

УДК 661.53:66.01

А. П. ЮРЧЕНКО, канд. техн. наук, ***С. И. АВИНА***,
А. А. ЮРЧЕНКО, магистр, НТУ "ХПИ"

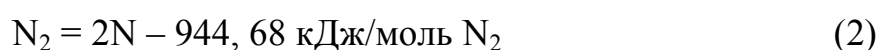
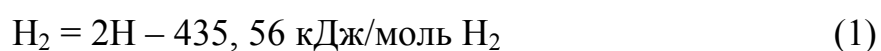
НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АММИАКА

Розглянуто теоретичні засади, які покладені в основу нового способу синтезу аміаку. Запропонована технологія, яка суттєво відрізняється від традиційної. Вказані подальші напрями досліджень, що дозволять досягти повної адекватності усіх складових даної технології.

Theoretical principles which are fixed in basis of new method of synthesis of ammonia are considered/ technology which substantially differs from standard is proposed. Further directions of researches which will permit to attain complete adequacy of all of constituents of this technology are indicated.

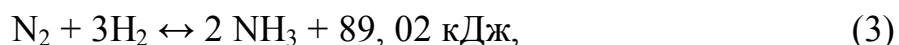
Естественная постепенная денитрификация ранее плодородных почв лишний раз подтверждает вывод о том, что спрос на удобрения (и в частности азотные) едва ли будет уменьшаться. В этой связи проблема химического связывания азота, например, в аммиаке, в промышленных масштабах с минимально возможными удельными энергетическими затратами не оставляет в покое умы ученых и специалистов. Действительно, проблема связывания атмосферного азота была решена в начале 20 века с освоением промышленного синтеза аммиака из азота воздуха и водорода. Иными словами, прошло целое столетие, а способ "живет" по сей день. Существенным его недостатком является необходимость поддерживать достаточно высокие температуры в слоях катализатора (400 – 500 °С), высокие давления в колонах синтеза (порядка 30 МПа, а иногда и выше), необходимость рециркулировать газовую смесь из-за далекой от равновесной степени ее превращения за один проход слоя катализатора. Два последних из перечисленных выше факторов делают процесс синтеза аммиака очень энергоемким, т.к. приходится сильно сжимать компрессорами высокого давления и транспортировать громадные объемы газов.

Логично предположить, что механизм образования молекулы аммиака NH_3 из H_2 и N_2 на определенном этапе включает стадии диссоциации молекул водорода и азота на соответствующие атомы. Эти процессы сильно эндотермичны, в частности:

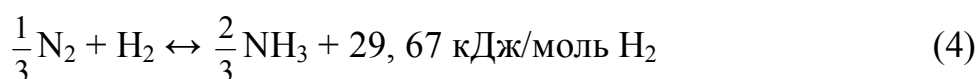


Из приведенных данных видно, что тройная ковалентная связь в молекуле N_2 в 2,17 раза крепче, энергетически прочнее, чем ковалентная связь в молекуле H_2 . Это наводит на мысль том, что в каком-то новом, предлагаемом или организуемом (пусть даже не первом этапе в лабораторных условиях) процессе синтеза аммиака из элементов, необходимо добиться создания таких условий, которые позволяли бы получать атомарный водород, прежде всего.

Ясно, что равновесную реакцию синтеза аммиака из элементов:



