



АмоМах 10 В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Использование нового катализатора Clariant позволяет достичь существенной экономии при производстве азот-содержащих удобрений

Людмила Данилова, подразделение «Катализаторы и каталитические технологии» Clariant

Для получения экономии энергии в процессе синтеза аммиака по технологии, не претерпевшей принципиальных изменений за последние 100 лет, компания Clariant в сотрудничестве с ThyssenKrupp Uhde GmbH разработали технологию EnviNOx.

Новация состоит в использовании высокоактивного катализатора АмоМах 10, что позволяет затрачивать меньше энергии на производство аммиака при одновременной оптимизации производительности установки.

Основным компонентом АмоМах 10 является оксид железа в форме вюстита. в сочетании с индивидуально подбираемыми активаторами, оптимизирующими работу системы, АмоМах 10 превосходит обычно используемые катализаторы по площади поверхности и количеству активных центров. Активность катализатора оказалась на 40% больше,

чем у катализаторов магнетитовых. Кроме того, АмоМах 10 продемонстрировал эксплуатационную пригодность в условиях пониженных температур и давлений.

Метод Габера-Боша

Суть применяемого метода Габера-Боша состоит в синтезе аммиака из двух его составных элементов — азота и водорода. Азот доступен в больших количествах в атмосферном воздухе. Что касается водорода, то источниками его получения служат метан и водяной пар. Для осуществления химической реакции, в процессе которой происходит разделение углерода и водорода, необходимо использовать катализатор — например, один из продуктов линейки ReforMax производства Clariant.

Последующие этапы производства и очистки ведут к получению смеси двух газов — азота и водорода, которые реагируют между собой с образованием

аммиака. Процесс протекает при высоких давлениях (от 100 до 250 бар) и при температуре около 450°C.

Катализатор

Ключевая роль в технологии Габера-Боша отводится катализатору.

Если бы синтез аммиака проводился без использования катализатора, то потребовалось бы с огромными затратами энергии разрывать связи внутри молекул азота и водорода в газообразной фазе.

Однако, если сначала происходит адсорбция газов на поверхности катализатора (с выделением энергии), а затем атомы азота постепенно соединяются с водородом, то энергозатраты на активацию резко снижаются. Скорость реакции является достаточно высокой; она отвечает требованиям, предъявляемым в условиях промышленного производства.

Каталитическая реакция протекает следующим образом. Молекулы водорода

и азота контактируют с активными центрами, и в результате их интенсивного воздействия адсорбируются на поверхности катализатора. Внутримолекулярные связи между атомами (в частности, у азота, где они более прочные) сначала ослабевают, а затем полностью разрушаются. При высоких температурах атомы обретают способность перемещаться по поверхности катализатора, приближаясь друг к другу. Атомы водорода формируют связи с атомами азота, и вследствие этого утрачивают контакт с поверхностью. После присоединения третьего водородного атома образуется молекула аммиака; она отделяется от поверхности катализатора, освобождая место для других молекул азота и водорода.

Производительность катализатора зависит от различных факторов. Чем больше его поверхность, тем большее число реакций может происходить одновременно. Кроме того, у молекул должна быть возможность легко проникать к активным центрам. Соответственно, особенно подходящими являются пористые материалы с высокой удельной площадью поверхности.

Магнетит

Обладающие высокой реакционной способностью катализаторы во многих случаях не являются готовыми промышленными продуктами, а образуются из материалов-предшественников в ходе процесса. Так, частицы металлического железа, требуемые для катализа реакции синтеза аммиака, образуются из оксидов железа в катализаторных слоях в реакторах высокого давления, в условиях циркуляции газа-восстановителя (смеси водорода и азота).

Основным компонентом катализаторов, обычно используемых для синтеза аммиака, является магнетит (Fe_3O_4). Их каталитическая активность даже в восстановленной форме проявляется только при высоких давлениях и температурах. Это является одной из причин экстремально высоких затрат энергии в процессе производства аммиака.

Вюстит и АмоМакс 10

При синтезе аммиака с использованием АмоМакс 10 молекулы азота и водорода перемещаются сквозь слой гранул катализатора с высокой реакционной способностью. Основным компонентом АмоМакс 10 является оксид железа в форме вюстита. Кроме того, в его составе присутствуют специально подобранные промоторы, которые

Рис. 1. Производство аммиака, первая фаза: компоненты.

