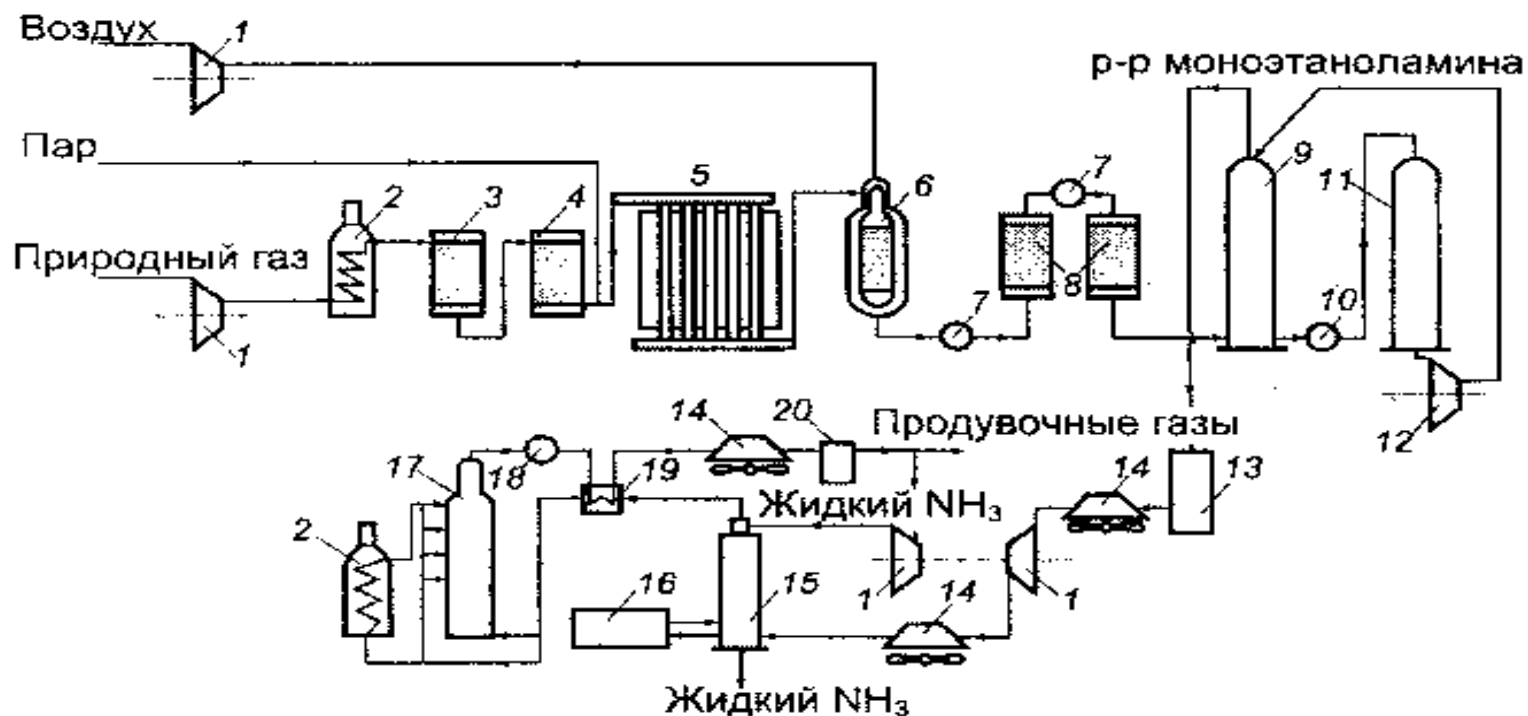
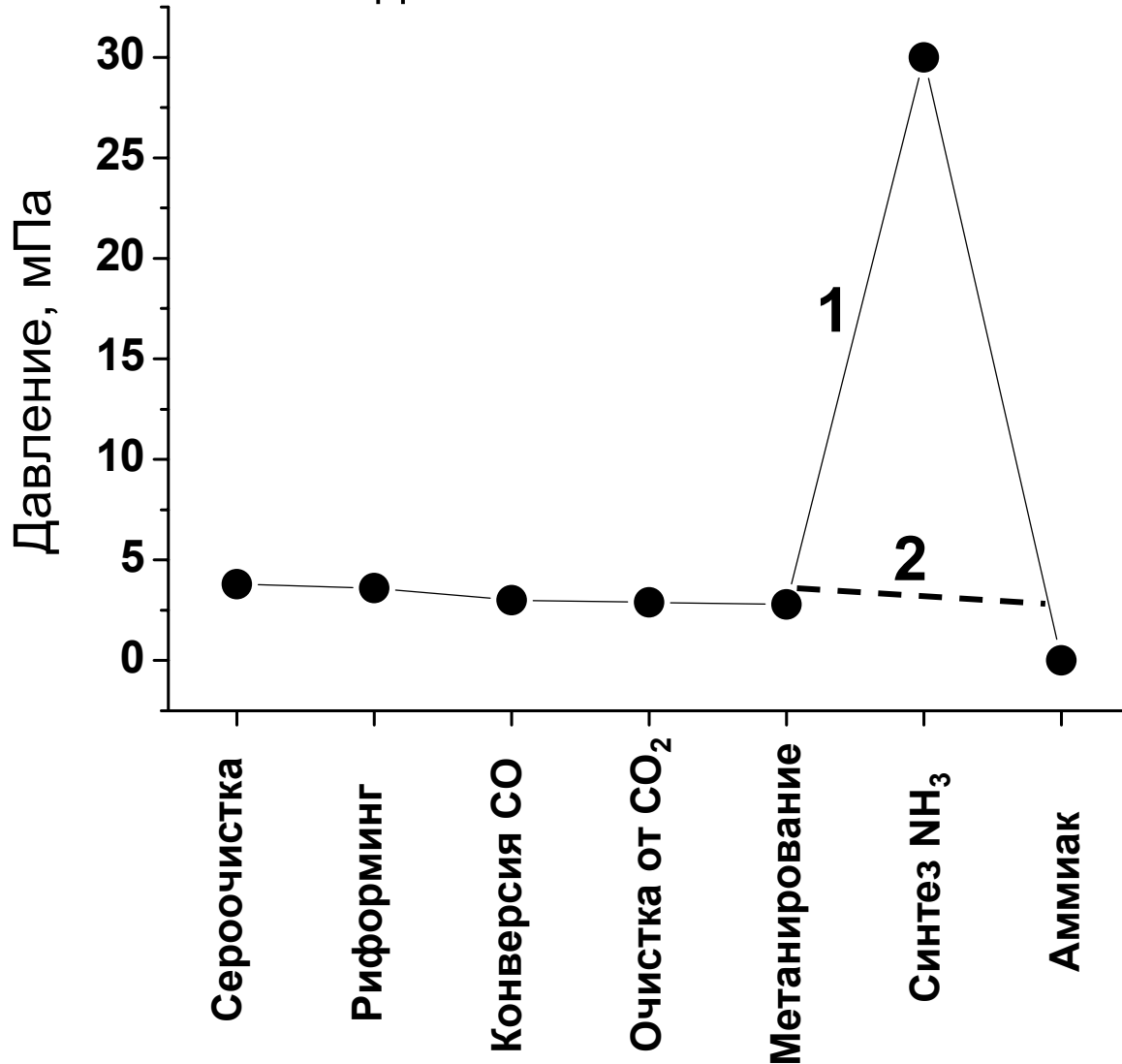