или



термодинамически целесообразно проводить при повышенных давлениях и как можно более низких температурах. Однако приведенные выше реакции не отражают механизма синтеза аммиака. Реально молекулярный водород при обычных условиях не может химически взаимодействовать с азотом, в то же время как атомарный водород при тех же условиях, проявляя повышенную активность в своей реакционной способности, соединяется с серой, фосфором, мышьяком и т.д., восстанавливает оксиды многих металлов, вытесняет некоторые металлы из их солей и вступает в целый ряд других химических взаимодействий, на которые энергетически не способен при тех же условиях молекулярный водород [1]. Автор этой работы делает правильный вывод: "... энергия диссоциации (молекул водорода на атомы) должна быть восполнена энергией, выделяющейся при взаимодействии атомов водорода с введенным в реакцию веществом", например, тем же азотом. Следовательно, можно ожидать, что реакции молекулярного водорода, при которых выделяется менее 436 кДж на каждые два его грамм-атома, не будут протекать самопроизвольно. В случае взаимодействия веществ с *атомарным* водородом такой затраты энергии на диссоциацию уже не требуется. Поэтому здесь и возможен значительно более широкий круг реакций, включая и химическое взаимодействие с азотом [2]. Этот вывод хорошо согласуется как с теорией, так и с практическими данными, о которых ниже. Для подтверждения достаточно сравнить тепловые эффекты реакций (1) и (4). Иными словами, если газообразный азот находится в среде, в которой выделяется атомарный водород, то энергии, выделяющейся при рекомбинации одних атомов в водородные молекулы, более чем достаточно для энергетического инициирования реакции азота с водородом. Дальнейший вывод прост – необходим атомарный водород, ведь он уже при комнатной температуре химически соединяется с азотом [2].

Авторами данной работы был проведен анализ известных основных способов получения атомарного водорода с позиций оценки степени пригодности того или иного из них, как одной из стадий новой технологии синтеза аммиака.

В частности, атомарный водород можно получать термической диссоциацией газообразного молекулярного водорода, однако, даже при 2000 К степень диссоциации молекул H_2 по уравнению (1) составляет лишь 0,088 %.

Ясно, что такой способ очень энергозатратен и непригоден для новой технологии синтеза аммиака.

Другим вариантом атомизации H_2 является его облучение электромагнитными волнами длиной менее $850 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (это жесткий ультрафиолет, рентгеновская часть спектра и γ -излучение). Эти "космические" условия явно не пригодны для земных технологий.

Известно также, что атомарный водород образуется из обычного H_2 действием на последний тихого электрического разряда в вакууме порядка 0,1 – 1 мм. рт. ст. Под давлением 0,2 мм. рт. ст. продолжительность существования водорода в атомарном состоянии сравнительно большая и составляет около 1 секунды [1]. Главным недостатком такого технологического приема является необходимость постоянно поддерживать в реакторе достаточно глубокий вакуум. При этом возникает проблема дозирования в реактор необходимого и достаточного количества газообразного азота. Такие технологические противоречия делают данный способ не совсем удобным и приемлемым.

На наш взгляд для новой, некаталитической технологии синтеза аммиака из простых веществ наиболее удобным способом постоянно иметь в реакторе выделяющийся атомарный водород, является тепловое воздействие на гидриды интерметаллидов переходных, т.е. d-элементов, которые, с одной стороны, есть сравнительно термостойкими, а с другой стороны, сравнительно легко синтезируются при более низких температурах, чем температуры их разложения. Примерами интерметаллидов, гидриды которых отвечают вышеуказанным условиям, являются, например, $LaNi_5$, $FeTi$ [3, 4]. Гидриды этих интерметаллидов – $LaNi_5H_x$, $FeTiH_y$ часто называют аккумуляторами водорода. Такое утверждение соответствует действительности хотя бы по той причине, что предельный гидрид $LaNi_5H_6$ химически удерживает водорода 1,36 масс. %, а масса водорода, находящегося в стандартном стальном баллоне под давлением 150 ат и нормальной температуре, составляет лишь 0,83 масс. %. Таким образом, удельное количество водорода в вышеуказанном гидриде в 1,6 раза больше, чем в газовом баллоне.

Из вышеуказанного можно сделать вывод о том, что для новой технологии синтеза аммиака, где необходим и обязателен атомарный водород, энергетически целесообразнее одновременно получать упомянутые вещества термическим разложением гидридов вышеуказанных интерметаллидов в среде газообразного азота с последующим выделением компонентов из газовой смеси и их разделением.

