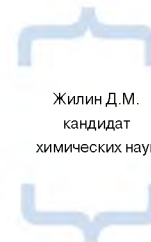


СИНТЕЗ АМИАКА: У ИСТОКОВ ТЕХНОЛОГИИ



Жилин Д.М.
кандидат
химических наук

В 1913 ГОДУ В ГОРОДЕ ОППАУ БЫЛА ЗАПУЩЕНА ПЕРВАЯ УСТАНОВКА СИНТЕЗА АМИАКА. ЭТОМУ СОБЫТИЮ ПРЕДШЕСТВОВАЛИ БУРНЫЕ И ДРАМАТИЧЕСКИЕ СОБЫТИЯ: ОШИБКИ, ЖАРКИЕ ДИСКУССИИ, НЕУДАЧИ И ДАЖЕ ВЗРЫВЫ. ОБ ОШИБКАХ, РЕШЕНИЯХ И ИСТОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АМИАКА ЧИТАЙТЕ В НАШЕМ МАТЕРИАЛЕ

О нужде в аммиаке

В 1898 году, на заседании Британской ассоциации развития науки её президент Вильям Крукс жестко обозначил проблему нехватки соединений азота. Десять страниц его доклада было посвящено анализу урожайности пшеницы, посевных площадей под неё и её потребления. Арифметика была довольно проста: на момент доклада средняя урожайность пшеницы в мире была 8.5 ц/га, она обеспечивала потребности населения стран-потребителей пшеницы, но почти все пригодные земли были уже засеяны. Принимая во внимание рост населения в странах, потребляющих пшеницу, (а предсказывать его научился Мальтус ещё в 1826 году), в течение 30 лет требовалось увеличить урожайность пшеницы до 13.5 ц/га. Обратите внимание: в конце XIX века уже велось научно-обоснованное планирование с горизонтом в 30 лет!

К тому моменту уже давно были известны работы Либиха (1840) о минеральном питании растений, и все знали о необходимости азота, фосфора и калия. Полевые эксперименты Лоуэса и Гильберта показали, что внесение на поле 10 кг чилийской селитры давали прирост урожая в 60 кг. Поэтому Крукс был убежден, что внесение на поля соединений азота способно решить задачу подъёма урожайности на требуемый уровень.

В то время, согласно докладу того же Крукса, в мире были следующие источники соединений азота.

- Залежи гуано, которые к тому моменту уже почти истощились.

- Перегонка каменного угля, в результате которой образовывалось некоторое количество аммиака. Его поглощали серной кислотой, а образовавшийся сульфат аммония использовали в качестве удобрения.

Однако вся Европа в год могла дать не более 400 тыс. тонн этого вещества, что было мало даже по тогдашним меркам.

Великобритании внедрение клевера в севооборот приводило к последующему снижению урожайности.

- Канализационные стоки, которые на тот момент «варварски терялись даром».
- Чилийская селитра – основной источник связанного азота, который использовался на тот момент (1.2 млн. т / год).

Для решения сформулированной Круксом задачи этих источников явно не хватало. Поэтому Крукс поставил задачу фиксации атмосферного азота. К тому моменту уже умели сжигать воздух в электрической дуге. На производство одной тонны чилийской селитры этот способ требовал 14 тыс. кВт ч. Но даже при таких энергозатратах искусственная селитра оказывалась дешевле природной. Мощности одной Ниагарской ГЭС хватило бы на производство 12 млн. тонн чилийской селитры в год, из чего Крукс сделал вывод о коммерческой перспективности данного способа и не стал рассматривать другие. Видимо, такой избирательности способствовал тот факт, что Крукс лично разрабатывал способ сжигания воздуха. Таким образом, обосновав проблему, Крукс указал путь к её решению, который впоследствии оказался тупиковым. Мало того. При всей обоснованности и проработанности выступление Крукса вовсе не послужило источником вдохновения для разработчиков синтеза аммиака. Никто из разработчиков не ссылаясь на Крукса, а Ле-Шателье в своих воспоминаниях прямо писал, что «истоки этих исследований были полностью независимы от забот о практической значимости» и представляли собой «чистую науку».