Рис. 9.37. Схема производства аммиака мощностью 1360 т/сутки:  
1 – компрессор; 2 – подогреватели; 3 – аппарат для гидрирования сероорганических соединений; 4 – адсорбер  $H_2S$ ; 5 – трубчатая печь (первичный риформинг); 6 – шахтный конвертор (вторичный риформинг); 7 – паровые котлы; 8 – конверторы  $CO$ ; 9 – абсорбер  $CO_2$ ; 10 – кипятильник; 11 – регенератор раствора моноэтаноламина; 12 – насос; 13 – аппарат для гидрирования  $CO$  и  $CO_2$ ; 14 – воздушные холодильники; 15 – конденсационная колонна; 16 – испаритель жидкого  $NH_3$ ; 17 – колонна синтеза  $NH_3$ ; 18 – водоподогреватель; 19 – теплообменник; 20 – сепаратор

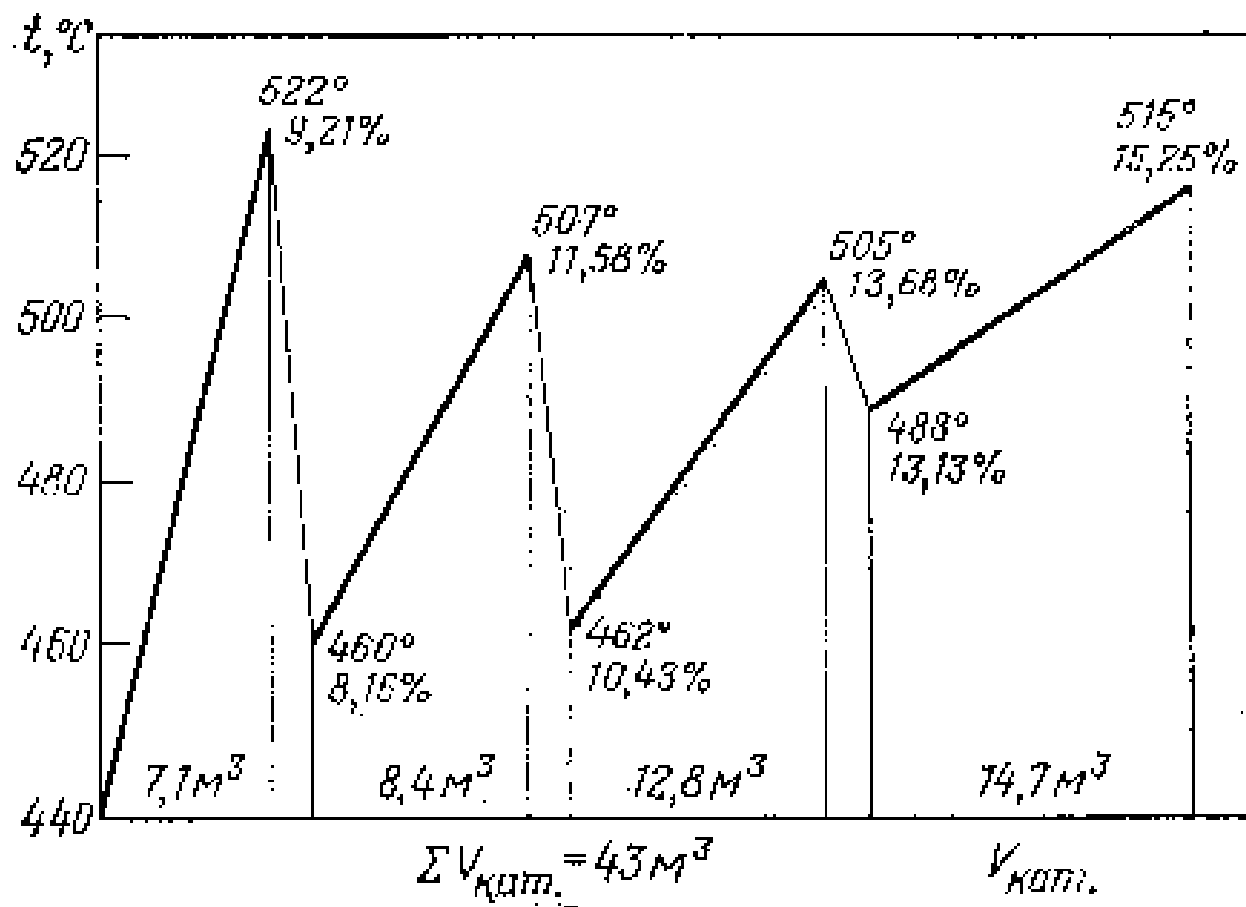
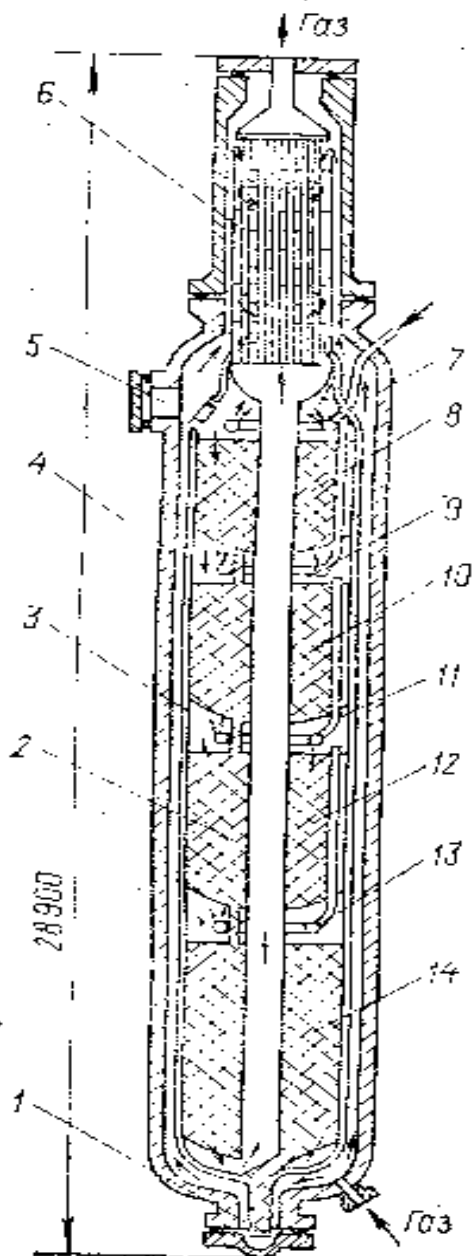
# Процесс синтеза аммиака

Профиль давлений по стадиям синтеза аммиака



1 – существующий процесс  
2 – разрабатываемый процесс

# Четырехполочный реактор синтеза аммиака



Температурный режим четырехполочной колонны синтеза аммиака







# Российские предприятия – производители аммиака

ОАО “Тольяттиазот” (аммиак, карбамид)

ОАО "Новомосковская АК "Азот" (аммиак, карбамид)