Технологическим стадиям разделения компонентов газовой смеси авторы данной работы уделили особое внимание. Прежде всего, это связано с тем, что аммиак, образование которого возможно только в момент выделения атомарного водорода из гидрида, будет, очевидно, образовываться в сравнительно небольших количествах. Поэтому для накопления этого компонента в газовой смеси до его выделения необходимо, по крайней мере:

а) отделить от смеси H_2 (не вступивший в реакцию синтеза, т.е. ту часть водорода, которая образовалась путем рекомбинации не вступивших в реакцию синтеза атомов H^0) и направить его на повторное получение гидрида интерметаллида;

б) после достижения концентрации аммиака в оставшейся газовой смеси до нескольких процентов выделить его путем конденсации, а азот вернуть на повторное использование в данной технологии.

Технологий и способов разделения газовых смесей на индивидуальные компоненты известно достаточно много, а выбор конкретной из них, прежде всего, должен учитывать специфику предлагаемой технологии синтеза аммиака. В данном случае нужно учесть необходимость высокой степени чистоты водорода, выделяемого из газовой смеси и направляемого на многократные стадии образования гидрида интерметаллида. Обеспечить высокую степень чистоты водорода при его выделении из газовых смесей способны мембранные технологии. В последнее время разработаны и внедрены мембраны, пропускающие водород и задерживающие другие молекулы газов, как из металлических сплавов, так и из определенных полимерных материалов [5]. Анализ специальной соответствующей литературы позволил авторам данной работы остановить свой выбор и рекомендовать для разрабатываемой технологии синтеза аммиака мембраны из сплава следующего состава: 85 % Pd, 10 % Ag, 5 % Ni [6,7]. Следует отметить, что в работе [6] предложена формула для количественной оценки проницаемости водорода сквозь такую мембрану, что очень важно для практических химикотехнологических расчетов:

$$\omega = \left[K_1 (10 p_1)^n - K_2 (10 p_2)^m \right] \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{\delta}, \quad (5)$$

где ω – проницаемость, $m^3/(m^2 \cdot ч)$; δ – толщина мембраны, мм; p_1 и p_2 – избыточные парциальные давления водорода до и после мембраны, МПа ($p_1 > p_2$); K_1 и K_2 – числовые коэффициенты; E – энергия активации процесса,

кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/(моль*К); T – абсолютная температура, К; n и m – числовые показатели степени.

Для вышеуказанного сплава авторами [6] рекомендуется принимать $E = 13400$ кДж/моль, а другие числовые константы расчетного уравнения брать следующими:

- а) При $p_1 < 1,2$: $n = 0,78$; $m = 0,85$; $K_1 = 0,87$ и $K_2 = 0,96$;
- б) При $p_1 > 1,2$: $n = 0,63$; $m = 0,68$; $K_1 = 1,26$ и $K_2 = 1,2$.

Данные пленки-мембраны могут эксплуатироваться в достаточно широком интервале температур – вплоть до 700 °С, характеризуясь при этом высокой механической прочностью и стойкостью в среде водорода даже при наличии в нем таких, например, примесей, как водяные пары, CO , CO_2 , углеводороды $C_1 - C_5$ [7].

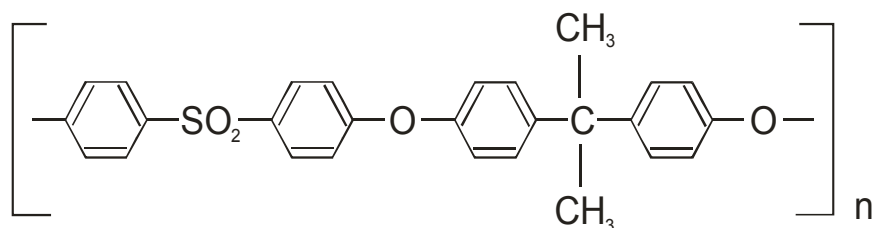
Во всех технологиях, в которых предполагается использование мембранных вариантов разделения смеси веществ на компоненты или же концентрирование какого-либо конкретного компонента, пожалуй, важнейшими являются проблемы выбора типа разделительного аппарата и типа мембраны. Разделительные аппараты по их основным конструктивным особенностям делятся на четыре группы:

