

Αμμωνία

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΙ ΚΛΑΔΟΙ

Ιστορική αναδρομή

- Η αμμωνία ήταν γνωστή στους αρχαίους Αιγυπτίους, στους Ρωμαίους, στους χυτευτές των Βυζαντίου και στους αλχημιστές του μεσαίωνα, οι οποίοι περιγράφανε την παρασκευή της και τις ιδιότητές της.
- Την παρασκεύαζαν από τη θέρμανση άλατος (NaCl) και ούρων.
- Η ονομασία **αμμωνία** προέρχεται από το όνομα του **Άμμωνος Διός** (**Amun-Ra**, ο θεός των Αιγυπτίων).
- Οι Ρωμαίοι αποκαλούσαν τις αποθέσεις χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) κοντά στον Ναό του Amun-Ra στην αρχαία Λιβύη *sal ammoniacus* (άλας του Amun).
- Κατά πάσα πιθανότητα αυτές οι αποθέσεις προέρχονταν από τα ούρα και τις κοπριές των καμηλών.
- Με την ονομασία αυτή εμφανίζεται στα γραπτά κείμενα του Πλίνιου.

Ιστορική αναδρομή



- Ο πρώτος που παρασκεύασε καθαρή αμμωνία σε αέρια μορφή ήταν ο Άγγλος Joseph Priestley (1733-1804).
- Το 1774, ο Priestley συνέλεξε αέρια αμμωνία με θέρμανση του χλωριούχου αμμωνίου με άσβεστο (CaO), στην "πνευματική σκάφη" (pneumatic trough) πάνω από επιφάνεια υδραργύρου.
- Παρατηρώντας την αλκαλική αντίδραση υδατικού διαλύματος αυτού του αερίου, το ονόμασε αλκαλικό αέρα (alkaline air).
- Ο Priestley διέσπασε την αμμωνία με σπινθήρες ηλεκτρικού ρεύματος και παρατήρησε ότι σχηματίζεται άζωτο και υδρογόνο, το οποίο καίόμενο σχημάτιζε σταγόνες νερού.

Ιστορική αναδρομή

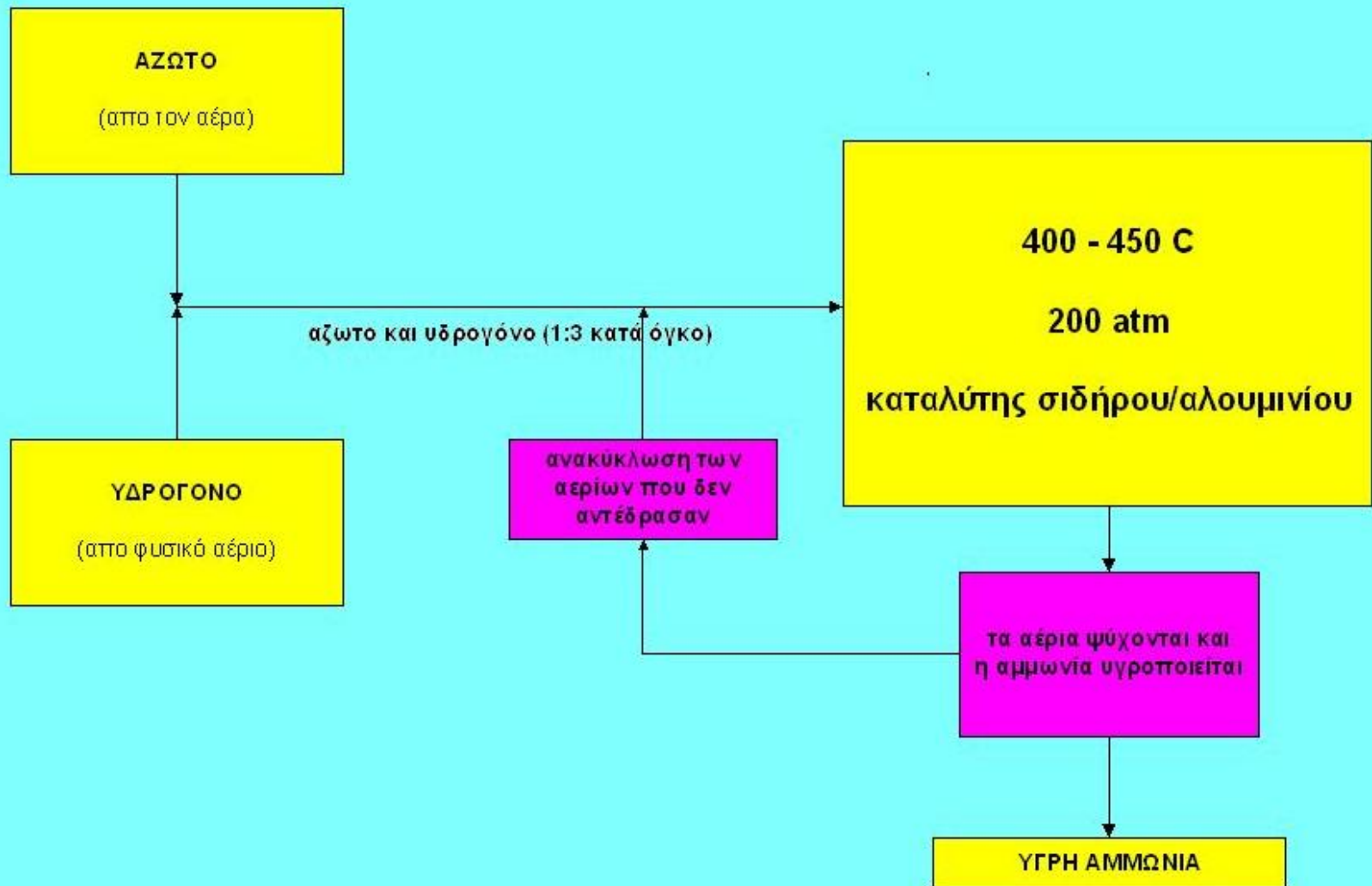
- Το 1785, ο Claude Louis Berthollet (1748-1822) επιβεβαίωσε τη χημική σύσταση της αμμωνίας.
- Η μέθοδος του Priestley χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή αμμωνίας σε μικρή κλίμακα σχεδόν μέχρι και τις αρχές του 20ου αιώνα.
- Η βιομηχανική παραγωγή της αρχίζει στα πρώτα χρόνια του 20ου αιώνα στην Γερμανία όταν γίνεται συνείδηση ότι σε οποιοδήποτε ναυτικό αποκλεισμό θα ήταν αδύνατο να προμηθευθούν κρίσιμες πρώτες ύλες από το εξωτερικό.
- Μία από τις πιο βασικές πρώτες ύλες ήταν το quano, που προμηθεύονταν από την Χιλή.
- Το quano ήταν πλούσιο σε νιτρικά και αποτελούσε βασική πρώτη ύλη για την βιομηχανία εκρηκτικών.