ОАО "Невинномысский Азот” (аммиак, карбамид)

ОАО Череповецкий "Азот" (аммиак)

ЗАО "Агро-Череповец ” (карбамид)

ОАО "Минеральные удобрения", г. Пермь (аммиак, карбамид)

ОАО "Азот", г. Березники (аммиак, карбамид)

Кемеровское ОАО "Азот" (аммиак, карбамид)

Холдинг “Акрон” (аммиак, карбамид)

АО “Куйбышевазот" (аммиак, карбамид)

ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" (аммиак, карбамид)

ОАО "Минудобрения", г. Россошь (аммиак)

ОАО "Кирово-Чепецкий химический комбинат" (аммиак)

ОАО "Щекиноазот" (аммиак)

ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (аммиак)

# Получение азотной кислоты

- а) **Взаимодействие чилийской селитры с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при нагревании + конденсация паров;**
- б) **Окисление  $\text{N}_2$  в вольтовой дуге + поглощение водой**

## в) Окисление аммиака



Без катализатора (2)

Катализатор – Pt (палладий + родий)

Диаметр нити – 0,09 мм

Давление ~ 1 атм

# Получение азотной кислоты



С ростом температуры увеличивается NO => давление 8-10 атм

Несоответствие давлений между (1) и (4,5) приводит к трем схемам:

а) низкого давления (Россия)	1 атм		8-10 атм
	(3 сетки)		
б) высокого давления (США, РФ)	7-10		8-10
	(12 сеток)		
в) среднего давления (Европа)	4-5		8-10
	(7 сеток)		

## Концентрированная азотная кислота

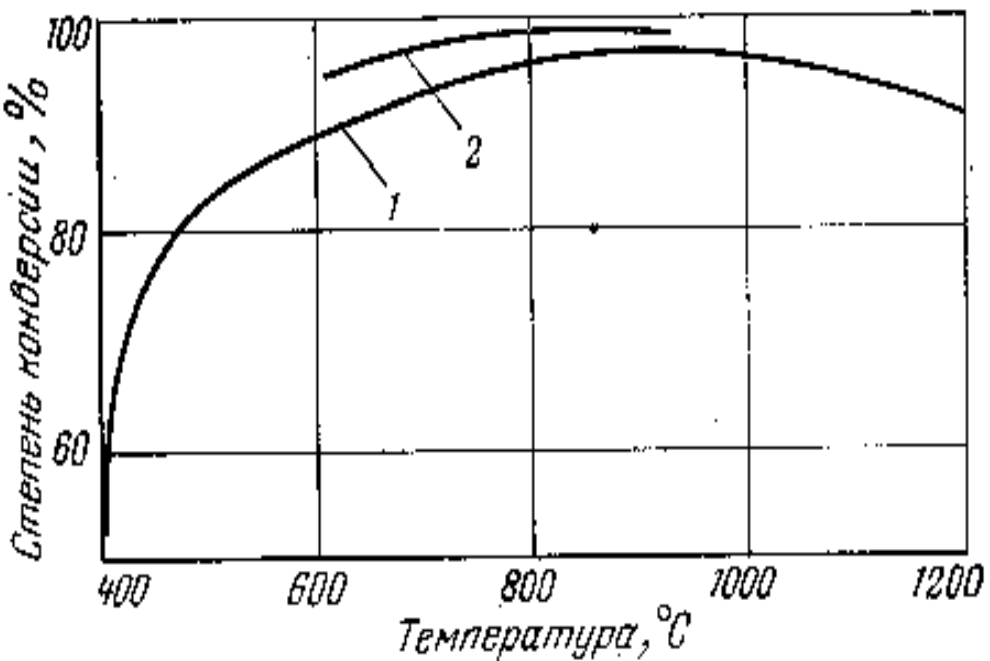
Исходная концентрация  $\text{HNO}_3$  – 55-68%

Расход: энергия ~ 1 Гкал/1 тн  $\text{HNO}_3$

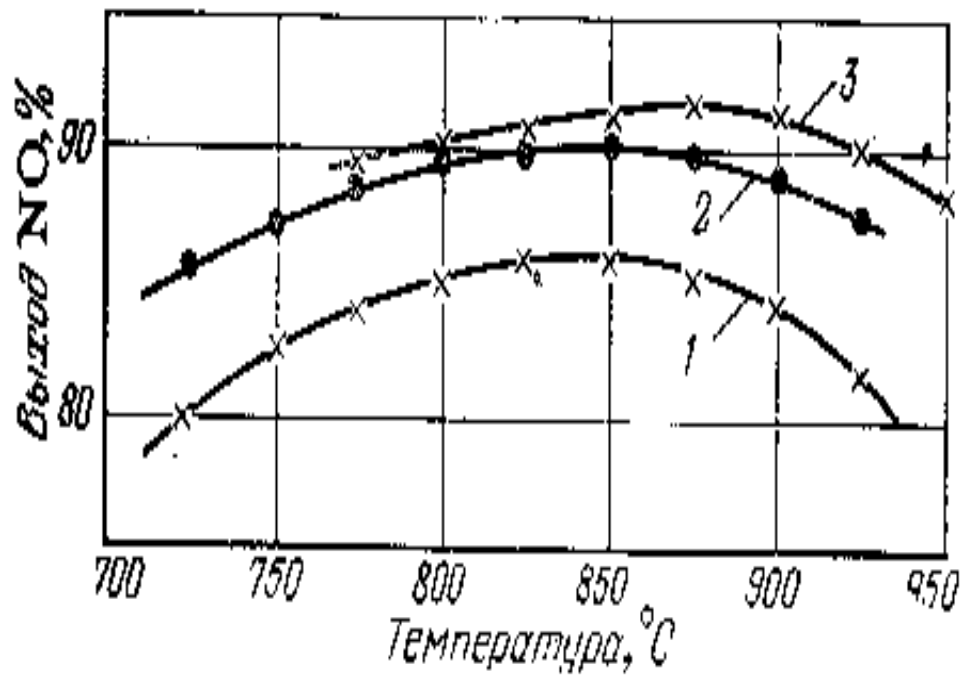
$\text{H}_2\text{SO}_4$  ~ 4 тн/1 тн  $\text{HNO}_3$