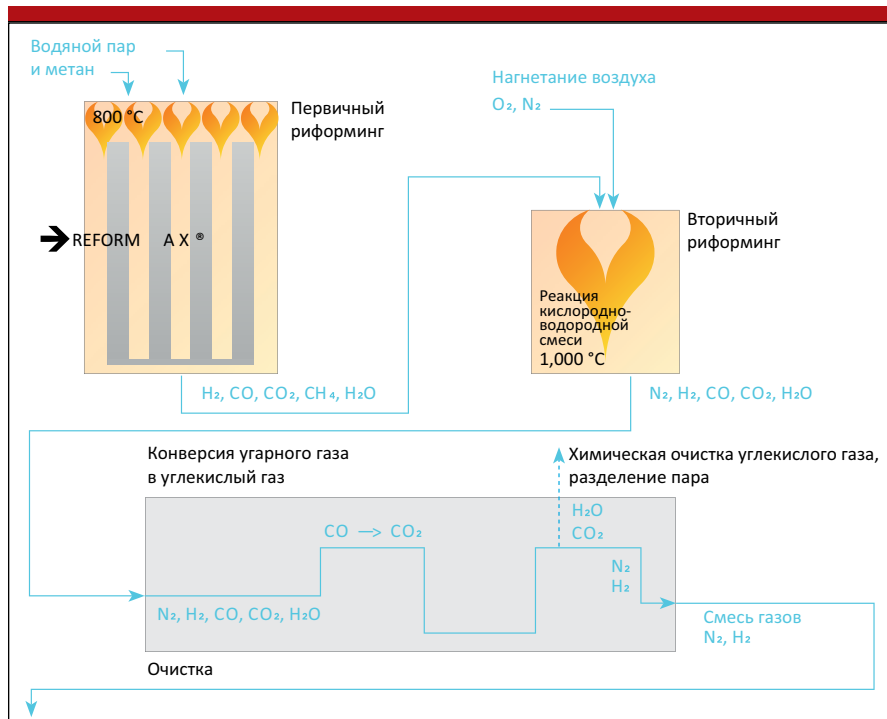
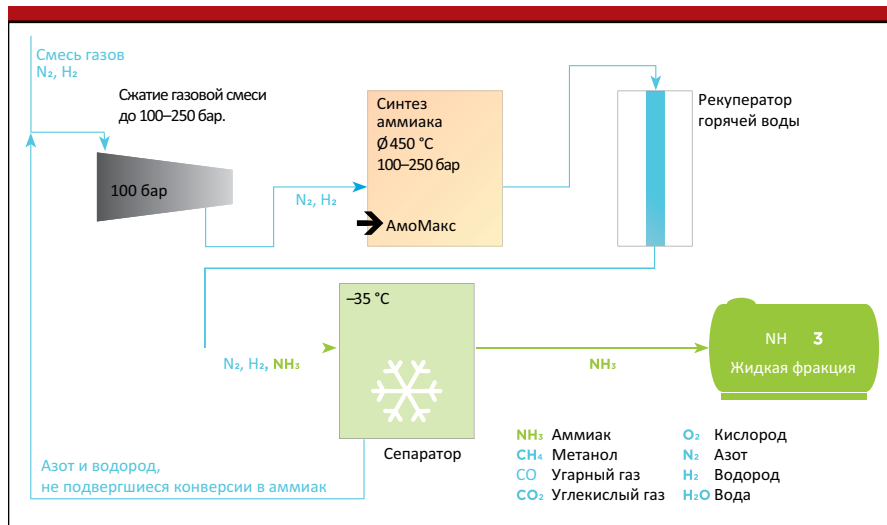


Рис. 2. Производство аммиака, вторая фаза: метод Габера-Боша.



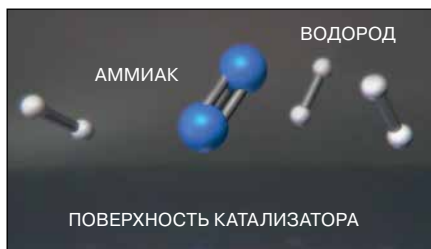
существенно повышают эффективность катализатора.