Το χημικό σύστημα



- Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και μετατοπισμένη προς τα αριστερά (τα αντιδρώντα) καθώς το άζωτο είναι ένα πολύ σταθερό μόριο λόγω του τριπλού δεσμού του.
- Οι περισσότερες προσπάθειες που είχαν γίνει έως τότε για αντίδραση του αζώτου με υδρογόνο ώστε να παραχθεί αμμωνία είχαν αποτύχει.
- Το μυστικό της επιτυχίας στην μέθοδο των Haber-Bosh ήταν η χρήση κατάλληλου καταλύτη σιδήρου-αλουμινίου (το αλουμίνιο ήταν την εποχή εκείνη ένα εξωτικό και ακριβό μέταλλο) ο οποίος υποβοηθούσε την αντίδραση προς τα προϊόντα (προς τα δεξιά).

Μέθοδος Haber-Bosh

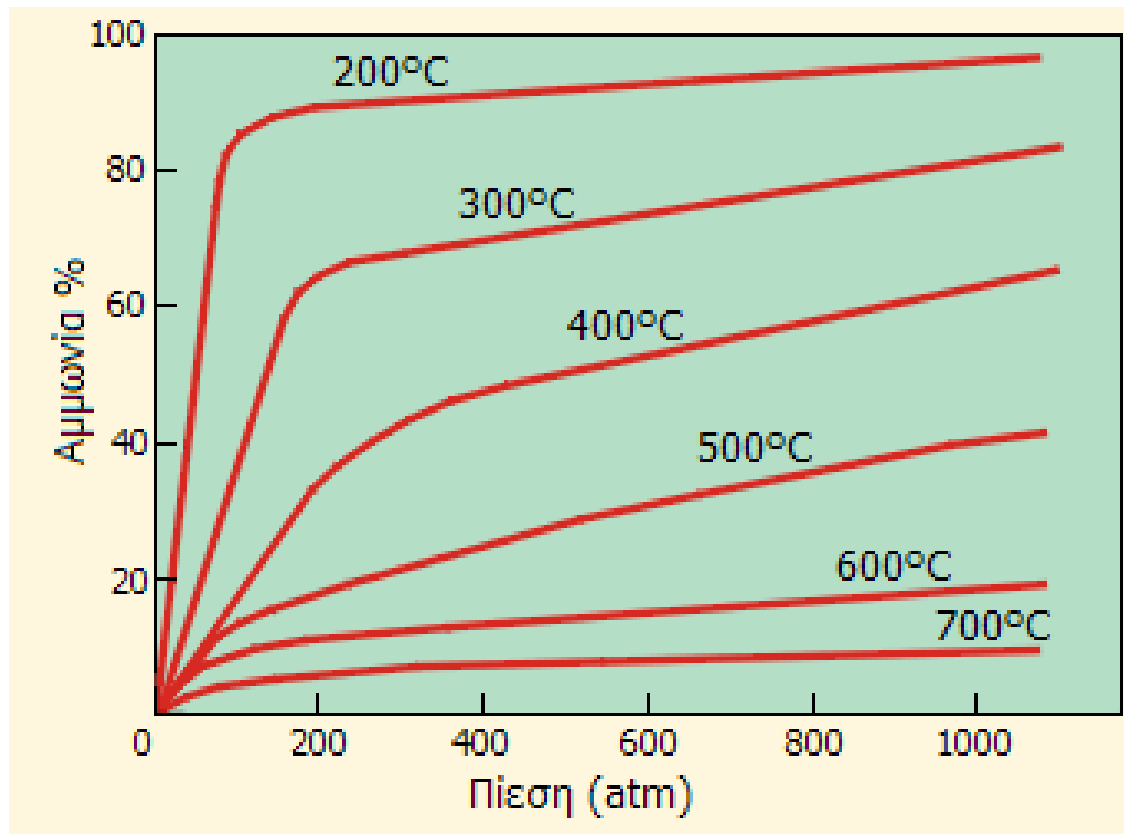


Το χημικό σύστημα



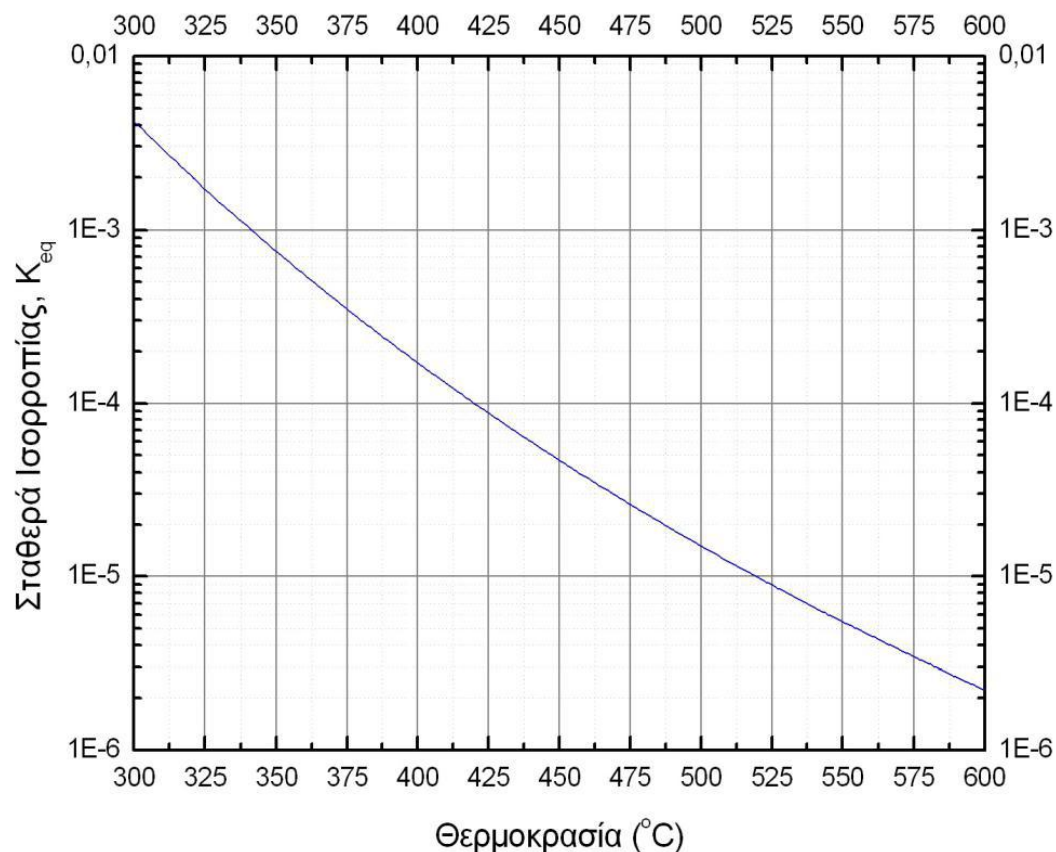
- Καθώς στην ισορροπία μετέχουν αέρια, υπάρχει επίδραση της πίεσης.
- Η αύξησης της πίεσης, με την αρχή του Le Chatelier, στρέφει την ισορροπία προς την πλευρά των λιγότερων moles.
- Η υψηλή πίεση που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή στρέφει την ισορροπία προς την πλευρά της αντίδρασης όπου υπάρχουν λιγότερα μόρια και επομένως μικρότερη πίεση (προς τα δεξιά δηλαδή προς τα προϊόντα).