- а) плоскокамерные многосекционные типа "фильтрпресс";
- б) с трубчатыми фильтрующими элементами;
- в) с рулонным фильтрующим элементом;
- г) с мембранами в виде полых волокон.

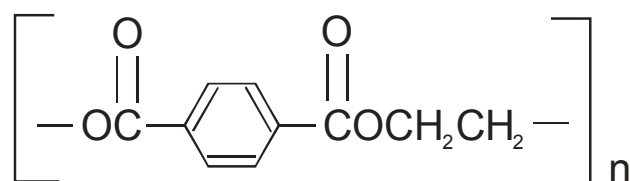
В предлагаемой нами технологии стоит проблема газоразделения, конкретнее – это проблема отделения водорода от остальных компонентов газовой смеси, т. е. от непрореагировавшего азота и образовавшегося аммиака. Учитывая, что за один технологический цикл аммиака образуется сравнительно мало и что циклы являются непродолжительными во времени (несколько минут), следует выбрать разделительные аппараты с максимальной удельной поверхностью мембран. Этому условию отвечают аппараты с рулонным фильтрующим элементом (до 800 м² мембраны на 1 м³ аппарата) и аппараты с мембранами в виде полых волокон (до 20000 м²/м³).

Не менее сложной задачей, чем выбор аппаратного модуля, является подбор соответствующих мембран. Водородопрускающие мембраны можно сгруппировать на металлические из сплавов на основе палладия и полимерные на основе, например, ацетата целлюлозы, полисульфонов, полиорганосилоксана, поливинилтриметилсилана и прочее. И те и другие имеют дос-

тоинства и недостатки, поэтому необходимо выстроить приоритетную последовательность на основе важностей достоинств для достижения поставленной цели. Действительно, полимерные мембраны дешевле палладиевых, они не подвержены "отравлению" серосодержащими соединениями, но при этом их селективность по отношению к водороду значительно ниже, чем у металлических, они требуют большего перепада давлений до и после мембраны, чем палладиевые. Так, например, полые волокна из полисульфона:



способны концентрировать водород с 60 % лишь до 90 % при перепадах давлений до и после мембраны, отличающихся в 10 раз и более, а полые волокна из полиэтилентерефталата:



концентрируют водород лишь ненамного лучше с 60 % до 90 – 95 % при таких же примерно перепадах давлений [8, 9]. А ведь мембраны из этих полимеров чаще всего используют для отделения водорода от других компонентов газовых смесей, а получаемый водород (90 – 95 %) нельзя назвать чистым.

В предлагаемой нами технологии синтеза аммиака из элементов для стадии получения гидридов соответствующих интерметаллидов необходим водород как можно более высокой чистоты (не менее 99 %), поэтому выбор был остановлен на мембранах с палладиевой основой, сквозь которые можно получить водород сверхвысокой чистоты. Разница по данному показателю с полимерными мембранами объясняется различными механизмами проникновения водорода.

Современные технологии позволяют изготавливать из сплавов палладия капиллярные трубки с толщиной стенки 75 мкм. За счет очень маленького диаметра такие трубочки-капилляры способны выдерживать давление до

1,4 МПа при температурах до 650 °С [10]. Пучок таких трубочек герметично крепится к так называемой трубной доске и это устройство является мембранным модулем аппарата-газоразделителя с очень высокой удельной поверхностью мембран.

Анализ и обобщение вышеприведенных научных данных, их дополнение известными технологическими приемами позволяет предложить технологию некаталитического синтеза аммиака из азота и водорода, принципиальная блочная схема, которой представлена на рисунке.