Правильный выбор соответствующих промоторов имеет большое значение для характеристик катализатора. в чистом виде вюстит весьма ограниченно пригоден в качестве катализатора для синтеза аммиака. Для достижения высоких характеристик требуется, во-первых, оптимизировать процесс производства катализатора, и, во-вторых, использовать добавки. Если промотор подобран правильно, то его молекулы заполняют промежутки между частицами железа, что способствует

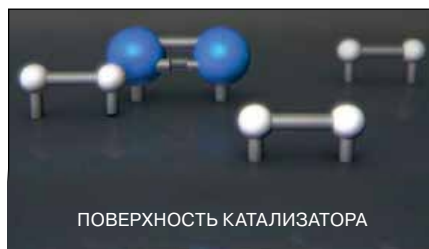
увеличению площади поверхности материала.

Удельная площадь поверхности

Имеющий решающее значение процесс хемосорбции, то есть образования химических связей с катализатором, протекает на его поверхности. Отсюда следует, что удельная площадь поверхности катализатора (то есть площадь поверхности в расчете на 1 грамм материала) должна быть максимально большой. Для этого можно использовать, к примеру, оксиды



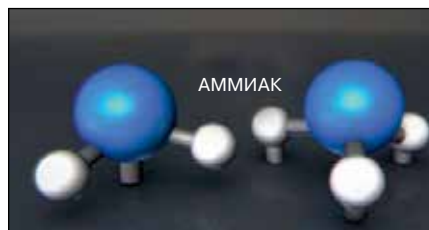
1. Водород и азот контактируют с активными центрами на поверхности катализатора и в результате интенсивного воздействия катализатора образуют соединение.



2. Ослабляется связь между атомами внутри молекул, особенно между атомами азота, затем связь полностью разрушается.



3. Теперь атомы азота и водорода могут двигаться на поверхности и сближаться друг с другом.

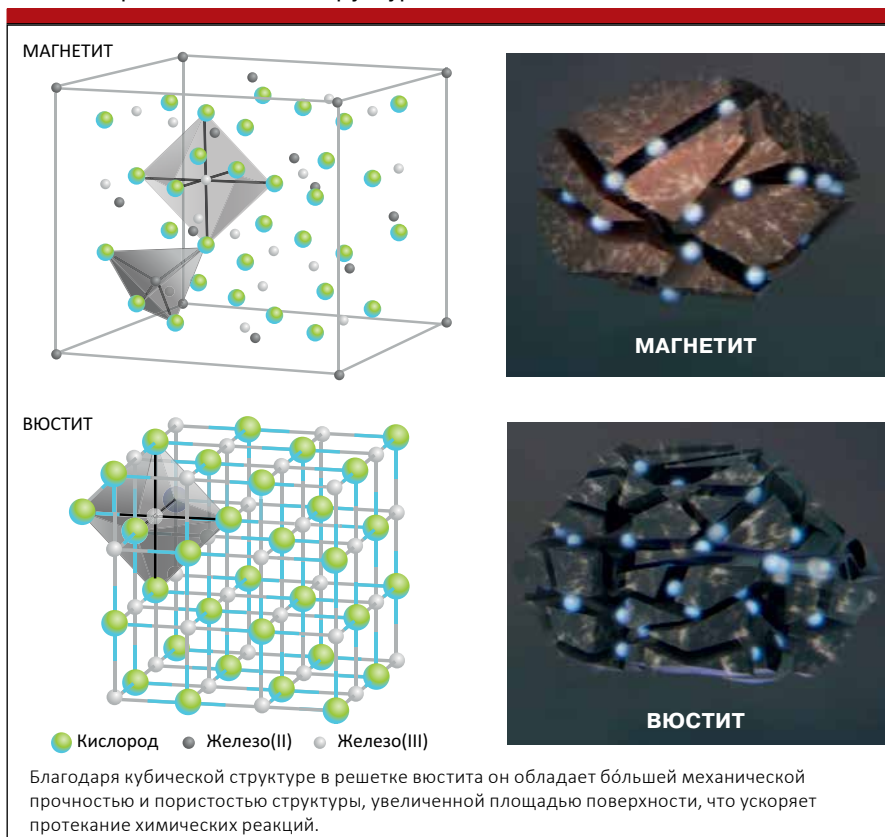


4. Атомы водорода образуют новые связи с атомами азота с образованием молекул аммиака.

Таблица 1. Характеристики вюстита и магнетита.

	ВЮСТИТ	МАГНЕТИТ
Химическая формула	$\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{O}$, $x = 0,03 - 0,15$	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
Содержание кислорода	22,3%	27,2%

Рис. 3. Кристаллическая структура магнетита и вюстита.