Επίδραση της πίεσης



- Στους 200°C και στις 750 atm η απόδοση προσεγγίζει το 90-95%, ωστόσο οι τόσο υψηλές πιέσεις δημιουργούν προβλήματα αντοχής, έτσι τελικά χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες και πιέσεις γύρω στους 500°C και 200 atm, αντίστοιχα, όπου οι αποδόσεις είναι μόλις 10-20%.

Επίδραση της θερμοκρασίας



$$K_{eq} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

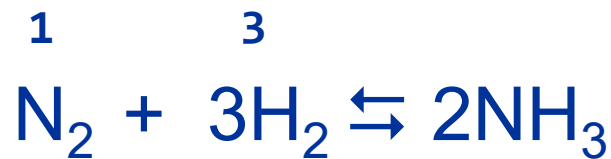
Temperature (°C)	K _{eq}
25	6.4 x 10 ²
200	4.4 x 10 ⁻¹
300	4.3 x 10 ⁻³
400	1.6 x 10 ⁻⁴
500	1.5 x 10 ⁻⁵

Το χημικό σύστημα

- Έτσι στην μέθοδο γίνεται ένας συμβιβασμός και χρησιμοποιείται τέτοια θερμοκρασία έτσι ώστε και η ταχύτητα της αντίδρασης να είναι ικανοποιητική και το τελικό μίγμα αερίων στην ισορροπία να περιέχει ικανοποιητικό ποσοστό αμμωνίας (περιέχει περίπου 15% NH_3 που μπορεί να θεωρηθεί μικρό).
- Κατά την διάρκεια της παραγωγής, η NH_3 απομακρύνεται σαν υγρό με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετατοπίζεται διαρκώς προς τα προϊόντα.