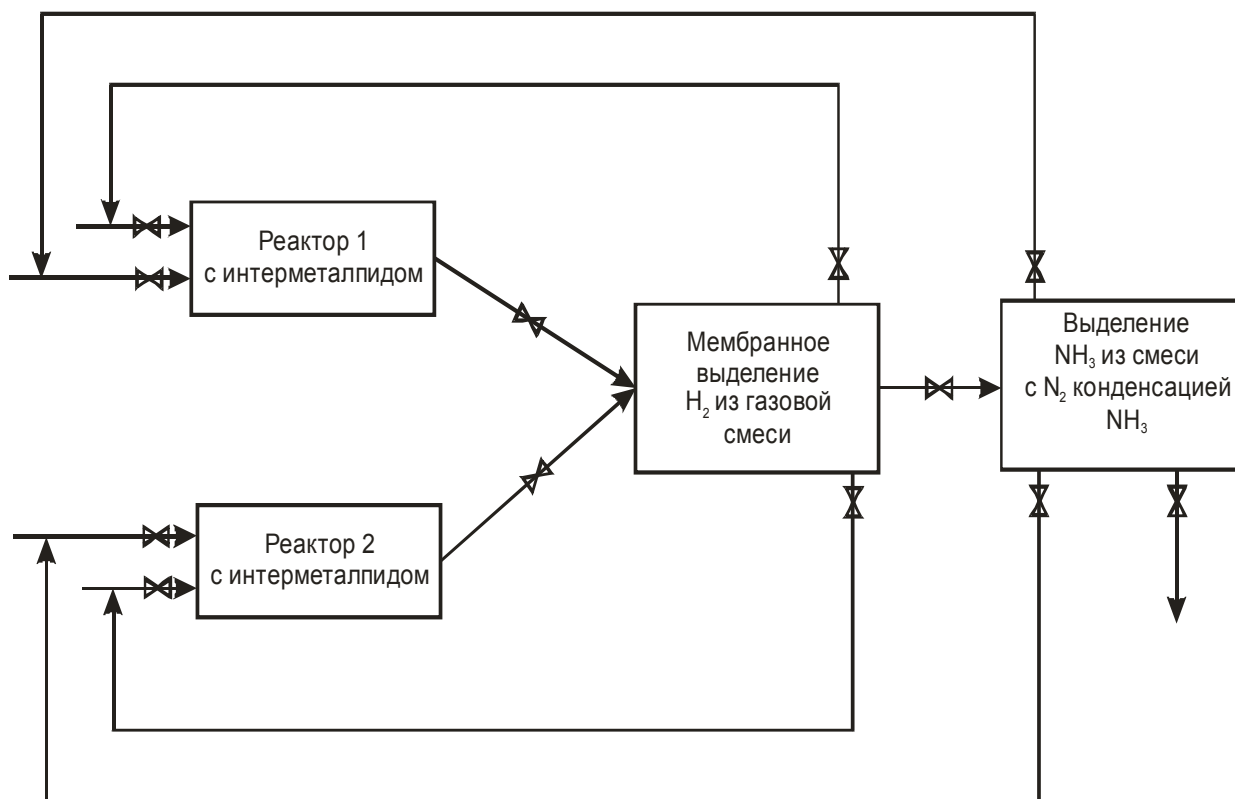


Рисунок – Принципиальная блок-схема некаталитического синтеза аммиака

Газообразный водород высокой степени чистоты (не менее 99,9 %) под небольшим избыточным давлением (0,2 – 0,3 МПа) подается в реактор, заполненный на 1/2 объема измельченным до фракции ~ 0,5 мм интерметаллидом LaNi₅. Здесь при комнатной температуре происходит интенсивное поглощение водорода интерметаллидом с образованием его гидрида LaNi₅H₆. После этого линия подачи водорода в реактор перекрывается и начинается заполнение реактора чистым азотом до давления 0,5 МПа. Далее реактор с помощью соответствующих вентилей "отсекается" от технологической линии и начинается постепенный его разогрев до температуры 250 °С со скоростью до 10 градусов в минуту. При этом давление газовой смеси в реакторе под-

нимается до 350 – 370 ат, что термодинамически благоприятствует синтезу молекул аммиака.