**ОБРАТИТЕ
ВНИМАНИЕ: В
КОНЦЕ XIX ВЕКА
УЖЕ ВЕЛОСЬ
НАУЧНО-
ОБОСНОВАННОЕ
ПЛАНИРОВАНИЕ
С ГОРИЗОНТОМ
В 30 ЛЕТ!**

- Бобовые растения с азотфиксирующими бактериями в клубеньках. Фиксация азота этим методом требовала севооборота (который к тому моменту использовался уже более двух тысяч лет), но в

В поисках возможности синтеза

История синтеза аммиака с точки зрения «чистой науки» началась в 1823 году, когда Деберейнер обнаружил, что аммиак в очень небольших количествах образовывался при сжигании водорода в недостатке кислорода на губчатой платине. Далее было обнаружено образование аммиака при реакции водорода с оксидом азота и некоторыми нитридами, но с самим водородом в тех же условиях реакция не шла. Из этого возникла теория: водород реагирует только с азотом «в момент выделения». В 1865 году Теллер обнаружил, что железо поглощает заметные количества азота. Он предположил, что образуется нитрид железа и пропустил над ним водород, получив небольшое количество аммиака. Таким образом, фактически, были открыты каталитические свойства железа в реакции синтеза аммиака из элементов.

В 1884 году французский химик Ле-Шателье предложил свой знаменитый принцип смещения химического равновесия. В том же году Рамзай и Янг разлагали аммиак при нагревании на железном и фарфоровом катализаторе. Оказалось, что при 800 С полного разложения не происходит, то есть в системе устанавливается химическое равновесие. В 1901 году Ле-Шателье, базируясь на своем принципе, предположил, что синтез аммиака нужно вести при повышенном давлении (минимум 100 атмосфер). Он даже попытался провести синтез из водорода и кислорода при 200 атмосферах и 600 С, но взрыв разрушил установку, чуть не убив ассистента. После этого Ле-Шателье забросил эксперименты с аммиаком и ничего по этой теме не опубликовал. Как он сам писал позже, он не верил в возможность использования этого синтеза в промышленности, и это было самой досадной ошибкой в его научной карьере. В апреле 1900 года немецкий химик Вильгельм Оствальд, большой специалист в катализе, разработавший, в частности, процесс превращения аммиака в азотную кислоту, оказался на званом обеде рядом с мэром Лейпцига. Зашел разговор о развитии химической промышленности, которую Оствальд представлял мэру как источник огромных прибылей и привел в пример возможный синтез аммиака. Сидевший рядом профессор сельского хозяйства подтвердил, что из трех видов удобрений (фосфорных, калийных и азотных) азотные – самые дорогие и для повышения эффективности сельского хозяйства цену

на них нужно снизить хотя бы в десять раз. Оствальд знал о каталитическом разложении аммония на железе и понимал, что железо, будучи катализатором, ускорит и обратный процесс. Он попросил своих ассистентов пропустить смесь азота с водородом над металлургическим железом, в результате чего был обнаружен аммиак. Метод синтеза аммиака, предложенный Оствальдом, включал пропускание реагентов над железным или медным катализатором с развитой поверхностью, отделение полученного аммиака растворением в воде и запуск непрореагировавших газов обратно в цикл.

Из патристических соображений он решил не публиковать результаты в открытой печати, а запатентовать метод и предложить его немецкой химической промышленности. Момент оказался крайне неудачным с экономической точки зрения: только что рухнул Лейпцигский банк, и переговоры двигались весьма вяло. Тем не менее, компания BASF согласилась воспроизвести метод. Этим занялся инженер компании Карл Бош. У него ничего не получилось: оказалось, что водород реагирует только с азотом, изначально связанным с железом. Оствальд считал, что причиной было железо, восстановленное из пирита (то есть «отравленный» катализатор) и недостаточная осушка газов. Но мы сейчас знаем, что причина была в том, что процесс проводился при атмосферном давлении. Остается загадкой, почему Оствальд не применил принцип Ле Шателье, с которым он, по его собственной автобиографии, дружил. Состояние здоровья не позволило Оствальду плотно заняться решением этих проблем, и он отказался от контракта с BASF и подачи патента.