6.4 Εφαρμογές (12)

- Κατά την παραγωγή αμμωνίας με τη μέθοδο Haber- Bosh (400 °C, 200 atm) και αρχικό μίγμα αερίων N₂ - H₂ σε αναλογία 1:3, η περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε αμμωνία ήταν 36,3% v/v.
- Να υπολογισθεί η K_p για αυτές τις συνθήκες.



αντιδρούν

$x \qquad 3x$

παράγονται

$2x$

μένουν

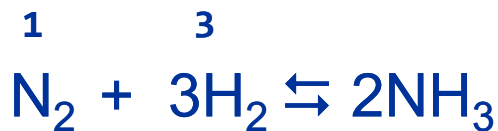
$1-x$

$3(1-x)$

$2x$

$4-2x$

6.4 Εφαρμογές (12)



αντιδρούν

x

3x

παράγονται

2x

μένουν

1-x

3(1-x)

2x

4-2x

- Η μερική πίεση κάθε συμμετέχοντος αερίου ισούται με το γραμμοριακό του κλάσμα στο συνολικό μίγμα.

$$p\text{NH}_3 = \frac{n\text{NH}_3}{n} P = \frac{2x}{4-2x} P \quad = 0,363P \quad \Rightarrow x = 0,53$$

$$p\text{NH}_3 = 72,1 \text{ atm}$$

$$p\text{N}_2 = 31,97 \text{ atm}$$

$$p\text{H}_2 = 95,93 \text{ atm}$$

$$P = 200 \text{ atm}$$

$$Kp = \frac{(p\text{NH}_3)^2}{(p\text{N}_2) \times (p\text{H}_2)^3} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

Το χημικό σύστημα

$$Kp = \frac{\left(\frac{2x}{n_0 - 2x} \times P \right)^2}{\left(\frac{n_{N_2} - x}{n_0 - 2x} \times P \right) \times \left(\frac{n_{H_2} - 3x}{n_0 - 2x} \times P \right)^3} = \frac{4x^2}{(n_{N_2} - x) \times (n_{H_2} - 3x)^3} \times \frac{(n_0 - 2x)^2}{P^2}$$

γραμμωριακό του κλάσμα στο συνολικό μίγμα

$$n_{N_2} \quad n_{H_2} \quad n_0 = n_{N_2} + n_{H_2}$$



x

3x

2x

$$n_{N_2} - x$$

$$n_{H_2} - 3x$$

$$2x$$

$$n = n_0 - 2x$$

αντιδρούν

παράγονται

μένουν

6.4 Εφαρμογές (13)

- Να εφαρμόσετε το μοντέλο στην περίπτωση αναλογίας αρχικού μίγματος N-H 1:3, πίεσης 200 atm και απόδοσης μετατροπής 15%.

$$Kp = \frac{4x^2}{(n_{N_2} - x) \times (n_{H_2} - 3x)^3} \times \frac{(n_0 - 2x)^2}{P^2}$$

$$x = 0,15n_{N_2}$$

$$n_{H_2} = 3n_{N_2}$$

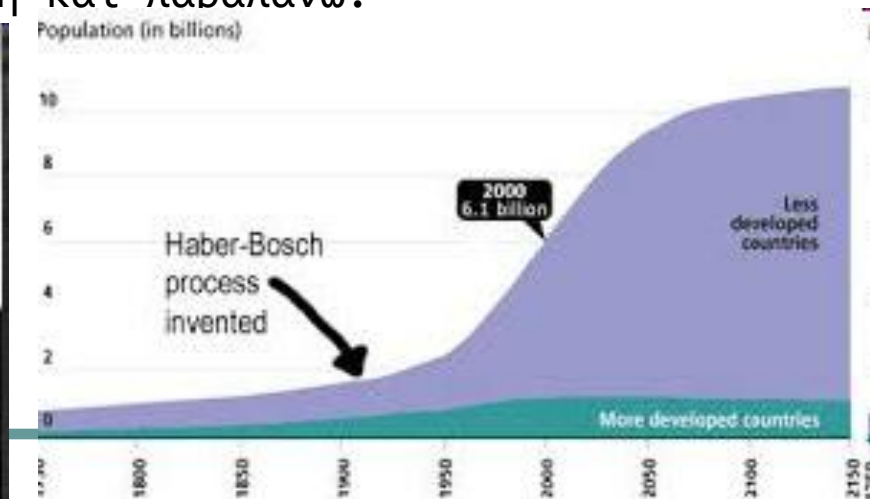
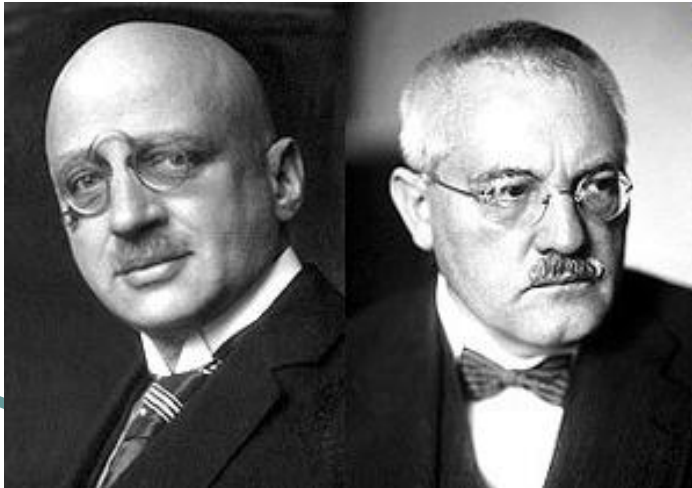
$$P = 200$$