# Термодинамика процесса окисления аммиака



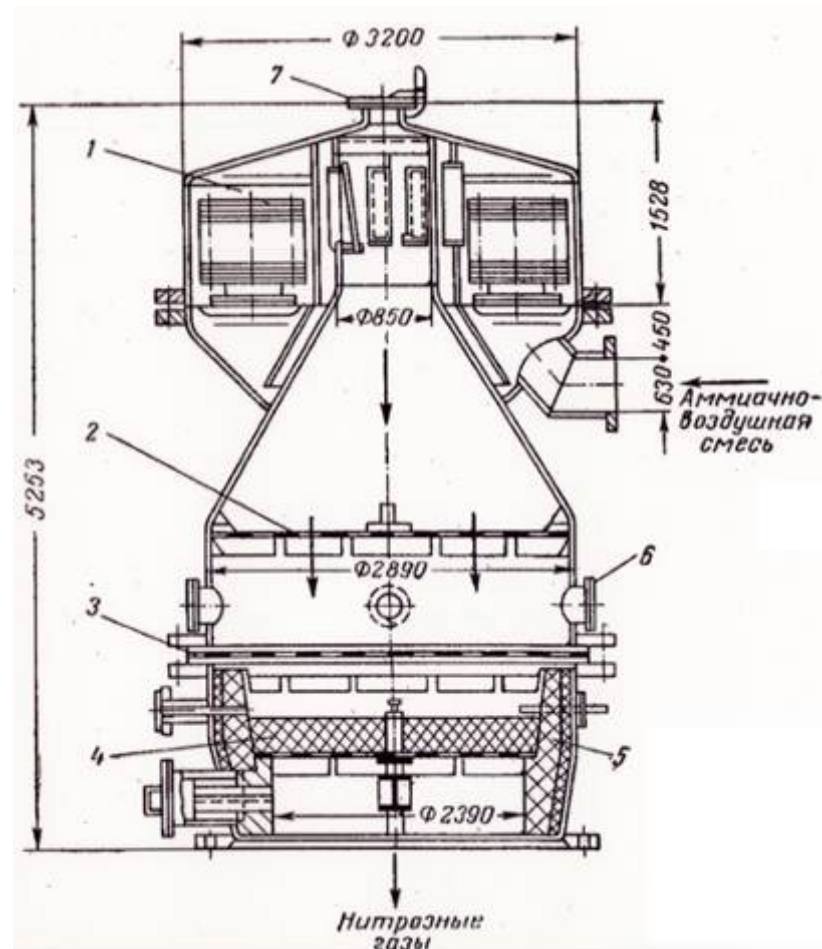
Зависимость выхода оксида азота(II) от температуры:  
(1) – одна сетка из платины  
(2) – три сетки из сплава Pt/Rh



Зависимость выхода оксида азота(II) от температуры при различном давлении:  
(1) – P = 0.98 Мпа, 10 сеток;  
(2) – P = 0.98 Мпа, 20 сеток;  
(3) – P = 1.96 Мпа, 20 сеток.

# Показатели процесса окисления аммиака на Pt сетках

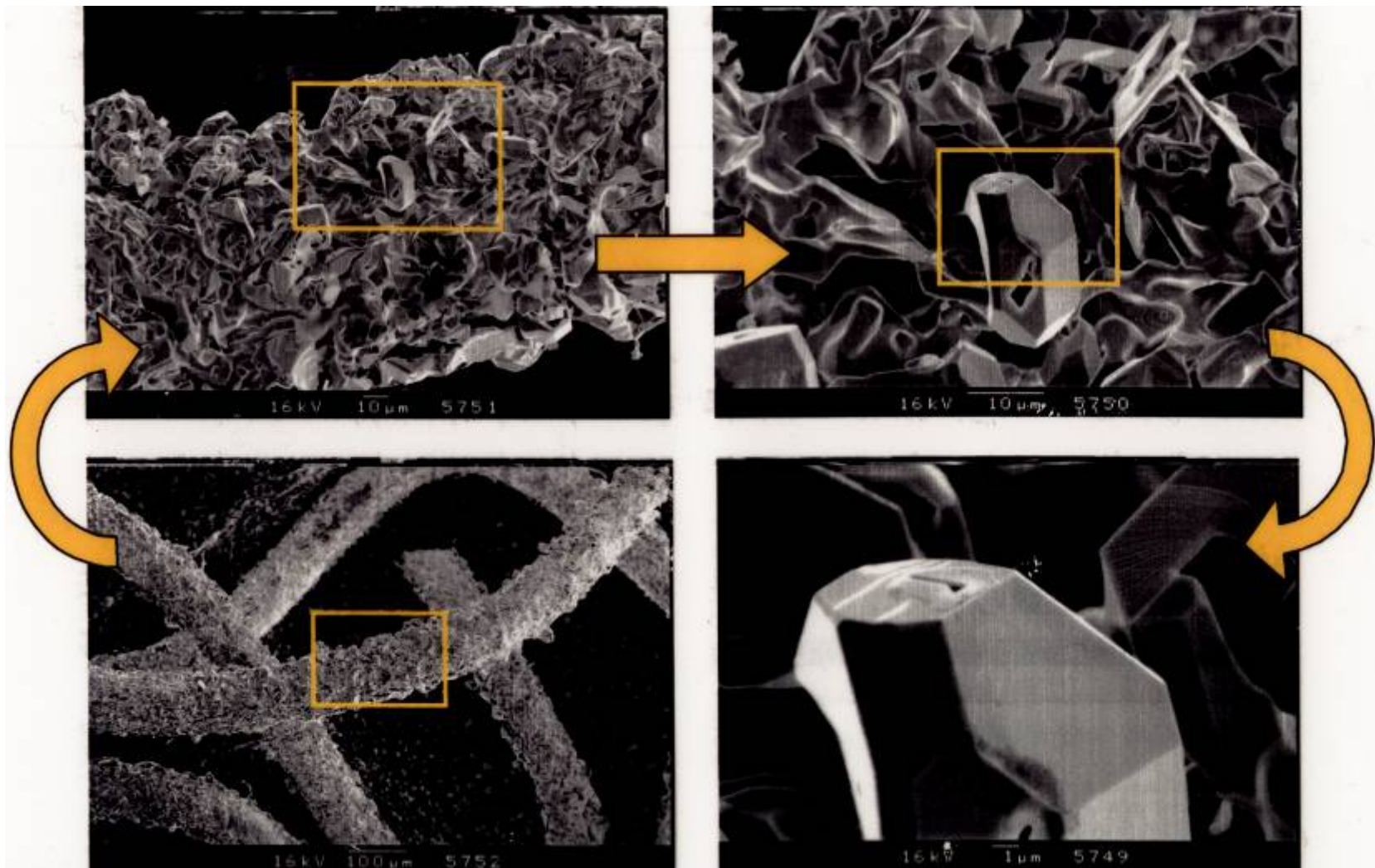
- Отношение  $O_2 : NH_3$  – 1,65 - 1,8 (область взрываемости – 12-14% - 26-28%)
- Концентрация  $NH_3$  на входе – 11-12%
- Потери платины – 0,15-0,16 г/тн  $HNO_3$
- Давление – 7,3 атм
- Температура – 890-900 °С
- Срок эксплуатации сеток – 3-6 месяцев



## Комбинированный контактный аппарат для окисления аммиака:

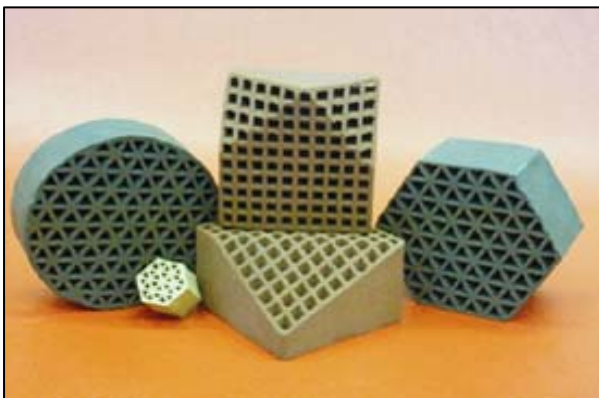
1 – пакеты картонного фильтра; 2 – распределительная решетка; 3 – платиноидный катализатор; 4 – металлические кольца Рашига; 5 – футеровка; 6 – смотровое окно; 7 – предохранительный клапан.