Главной причиной роста давления в закрытом реакторе является не повышенная температура, а увеличение количества водорода, выделяющегося при термическом разложении вышеуказанного гидрида по схеме:



Главным технологическим нюансом предлагаемого варианта синтеза аммиака является тот факт, что водород выделяется из гидрида в атомарном виде. Именно он разрушает химические связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в молекулах азота, присутствующего в реакторе у поверхности зерен гидрида, образуя молекулы аммиака.

Чтобы сделать предлагаемую технологию непрерывной, целесообразно одновременно задействовать два (или несколько пар) одинаковых реакторов с зернами интерметаллида, один из которых работает в режиме синтеза гидрида интерметаллида с последующим синтезом аммиака, а другой в режиме "разгрузки" от газовой смеси, содержащей аммиак – и так попеременно.

В режиме "разгрузки" реактора газовая смесь с аммиаком подвергается процессу отделения из нее водорода с помощью полупроницаемых мембран из сплава на основе палладия и далее поступает в отделение конденсации аммиака. (В принципе последнее отделение можно заменить отделением получения аммиачной воды).

Выводы:

1. Обобщены теоретические предпосылки, позволившие предложить нетрадиционную технологию синтеза аммиака из элементов.

2. Для предложенной технологии синтеза аммиака обоснован выбор материала и типа аппарата для мембранного выделения водорода из газовой смеси.

3. Отдельные стадии предложенной технологии, безусловно, потребуют дополнительных, более глубоких лабораторных исследований для уточнения адекватности этих стадий друг другу по их производительности.

4. Отдельного обоснования требует вариант выделения аммиака из газовой смеси, т. к. его концентрация в смеси сравнительно мала за один цикл реактора.

5. Данная технология синтеза аммиака из элементов в корне отличается

от традиционной современной, прежде всего "мягкостью" основных технологических параметров – давления и температуры.

Список литературы: 1. Основы общей технологии: В 3 томах / Под общ. редакцией *Б.В. Некрасов*. – М: Химия, 1965. – Том 1. – 519 с. 2. *Глинка Н.Л.* Общая химия / Под ред. *В.А. Рабиновича*. – Л.: Химия, 1983 – 704 с. 3. *Соловей В.В., Черкашин Ю.В., Артеменко А.Н.* Малотоксичная транспортная газотурбинная установка на базе ТСК // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств". Харьков, 1977. – С. 105 – 108. 4. *Канило П.М., Соловей В.В., Максаков И.Е.* Повышение мощности и снижение токсичности транспортных ГТД // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств". Харьков, 1977. – С. 141 – 144. 5. *Технологія аміаку: Навчальний посібник / Яновський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І. та ін.* – Дніпропетровськ, УДХТУ, 2004. – 300 с. 6. *Байцок Ю.К., Айзенбуд М.Б., Курковский В.А.* Водопроницаемость палладиевых сплавов при высоких давлениях. // *Химическая промышленность*. – 1972, № 9. – С. 679 – 681. 7. *Письмен М.К.* Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1976. – 208 с. 8. *Химический энциклопедический словарь.* / Гл. ред. *И.Л. Кнунянц*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с. 9. *Химическая энциклопедия: В 5 т.: / Редкол.: Зефиров Н.С. (гл. ред.) и др.* – М.: Большая Российская энцикл., 1995. Т. 4: Полимерные – Трипсин. – 639 с. 10. Патент ФРГ № 1417751. – 1970.

Поступила в редколлегию 08.10.08.