$$Kp = \frac{4 \times (0,15n_{N_2})^2 \times [(n_{N_2} + 3n_{N_2}) - (2 \times 0,15n_{N_2})]^2}{(n_{N_2} - 0,15n_{N_2}) \times [3n_{N_2} - (3 \times 0,15n_{N_2})]^3 \times (200)^2}$$

$$\Rightarrow Kp = 2,18 \times 10^{-6}$$

Ιστορική αναδρομή

- Για την ανακάλυψή του αυτή ο Haber τιμήθηκε με το βραβείο Nobel Χημείας που του απονεμήθηκε το 1918.
- Ο Bosh θεωρήθηκε πρωτεργάτης στην βιομηχανική χημεία υψηλών πιέσεων και τιμήθηκε επίσης με το βραβείο Nobel Χημείας το 1931 για την εφαρμογή της μεθόδου του Haber σε βιομηχανική κλίμακα
 - την εποχή εκείνη ήταν δύσκολο από τεχνικής πλευράς να κατασκευάσεις βιομηχανικές εγκαταστάσεις που να μπορούν να δεχθούν πιέσεις 200 atm ή και παραπάνω.



Ιστορική αναδρομή

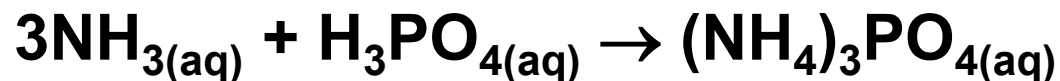
- Ήδη από το 1913 η γερμανική εταιρεία BASF παράγει περίπου 30 τόνους αμμωνία την ημέρα στο εργοστάσιό της.
- Η παραγόμενη αμμωνία χρησιμοποιείται στην παρασκευή εκρηκτικών αλλά και ως λίπασμα στην αγροτική παραγωγή.
- Η αμμωνία σε υγρή μορφή χρησιμοποιείται και ως έχει σαν λίπασμα το οποίο ψεκάζεται στο χωράφι.
- Συνήθως όμως χρησιμεύει στην παρασκευή του νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) το οποίο θεωρείται απαραίτητο λίπασμα για τα φυτά.

Λιπάσματα αμμωνίου

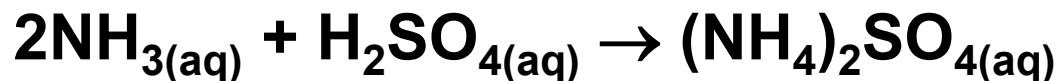
- Λίπασμα νιτρικού αμμωνίου ...



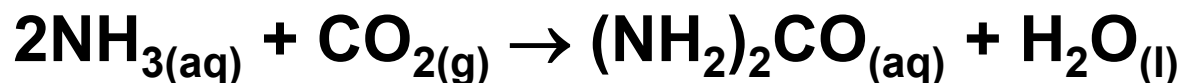
- Λίπασμα φωσφορικού αμμωνίου



- Λίπασμα θειικού αμμωνίου ...



- Λίπασμα ουρίας ...

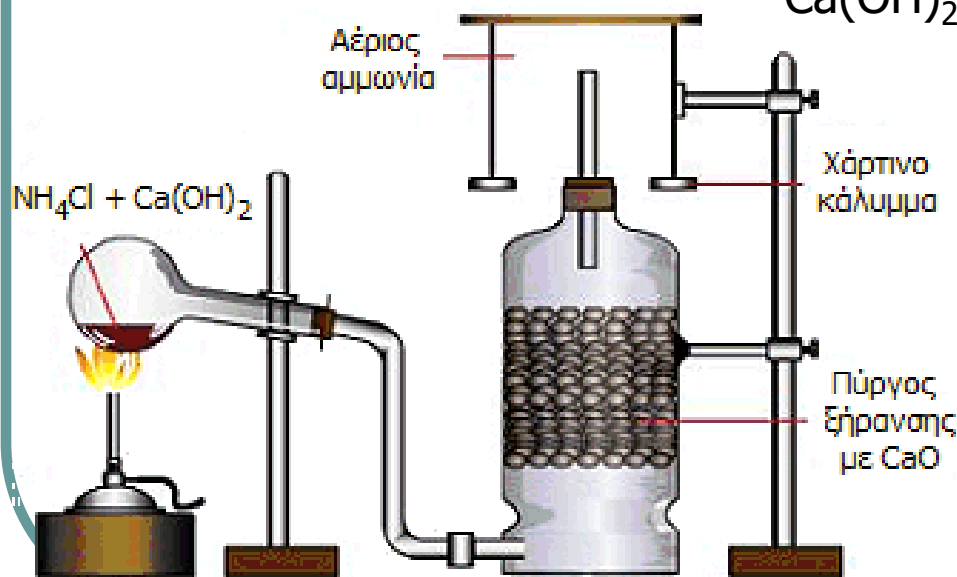
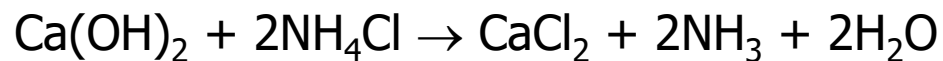


Άλλες χρήσεις...