металлов, частицы которых распределяются между частицами железа, предотвращая образование кластеров, что позволяет сохранить высокий показатель площади поверхности. Кроме того, некоторые промоторы (например, калий) увеличивают реакционную способность активных центров катализатора. Калий накапливается на поверхности частиц железа и локально модифицирует ее характеристики, тем самым увеличивая вероятность реакции именно на том этапе, который определяет скорость всего процесса. Речь идет об адсорбции молекул азота на поверхности катализатора и их последующем расщеплении на атомы («диссоциативная адсорбция»). в комплекс промоторов для AmoMax 10, помимо обычных добавок, применяемых для катализаторов на основе магнетита (калий, алюминий, кальций), входят и другие вещества.

Катализатор AmoMax 10 от Clariant «отвоевал» у магнетитовых катализаторов значительную долю рынка в сегменте крупного промышленного производства аммиака. Прекурсором каталитически активного вещества в составе AmoMax 10 является нестехиометрический оксид железа ($\text{Fe}(1-x)\text{O}$). Он характеризуется существенно меньшим процентным содержанием кислорода по сравнению с магнетитом – базовым материалом для традиционных катализаторных систем.

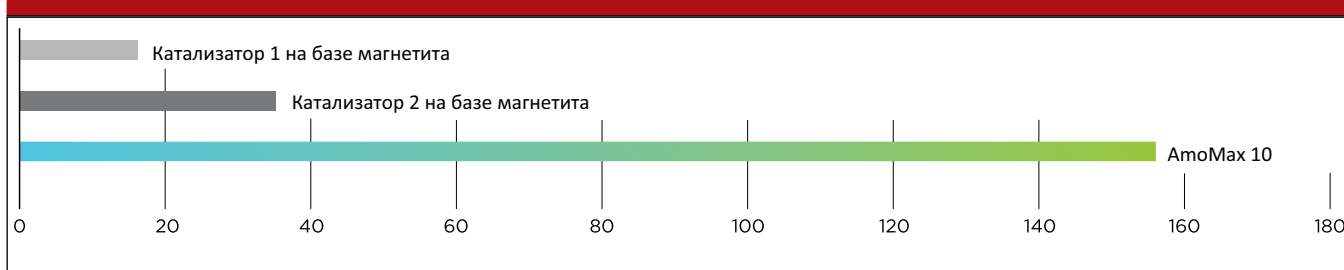
Период восстановления

При удалении кислорода железосодержащее исходное вещество переходит в восстановленную форму, для активации каталитической активности. Благодаря меньшему процентному содержанию кислорода, период восстановления катализатора (то есть время, требуемое для его перехода в активную форму) может быть сокращен в среднем на один день. Это позволяет раньше начинать процесс производства (таб. 1).

Вюстит обладает дополнительными плюсами, обусловленными кубической структурой его кристаллической решетки, в которой атомы железа и кислорода находятся в определенных местах. Это дает ему два преимущества над катализаторами на основе магнетита, а именно: большую механическую прочность и улучшенную пористую структуру, следствием которой является увеличенная площадь поверхности (это имеет значение для протекания химических реакций). (Рис. 1).

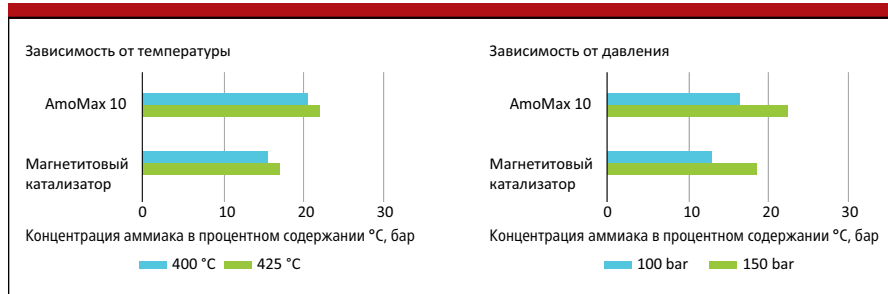
Механические нагрузки

По сравнению с имеющимися на рынке магнетитовыми катализаторами,

Диаграмма 1. Механическая стабильность активированных катализаторов.

Источник: Sud-Chemie AG

катализатор AmaMax 10 намного более устойчив к механическим нагрузкам в процессе эксплуатации, которые могут иметь место, например, при резких перепадах температуры и давления. В подобных ситуациях также возникает повышенная нагрузка на компрессор, исходя из необходимости поддержания требуемого рабочего давления в реакторе для сохранения производительности установки. Как результат, синтез аммиака становится еще более энергозатратным.