# Проблема уноса платины

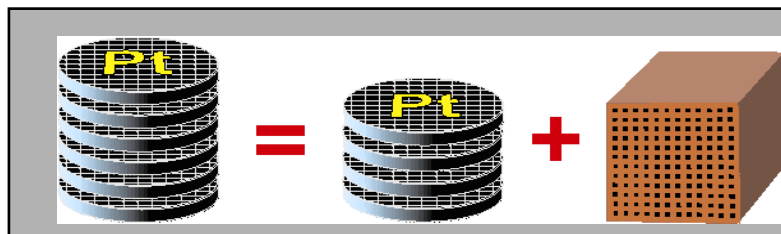
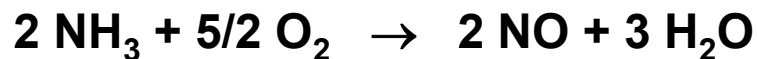


15-ая ( по ходу) Pt сетка (из 18) после 2885 часов работы (степень изношенности – 20,8%)

# Неплатиновые катализаторы сотовой структуры в производстве азотной кислоты



**Цель:** двухстадийный процесс окисления аммиака



## Преимущества:

- уменьшение загрузки драгметаллов на 30–40 %
- сокращение безвозвратных потерь платины на 25 %
- низкое гидравлическое сопротивление
- увеличение срока службы платиновых сеток без снижения степени конверсии аммиака

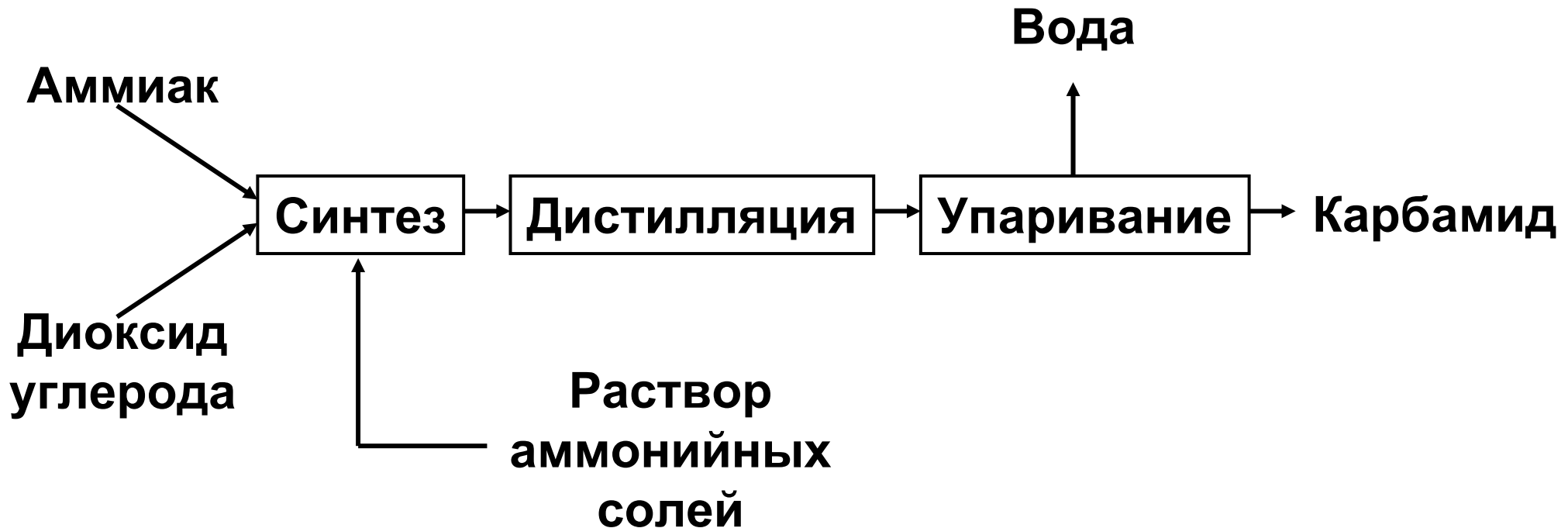
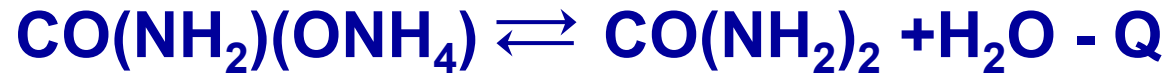
С помощью катализатора в России ежегодно производится более 2 млн.т. азотной кислоты