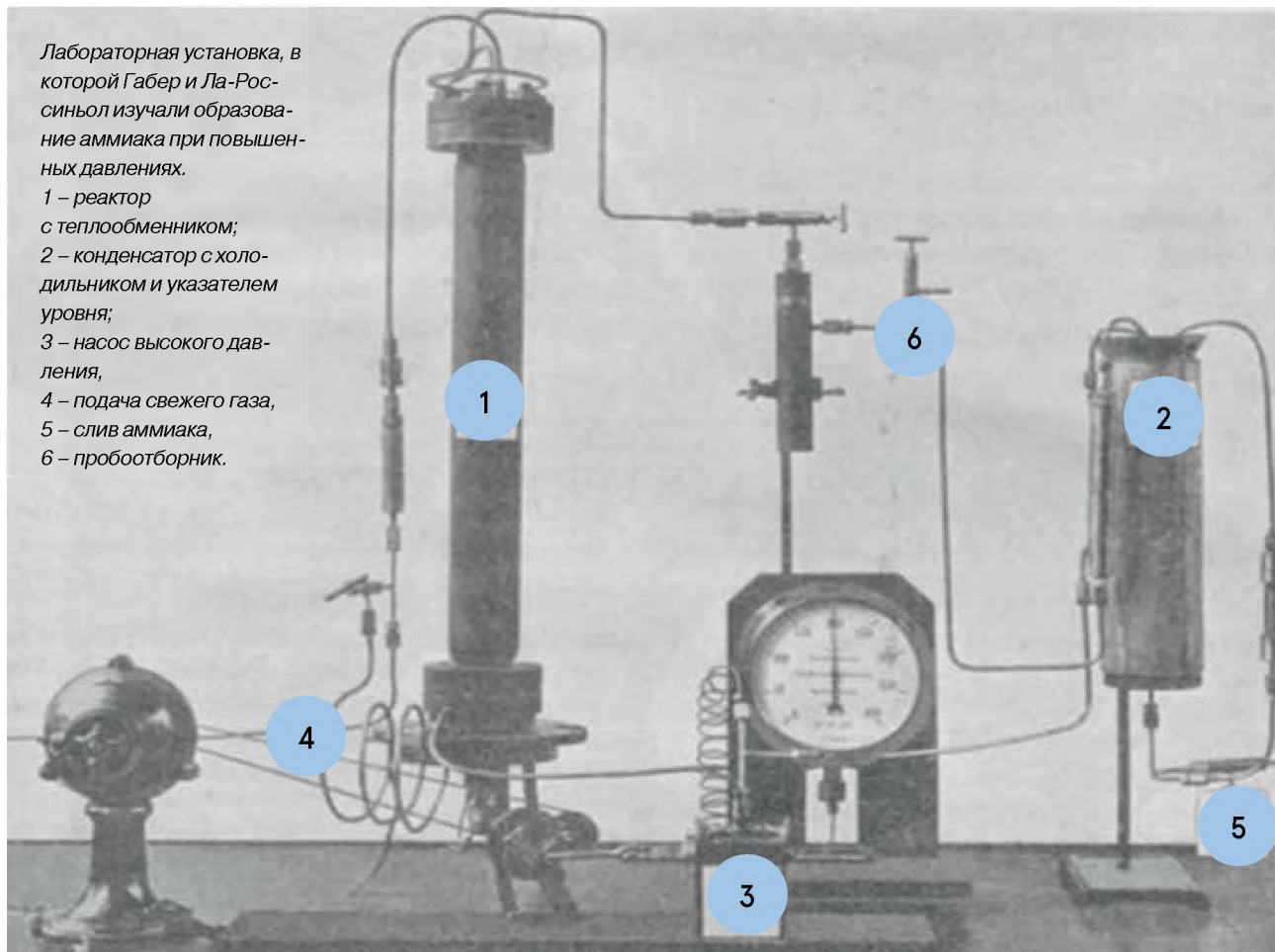
Спустя 20 лет после работы Рамзая и Янга к ней вернулись англичане Перман и Аткинсон, которые решили измерить скорость разложения аммиака при атмосферном давлении. Есть картинка установки. Они определили скорость разложения, причем в разных условиях, они определили, после чего решили в тех же условиях синтезировать аммиак, чтобы установить, есть ли в системе химическое равновесие. Им удалось синтезировать аммиак только на железе при 800-900 С, причем влияние влаги на синтез было противоречивым. Параллельно с Перманом, по заказу Австрийской химической фабрики, разложение и синтез аммиака начали изучать Габер и Оордт, работавшие в Высшей технической школе Карлсруэ. Они тоже попытались приблизиться к равновесию