Диаграмма 2. Зависимость выхода аммиака от давления и температуры в AmaMax 10 в сравнении с катализаторами на основе магнетита.

Источник: Sud-Chemie AG

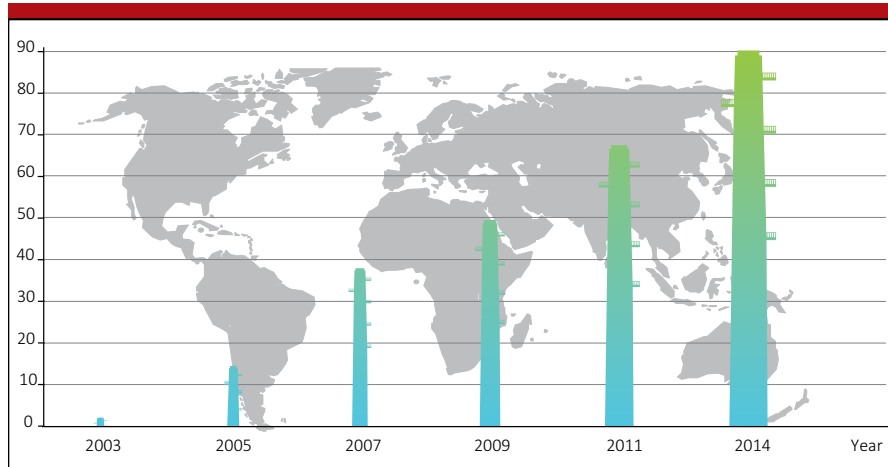
Каталитическая активность

Еще одним значимым преимуществом AmaMax 10 по сравнению с продуктами-конкурентами являются показатели его каталитической активности: при $t=375^{\circ}\text{C}$ она примерно на 40 процентов выше, чем у каталитических систем на основе магнетита. Специалисты считают, что это обусловлено дефектами (неровностями) поверхности; данная гипотеза подтверждается результатами исследований способом электронной микроскопии. На нынешнем уровне знаний мы можем предположить, что исходной причиной поверхностных дефектов (и связанного с ними повышения активности катализатора) являются нерегулярности в кристаллической структуре.

Производительность

Сравнивая AmaMax 10 с традиционными катализаторами, следует отметить, что он делает возможным производство тех же количеств аммиака при меньших давлениях и скоростях рециркуляции. Как следствие, можно либо увеличить объемы производства, либо сохранить их на прежнем уровне, но при значительном снижении энергозатрат.

Кроме того, новый продукт AmaMax 10 от Clariant превосходит представленные на рынке каталитические системы на основе магнетита по целому ряду других характеристик — таких, как устойчивость к воздействию соединений кислорода (O_2 , CO/CO_2 , H_2O), меньший период

Диаграмма 3. Рост объемов реализации AmaMax 10 в 2003-2014 гг.

Источник: Sud-Chemie AG

Схема 2. География промышленного использования AmaMax 10.



Энергии, сэкономленной в течение года на установках с AmoMax 10, хватит для годовичного энергопотребления 60 тыс. домохозяйств.

Таблица 2. Показатели производительности после реконструкции установки аммиака с использованием решений Casale и Clariant.

		Базовый сценарий (до реконструкции)	После реконструкции (прогноз)	Тестовый пробег (2014)
Производство	[STPD]	1.550	1.800	1.817
Инертные компоненты	[об. %]	7,3	7,5	8,5
P на выходе	[бар изб.]	145	135	132
NH ₃ выход	[об. %]	14,4	17,8	17,9

восстановления и возможность более быстрого перезапуска реактора после перерыва в его работе.

Эффективность внедрения

Компании Casale и Clariant принимали участие в проекте реконструкции установки по синтезу аммиака производительностью 1550 «коротких» тонн в сутки (STPD), находящейся в эксплуатации на одном из предприятий в Северной Америке. Исходя из намерения повысить производственные показатели, владельцы предприятия приняли решение о реконструкции как основной, так и дополнительной колонны синтеза. Так, в основной колонне произошла замена 4-слойного реактора Casale с квенчами и теплообменником 122-С на изотермическую схему. Вторая колонна, которая ранее не эксплуатировалась, была оборудована однослойной адиабатической конструкцией. В настоящее время в обеих колоннах установлены внутренние элементы производства Casale, а в качестве катализатора используется AmoMax 10.