- Η αμμωνία χρησιμοποιείται, επίσης, στην παραγωγή
 - Νιτρικού οξέος: $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
 - Συνθετικών ινών: nylon
 - Εκρηκτικών: NH_4NO_3
 - Φαρμακευτικών: sulfonamides

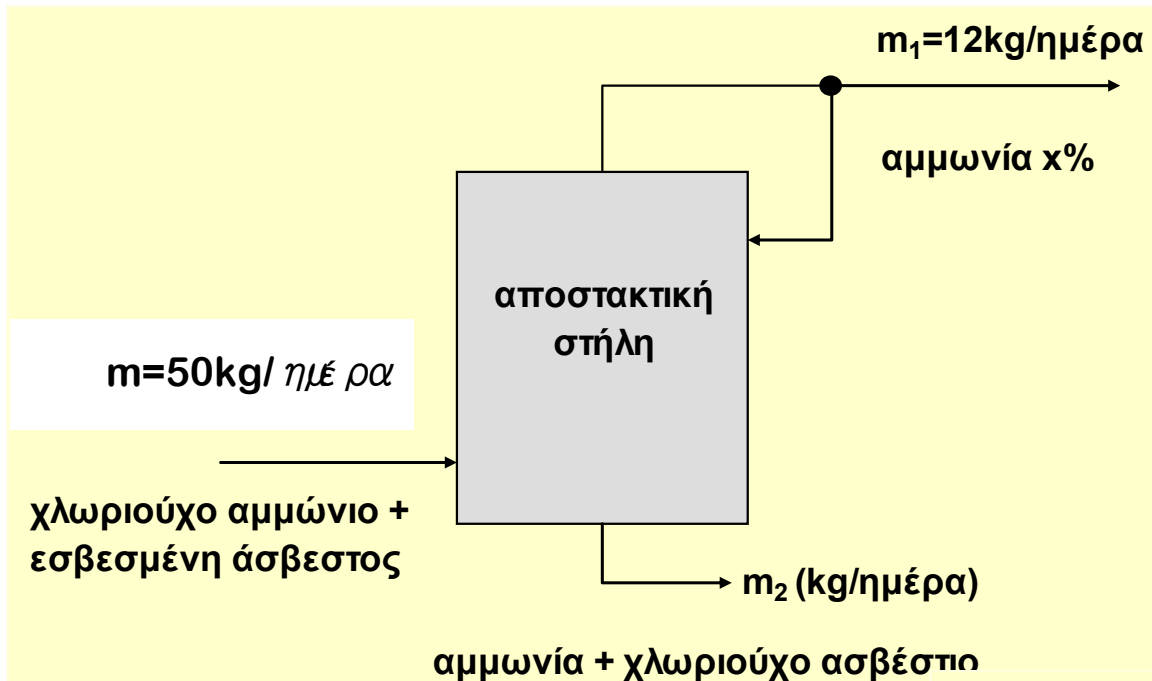
Παραγωγή μικρής κλίμακας

- Σε μικρή κλίμακα, η αμμωνία παρασκευάζεται εύκολα με απόσταξη.
- Θερμαίνεται κάποιο άλας του αμμωνίου (συνήθως NH_4Cl) με ή με εσβεσμένη άσβεστο ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



- Η ξήρανση της παραγόμενης αμμωνίας μπορεί να επιτευχθεί με διαβίβαση μέσω πύργου ή σωλήνα ξήρανσης που περιέχει CaO .
- Η αέρια αμμωνία μπορεί να συλλεχθεί σε ανεστραμμένο κύλινδρο, επειδή είναι ειδικώς ελαφρύτερη από τον αέρα.

6.4 Εφαρμογές (10)



Σε αποστακτική στήλη εισέρχεται ποσότητα 50 Kg/ ημέρα μείγματος που αποτελείται από 72% κ.β. χλωριούχο αμμώνιο και 28% κ.β. εσβεσμένη άσβεστος και το αέριο προϊόν είναι 12kg/ημέρα.

Μέρος της εκροής της κορυφής ανακυκλώνεται και η περιεκτικότητα του προϊόντος σε αμμωνία.

Έσοδα: $K_1 = -286x^2 + 593x - 228$

Έξοδα: $K_2 = 234x^2 - 354x + 188$

Να προσδιορίσετε την % περιεκτικότητα του προϊόντος σε αμμωνία και την % περιεκτικότητα του πυθμένα σε αμμωνία με κριτήριο τη μεγιστοποίηση του κέρδους από την πώληση της αμμωνίας.

6.4 Εφαρμογές (10)