с двух сторон, причем при атмосферном давлении. Есть картинка установки. Их результаты не совпадали с результатами Пермана. Но это было не самое сложное. В 1884 году Вант-Гофф предложил формулу для расчета константы равновесия из теплового эффекта и энтропии реакции. Из этой формулы следовало, что зависимость логарифма константы равновесия от температуры представляет собой прямую, наклон которой есть тепловой эффект реакции, деленный на некий коэффициент, постоянный для всех реакций. В 1907 году Вальтер Нернст указал, что величина наклона, полученная Габером и Оордтом не соответствует давно известному тепловому эффекту реакции синтеза аммиака. Он сам провел синтез аммиака при повышенном давлении и переопределил значения констант равновесия, получив результаты, соответствующие тепловому эффекту. Габер упорно продолжал определять константы равновесия при атмосферном давлении. Они не соответствовали результатам Нернста, но зато Габер достиг равновесия с двух сторон. В 1907 году Нернст и Габер встретились лично, и Нернст убедил присутствующих в собственной правоте. Самое досадное, что из результатов Нернста следовала невозможность промышленного синтеза аммиака.

В 1908 году Габер с Ла-Россинолом, наконец-то, изучили эту реакцию при 30 атмосферах, и они вполне соответствовали результатам, полученным при одной атмосфере. Из результатов следовало, что для получения равновесной концентрации аммиака в 8% при 600 С требовалась давление в 200 атм. Эти требования были более достижимы, чем следовавшие из результатов Нернста. Однако даже с этими условиями химическая промышленность на тот момент дела не имела. Более того, при существовавших на тот момент катализаторах разумной скорости достижения равновесия можно было достичь лишь при 700 С. Поэтому требовалось разработать либо более совершенные катализаторы, либо оборудование для работы под очень высоким давлением. Тем не менее, Габер и Ла-Россинол провели реакцию синтеза в автоклаве при 200 атмосферах – максимум, что было доступно в Карлсруэ. Они же разработали схему, в которой образующиеся газы охлаждали, отделяя жидкий аммиак, а непрореагировавшие азот с водородом возвращали в реактор. Также они обнаружили, что осмий и уран позволяют снизить температуру синтеза до 550 С. При 175 атмосферах на выходе получалось 8% аммиака.

Лабораторная установка, в которой Габер и Ла-Росиньол изучали образование аммиака при повышенных давлениях.

- 1 – реактор с теплообменником;
- 2 – конденсатор с холодильником и указателем уровня;
- 3 – насос высокого давления,
- 4 – подача свежего газа,
- 5 – слив аммиака,
- 6 – пробоотборник.



От лаборатории к промышленной установке.

Информацию о работах Габера получила компания BASF и в июле 1909 года отправила в Карлсруэ двух своих инженеров – Боша и Митташа. Они вполне разглядели перспективу перевода синтеза на промышленные рельсы. В марте 1910 года компания приняла решение о начале работ по синтезу аммиака. Ответственным был назначен Бош.

Две основных проблемы – дешевые катализаторы и промышленное оборудование для высокого давления – никуда не делись. В то время промышленность работала с давлением максимум в 200 атмосфер, которое использовалось для сжижения воздуха при комнатной температуре. Третьей проблемой было получение больших количеств чистого азота и водорода.