Сочетание грамотного заводского менеджмента с передовыми технологическими разработками компаний Casale и Clariant обусловило успешную реализацию проекта.

Исходя из ожидаемого повышения производительности, для данного проекта был выбран предварительно восста-

новленный катализатор AmoMax 10RS. Это позволило осуществить активацию при меньшей температуре, что способствовало лучшей защите катализатора как в изотермическом, так и в адиабатическом режиме.

В таблице 2 приведены результаты реализации проекта, включая сравнение ожидаемых показателей производительности с данными тестового пробега после выполнения реконструкции.

Сравнение энергозатрат при базовом сценарии и в ходе тестового пробега после завершения реконструкции выглядит следующим образом:

- Ожидаемое уменьшение — 1,058 млн. БТЕ/СТ
- Фактическое уменьшение — 1,202 млн. БТЕ/СТ, в том числе:
- 0,523 — в результате замены катализатора на новый;
- 0,618 — в результате обновления схемы и внутренних устройств;
- 0,061 — в результате выбора AmoMax 10 RS вместо катализатора на основе магнетита.

Энергоэффективные решения Casale и катализаторы Clariant позволили получить дополнительную экономию энергии в 14%, по сравнению с прогнозом.

Рынок

К 2018 году более 120 предприятий по всему миру перешли на использование новой каталитической системы.

Одной из причин успеха является отсутствие проблем при интеграции продукта в существующие технологические схемы. Переход на AmoMax 10 не сопровождается работами по реконструкции реакторов и поэтому не требует дополнительных капиталовложений.

Выбор в пользу AmoMax 10 ведет к значительному энергосбережению в процессе производства аммиака — за счет сокращения времени активации и большей эффективности при меньших температурах и давлениях.

Быстрый успех AmoMax 10, достигнутый менее чем за 15 лет, является особенно значимым с учетом того, что используемые для синтеза аммиака катализаторы характеризуются длительным сроком службы, который может составлять 20 лет и более.

Первая крупномасштабная загрузка катализатора AmoMax была осуществлена в декабре 2003 года, в китайском городе Ляохэ, на установке по синтезу аммиака в одном из цехов местного завода, выпускающего минеральные удобрения.

Недавно на использование AmoMax 10 перешло одно из предприятий в Болгарии, где в состав установки по производству аммиака входит трехслойный охлаждаемый реактор компании Casale. Переход на AmoMax 10 вместо ранее применявшегося катализатора на основе магнетита позволил снизить давление в контуре на 9 бар, при сохранении прежних показателей производительности по аммиаку — 1150 метрических тонн в сутки.

Экологический эффект

Совокупную годовую экономию энергии на всех установках по синтезу аммиака, где используется AmoMax 10, можно оценить более чем в 1200 ГВт-ч (что сопоставимо с энергопотреблением населенного пункта, насчитывающего 60 тыс. домохозяйств). Такое же количество энергии содержится в 120 млн литров топочного мазута (кубический резервуар с длиной ребра 49 метров, что примерно равно высоте Триумфальной арки в Париже).

Кроме того, экономия 1200 ГВт-ч энергии позволит избежать выброса в окружающую среду 726000 тонн парниковых газов (в пересчете на эквивалент CO₂). Таков суммарный объем выхлопов малолитражного легкового автомобиля со средним расходом топлива 6 л на 100 км после пробега примерно в 5 млрд км. ■

Ракетта

Новый Audi TTS Coupé. Меняй орбиту

Сочетание космических технологий и истинно спортивного характера. Audi TTS Coupé с двигателем мощностью 310 л. с. и роботизированной коробкой передач S tronic® разгоняется до 100 км/ч за 4,6 секунды и рвется вперед, а постоянный полный привод quattro® обеспечивает устойчивость и позволяет проходить повороты в по-настоящему спортивной манере. Инновационная виртуальная приборная панель Audi virtual cockpit интуитивно понятна с первых мгновений. Вся необходимая информация об автомобиле и маршруте отображается на LCD-дисплее, с которого вы можете управлять функциями MMI® и бортовым компьютером. Ничто не отвлекает от покорения новых высот.



Реклама

www.audi.ru

Информационный центр Audi: +7 495 775 8888

[i/audiru](https://www.instagram.com/audiru)

Audi
Vorsprung durch Technik