Έσοδα: $K_1 = -286x^2 + 593x - 228$

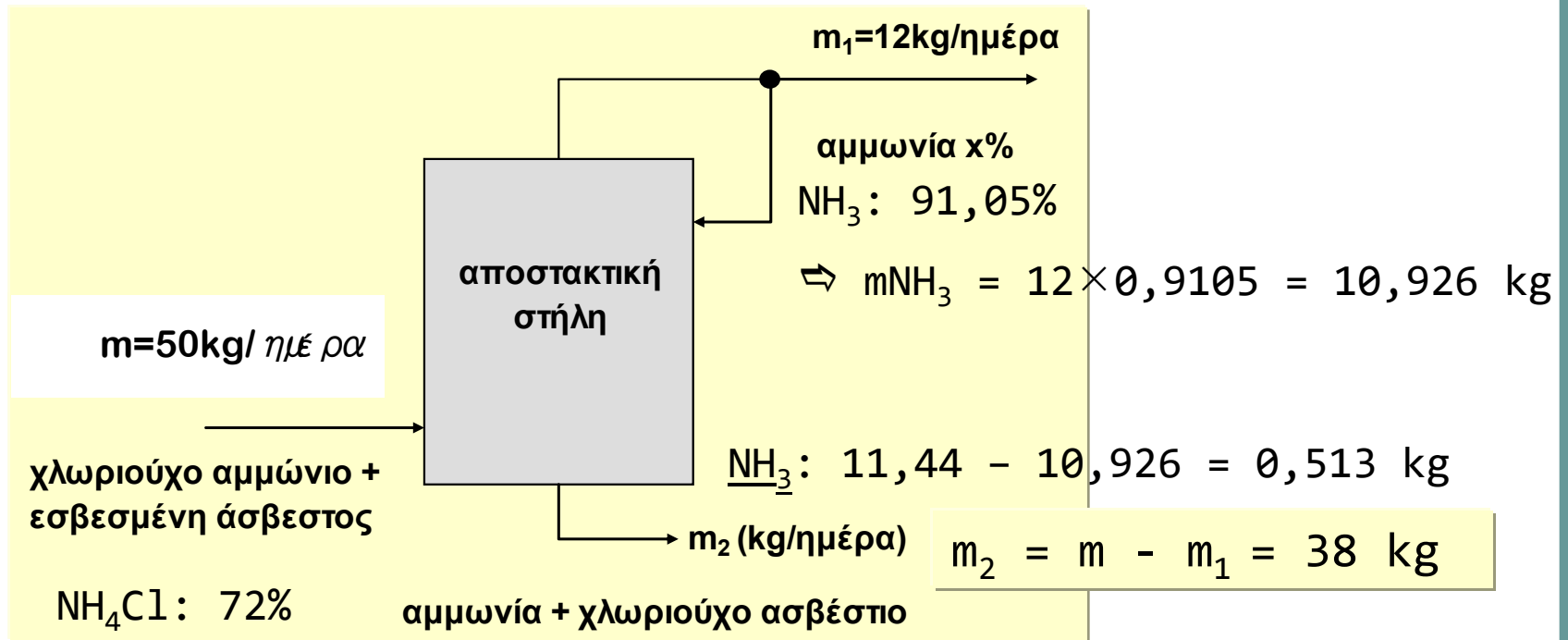
Έξοδα: $K_2 = 234x^2 - 354x + 188$

- Κέρδος = Έσοδα - Έξοδα
$$\begin{aligned} &= -268x^2 + 596x - 228 - 234x^2 + 354x - 188 \\ &= -250x^2 + 947x - 416 \end{aligned}$$

- Max: $dK/dx = 0$
$$\Rightarrow -1040x + 947 = 0$$

$$\Rightarrow x = 0,9105 \%$$

6.4 Εφαρμογές (10)



$$\Rightarrow m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 50 \times 0,72 = 36 \text{ kg} \quad \underline{\text{NH}_3}: 36 \times 31,775\% = 11,44 \text{ kg}$$

$\text{NH}_4\text{Cl}:$	NH_3	HCl
53,5	17	36,5
100	$? = 31,775\%$	

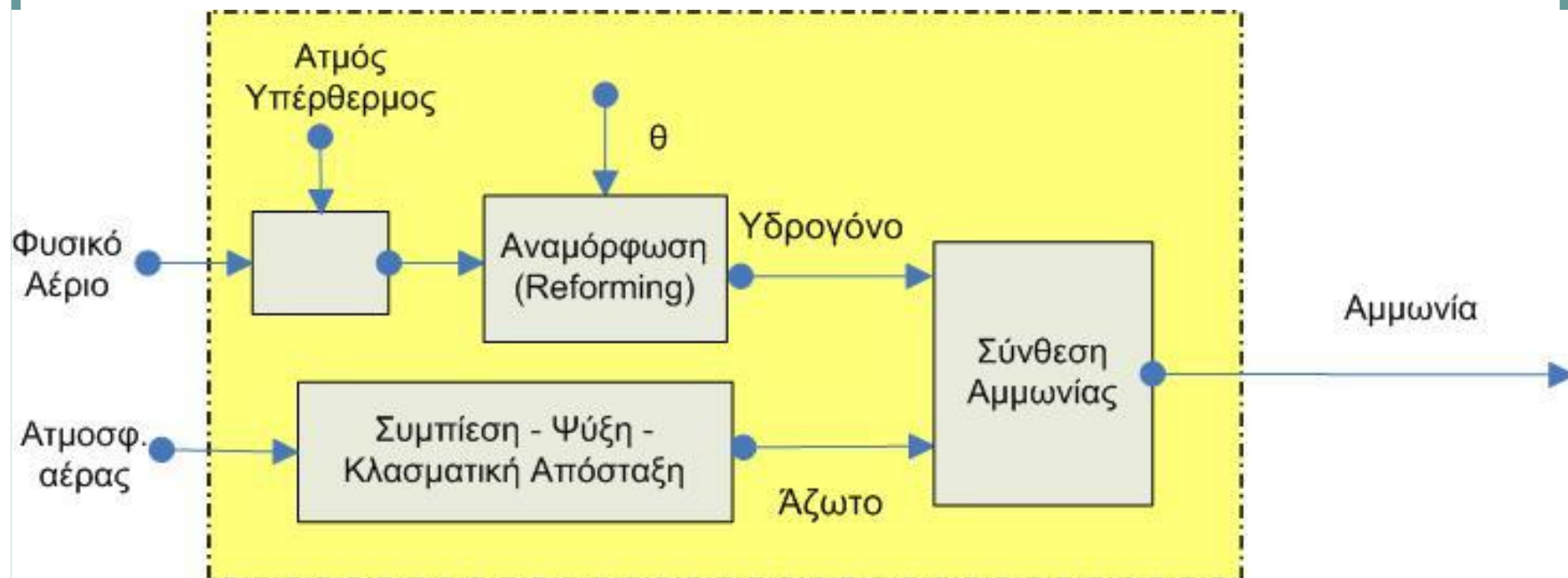
Στα 38 kg περιέχονται 0,513 kg NH_3
 Στα 100