Чтобы решить проблему катализаторов, Бош с командой вернулись к железу. Занимавшийся этим вопросом Митташ заметил, что примеси довольно сильно влияют на его катали-

тическую активность. Его сотрудники начали активно исследовать многокомпонентные катализаторы, исследуя самые разнообразные примеси – хлориды, сульфаты и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. ВРЕЗ Не понял Перелопатив за 18 месяцев около 2500 катализаторов, они остановились на железе с примесями оксида алюминия и поташа. Подобный катализатор используют до сих пор. В 1913 году был построен первый реактор – стальная труба высотой 8 м и диаметром 45 см, укрытая бетонным бункером для защиты от взрыва. Проработав восемь часов, труба вздулась и треснула. Проблема оказалась в том, что водород восстанавливал углерод в стали до метана, и сталь теряла твердость. Попытки покрыть трубу изнутри другими металлами успехом не увенчались. Из-за разного термического расширения покрытия облетали. Бош, выходец из семьи потомственных водопроводчиков, решил проблему очень изящно: он использовал внутреннюю трубу из низкоуглеродистой стали, поместив её во внешнюю трубу из высокоуглеродистой.

ПЕРВЫЙ ЗАВОД ПО ПРОИЗВОДСТВУ АММИАКА В ОППАУ ЗАРАБОТАЛ В 1913 ГОДУ И ПРОИЗВОДИЛ 30 ТОНН АММИАКА В ДЕНЬ

Высокоуглеродистая сталь придавала системе прочность, а низкоуглеродистая изолировала её от водорода. Кроме того, между трубами были тонкие каналы, а во внешней трубе – небольшие отверстия для высвобождения растворенного водорода. Этот реактор был впервые запущен в марте 1911 года.

Первый завод по производству аммиака в Оппау заработал в 1913 году и производил 30 тонн аммиака в день. Изначально водород получали газификацией угля (обработка раскаленного угля перегретым паром).

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Позже продукты газификации дополнительно пропускали над оксидом железа, проводя реакцию сдвига:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Образующийся углекислый газ поглощали водой под давлением. Азот изначально получали сжижением воздуха, но быстро перешли на генераторный газ – продукт реакции избытка угля с воздухом:

$$2C + O_2 = 2CO$$

Генераторный газ также вводили в реакцию сдвига. Остатки угарного газа поглощали аммиачными комплексами меди при давлении в 200 атмосфер. Саму реакцию синтеза проводили при 500 С и давлении до 200 атм.



СИНТЕЗ АММИАКА ОКАЗАЛ ВСЕСТОРОННЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА РАЗВИТИЕ ЦИВИЛИЗАЦИИ, КАК ПОЗИТИВНОЕ, ТАК И НЕГАТИВНОЕ

Влияние на развитие цивилизации

Первоначально преимущества синтеза аммиака перед другими способами фиксации азота были неочевидны. Цианамидный способ (через реакцию карбида кальция с азотом воздуха) развивался параллельно до начала 1930х годов. Примерно до того же времени синтезировали оксиды азота сжиганием воздуха.

Тем не менее, синтез аммиака оказал всестороннее воздействие на развитие цивилизации, как позитивное, так и

негативное. С одной стороны, это был серьезный технологический прорыв, позволивший работать с высокими температурами и давлениями.

Доступный аммиак (и, как следствие – азотная кислота) позволили развивать производство соды и органических красителей. С другой стороны, благодаря производству аммиака Германия не имела проблем с сырьем для производства взрывчатых веществ в Первой мировой войне, что явно затянуло эту войну и, помимо всего прочего, привело к революции в России. Ну и самое

главное: решило ли производство аммиака задачу подъема урожайности? Само по себе - нет. Так, с 1895 года (доклада Крукса) по 1950 год (когда повсюду применяли не только удобрения, но и пестициды) урожайность пшеницы в Великобритании возросла всего с 19 до 25 т/га. Гораздо более сильный рост – до 65 ц/га – случился к 1980 году. Так что надежды Крукса на азотные удобрения как на панацею не оправдались. Проблему роста урожайности пришлось решать комплексно. Как, впрочем, и любую другую серьезную проблему. 