Ежегодная экономия платины — более 200 кг в год

Катализатор производится на опытном производстве ИК

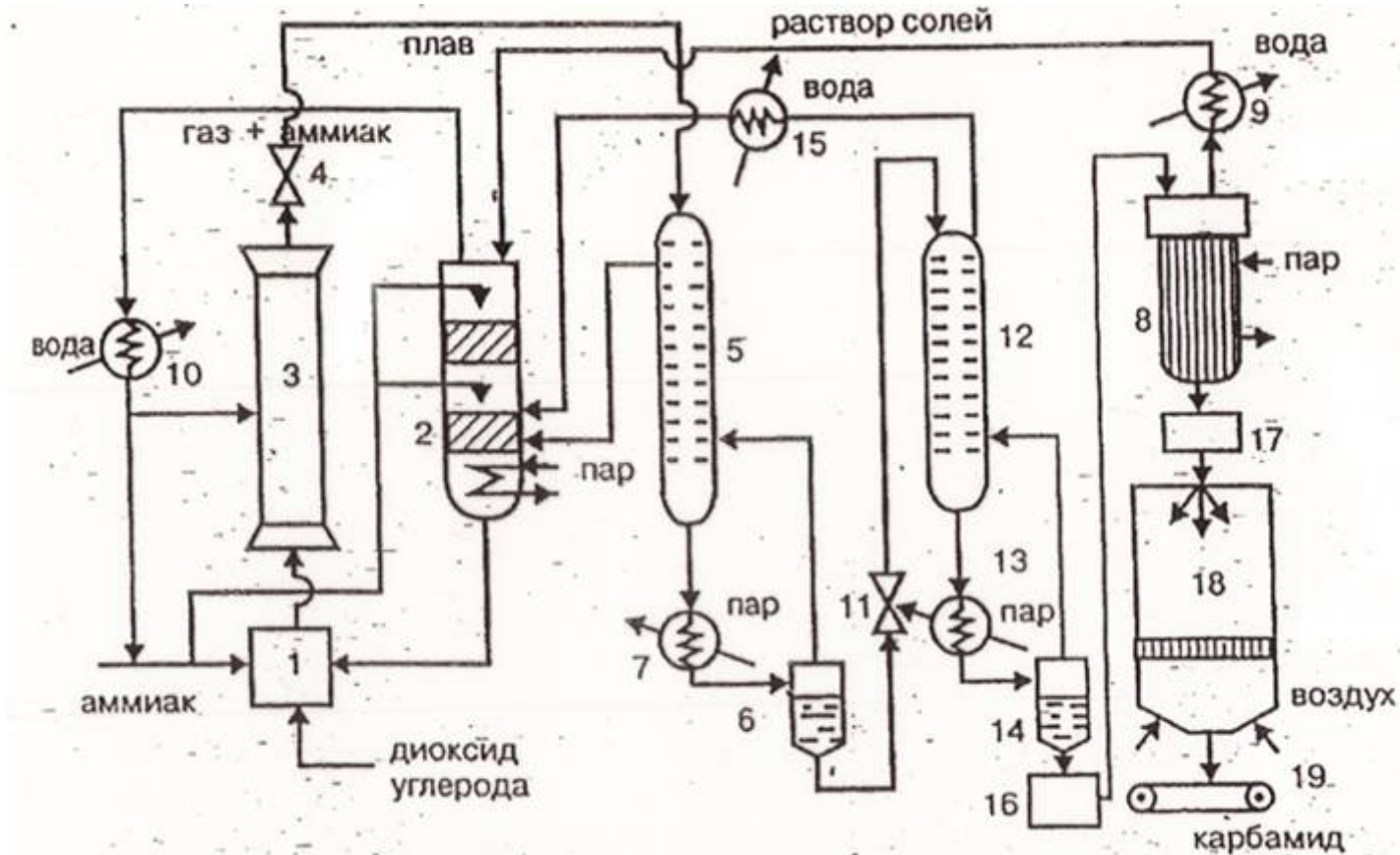


## Получение карбамида (44-45%)



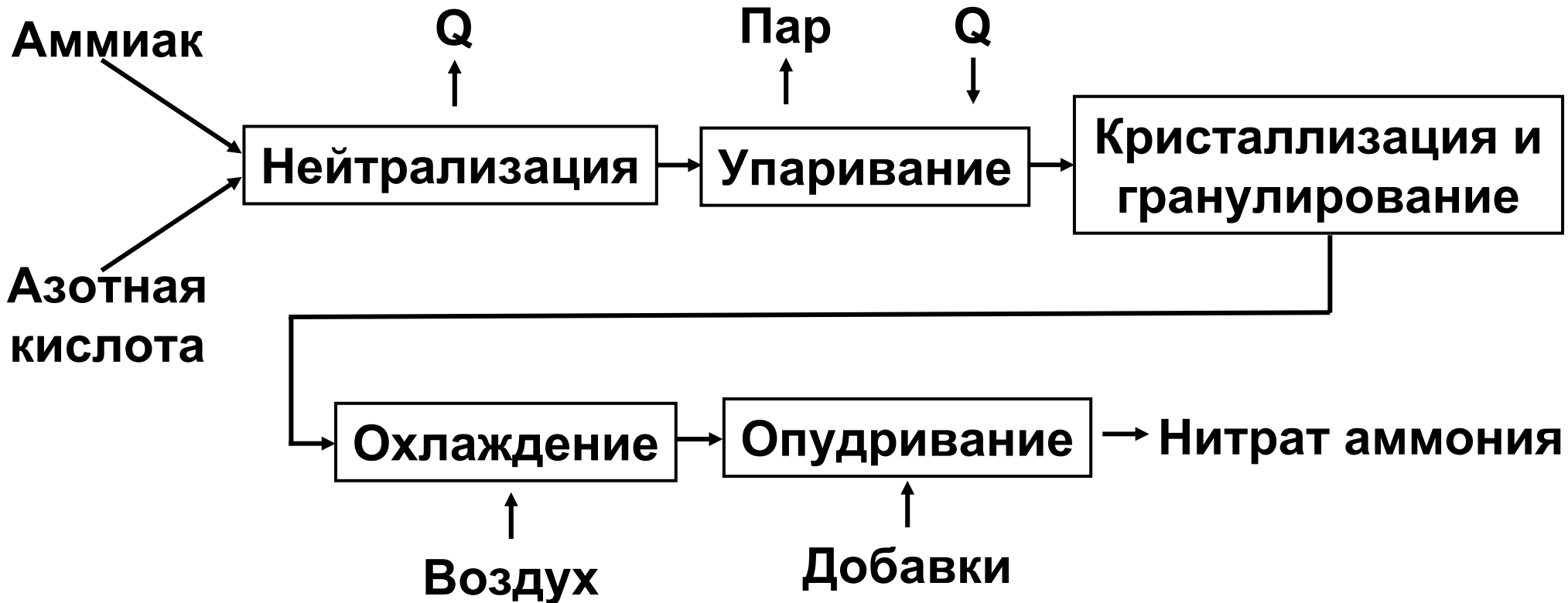


# Получение карбамида (44-45%)

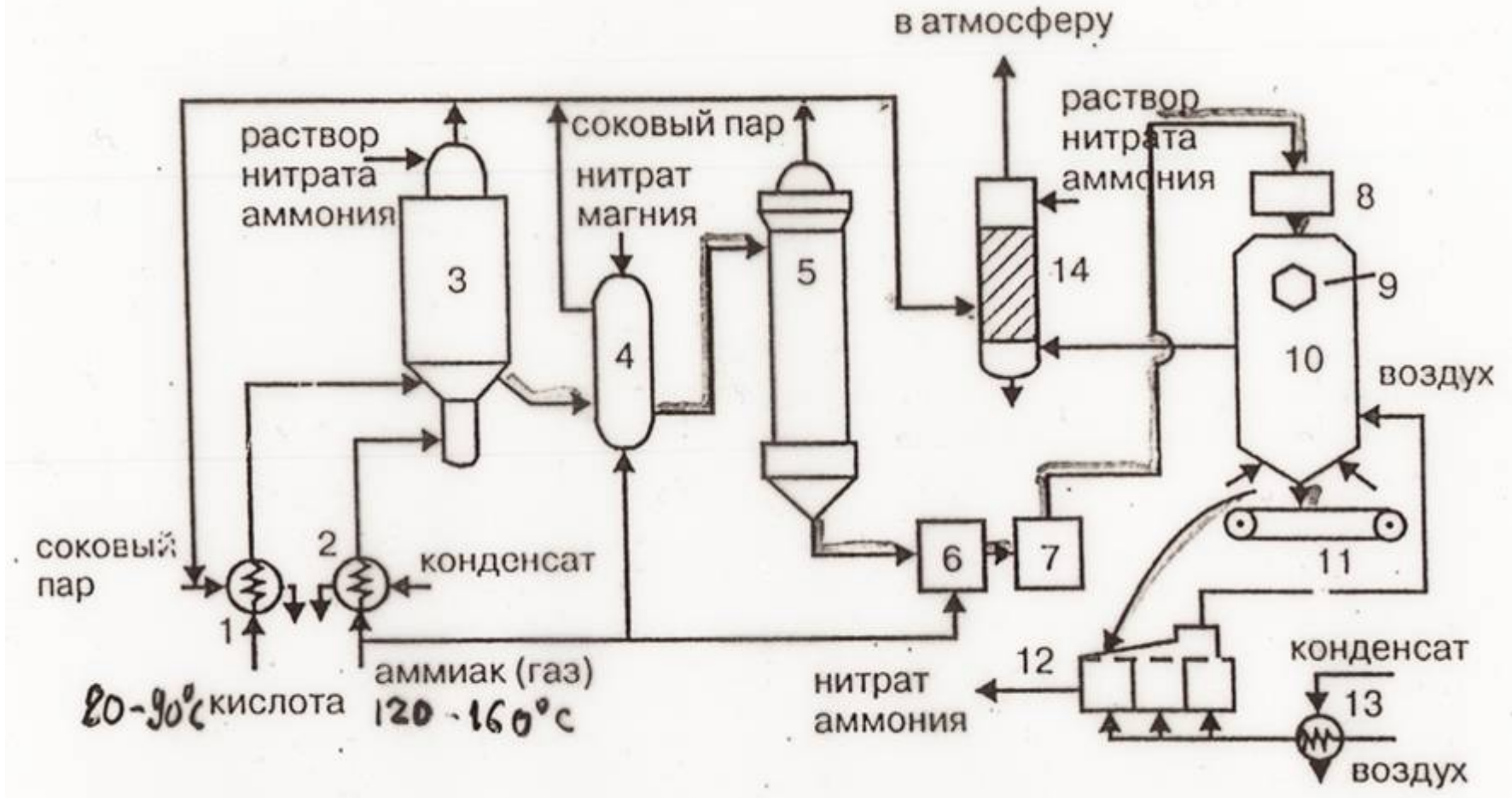


1 – смеситель аммиака, диоксида углерода и раствора аммонийных солей; 2 – промывная колонна; 3 – колонна синтеза; 4, 11 – редукторы; 5 – ректификационная колонна I ступени; 6 – сепаратор; 7, 13 – подогреватели; 8 – выпарные аппараты I и II ступеней; 9, 10, 15 – холодильники-конденсаторы; 12 – ректификационная колонна II ступени; 14 – сепаратор II ступени; 16 – сборник раствора карбамида; 17 – сборник плава; 18 – грануляционная башня; 19 – транспортер.

# Получение аммиачной селитры (37-38%)



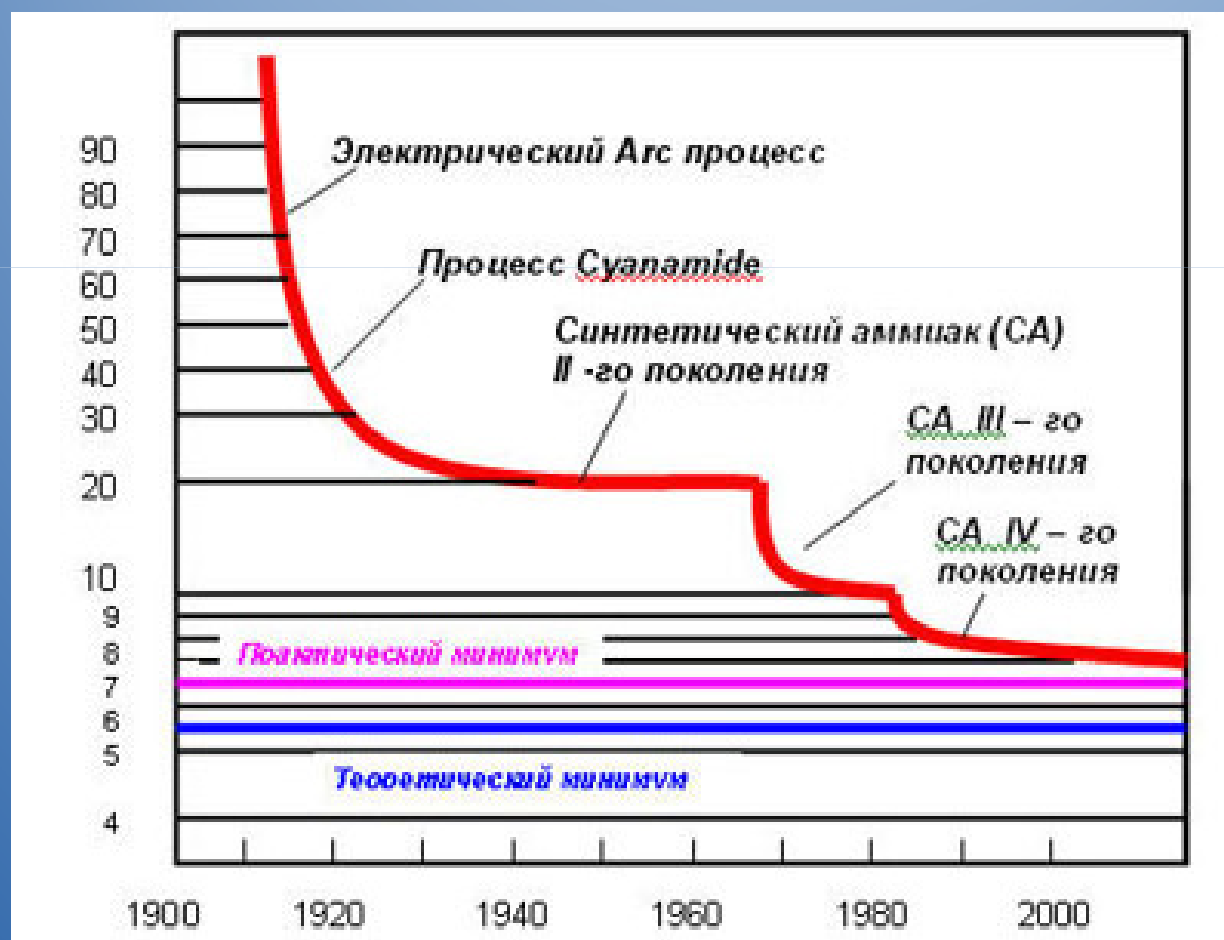
# Получение аммиачной селитры (37-38%)



1 – подогреватель аммиака; 2 – подогреватель кислоты; 3 – аппарат ИТН;  
4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 – гидразотвор-донейтрализатор;  
7 – сборник плава; 8 – напорный бак; 9 – виброакустический гранулятор;  
10 – грануляционная башня; 11 – транспортер; 12 – охладитель гранул; 13 – подогреватель воздуха; 14 – промывной скруббер.



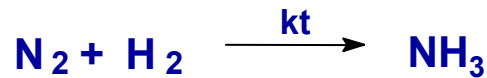
Энергопотребление является одним из важнейших параметров, определяющих рентабельность производства аммиака. Производителями ведутся работы по модернизации производства, которые в том числе ведут к снижению энергозатрат. По данным института катализа им. Г. К. Борескова в России действует 31 агрегат аммиака III-го поколения с расходом энергии 10.07-11.2 Гкал/т. То есть с 1960-х гг. энергопотребление снизилось на 29%.