= 1,35%

Βιομηχανική παραγωγή

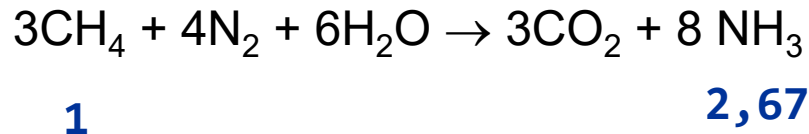
- Η βιομηχανική σύθεση της αμμωνίας περιλαμβάνει διάφορα στάδια τα οποία καταλήγουν στην απομόνωση του αζώτου (ξεκινώντας από ατμοσφαιρικό αέρα) και του υδρογόνου (ξεκινώντας από φυσικό αέριο).
- Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού, τόσο για τη σύνθεση H_2 από το φυσικό αέριο, με αντιδράσεις της μορφής
 - $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ (steam reforming)
- όσο και για την απομάκρυνση του παραγόμενου CO μέσω της
 - $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ (water gas shift).
- Απαιτούνται επίσης τεράστιες ποσότητες ενέργειας για τη θέρμανση και συμπίεση των αερίων:
 - το 1% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας καταναλώνεται σε μονάδες σύνθεσης αμμωνίας.

Βιομηχανική παραγωγή

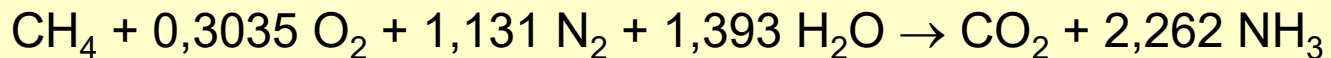


Βιομηχανική παραγωγή

- Σε μια προσεκτικά σχεδιασμένη βιομηχανική μονάδα πραγματοποιείται η όσο δυνατόν πληρέστερη αξιοποίηση της αναγωγικής ισχύος του μεθανίου, όπως και της εκλυόμενης θερμότητας από τα εξώθερμα στάδια των αντιδράσεων.

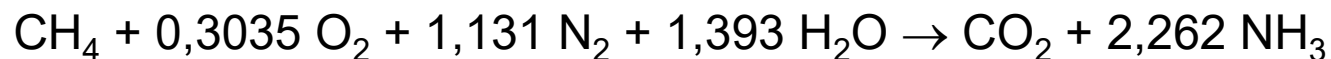


- Ωστόσο, στην πράξη, μέρος του μεθανίου θα πρέπει να καεί για να καλύψει μέρος της συνολικά απαιτούμενης θερμικής ενέργειας

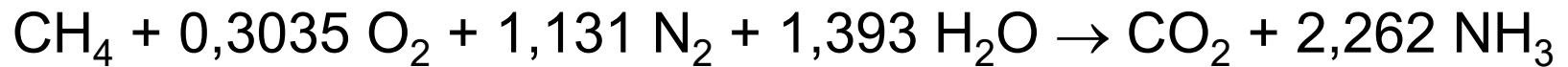


6.4 Εφαρμογές (11)

- Χημική βιομηχανία έχει μονάδα παραγωγής αμμωνίας (NH_3) με τη μέθοδο Haber-Bosh (σε πίεση 200 atm και θερμοκρασία 400 °C), χρησιμοποιώντας μεθάνιο (CH_4) ως πηγή υδρογόνου (H_2), το οποίο παράγεται με αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό (steam reforming) και απομάκρυνση του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO) (water gas shift).
- Η μονάδα έχει ήδη συμφωνήσει για την προμήθεια 150 tn μεθανίου την ημέρα.
- Καθώς η βιομηχανία θέλει να εγκαταστήσει μονάδα κλασματικής απόσταξης του υγροποιημένου αέρα για την επιτόπια παραγωγή αζώτου, με απόδοση 75%, ποια πρέπει να είναι η δυναμικότητα της μονάδας (σε $\text{m}^3 \text{N}_2/\text{ημέρα}$) ώστε να καλύπτονται οι ανάγκες της μονάδας σύνθεσης αμμωνίας;



6.4 Εφαρμογές (11)



$$150/16 = 9,375 \text{ Mmoles} \quad 9,375 \times 1,131 = 10,6 \text{ Mmoles}$$

N₂ που απαιτείται για την παραγωγή = 10,6 Mmoles

N₂ που θα παραχθεί από κλασματική απόσταξη = 10,6/0,75

$$= 14,14 \text{ Mmoles}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{(14,14 \times 10^6) \times (0,082) \times (400 + 273)}{200} = 3,9 \times 10^6 \text{ L}$$

$$= 3,9 \times 10^3 \text{ m}^3$$

$$= 3900 \text{ m}^3/\text{day}$$