# Активация азота

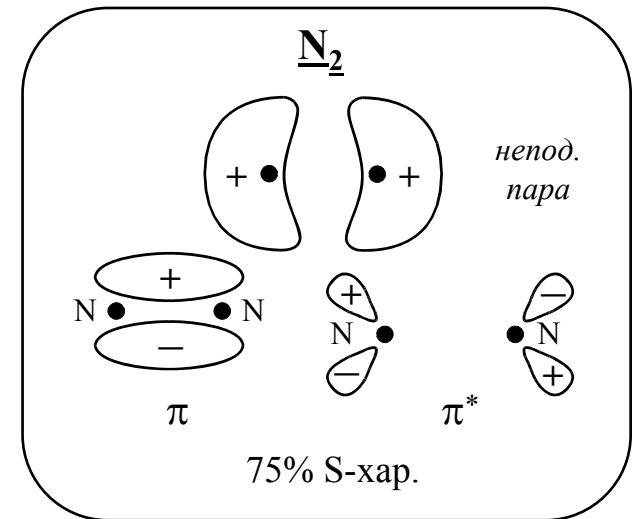
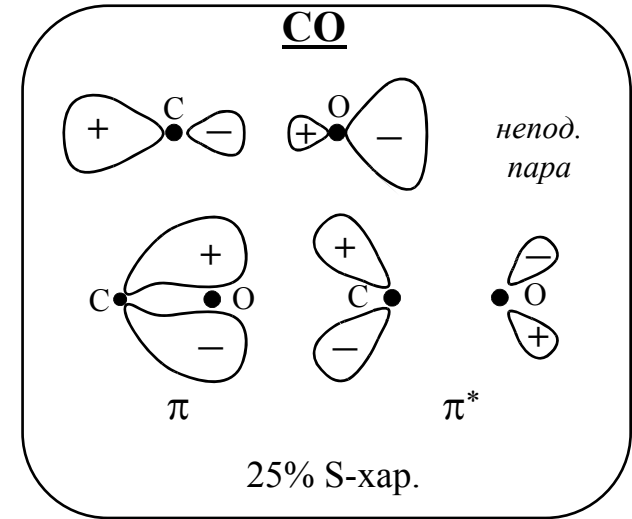
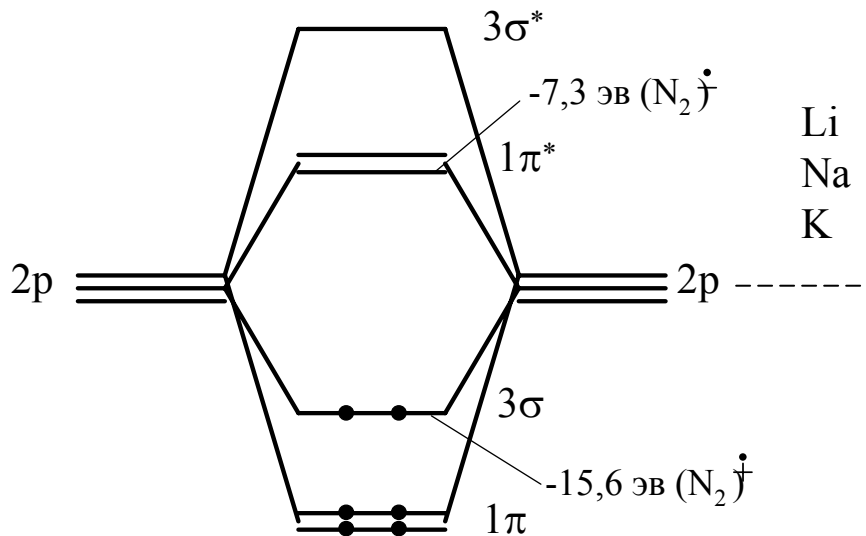
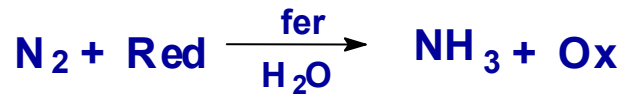
## а) Процесс Габера-Боша

300-600°C; 300-400 атм



## б) Природа : нитрогеназа

~20°C : 1 атм



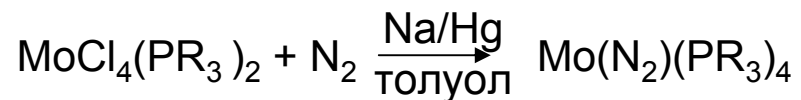
# Комплексы с азотом

1965 г. — первые комплексы азота

## Косвенный путь



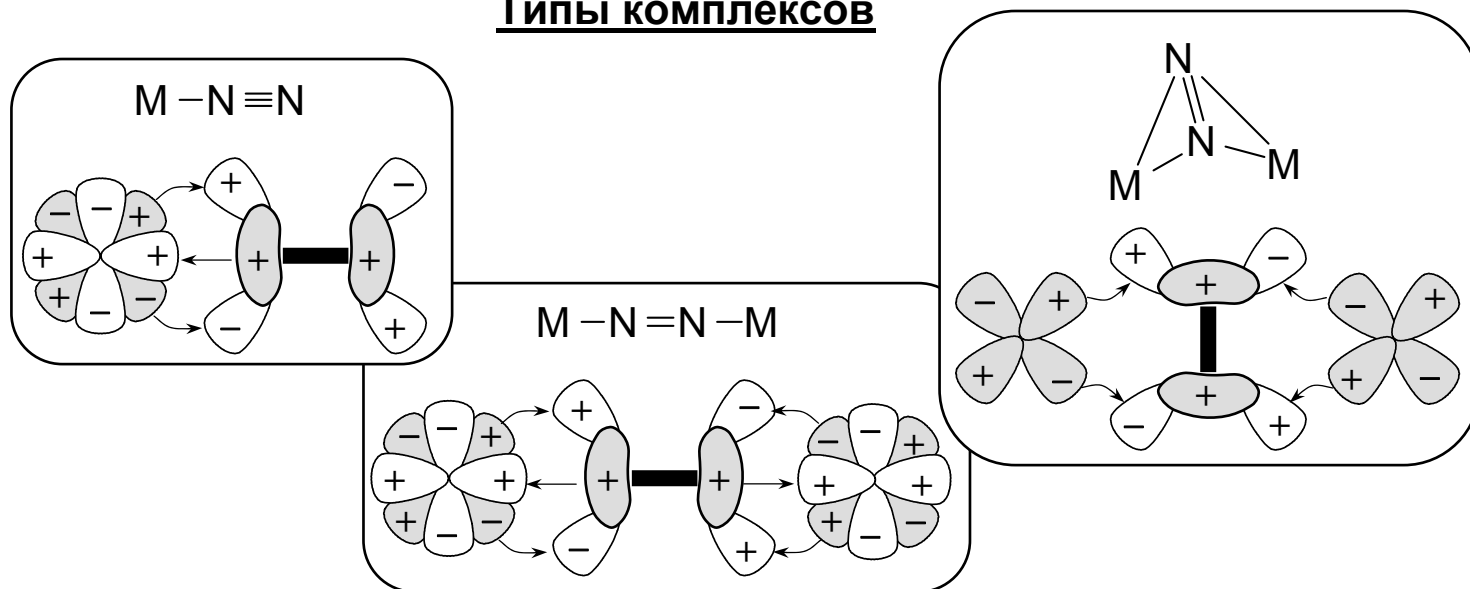
## Прямой путь



## Ионы металлов, образующие комплексы с азотом

Ru(II), Os(II), Co(I), Mo(0), Ni(0), Ti(II), Zr(II), Re(I)

### Типы комплексов



# Реакция координированного азота

