

Производство азотной кислоты

Технологические свойства азотной КИСЛОТЫ

- Безводная азотная кислота (моногидрат HNO_3) - бесцветная жидкость с температурой кристаллизации $-41,6^\circ\text{C}$, температурой кипения $-82,6^\circ\text{C}$ и плотностью -1.513 г/м^3 . Смешивается с водой во всех отношениях, образуя при этом индивидуальные соединения – гидраты состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- ***Азеотропный состав кислоты 68,4% (мас.)***

Химические свойства

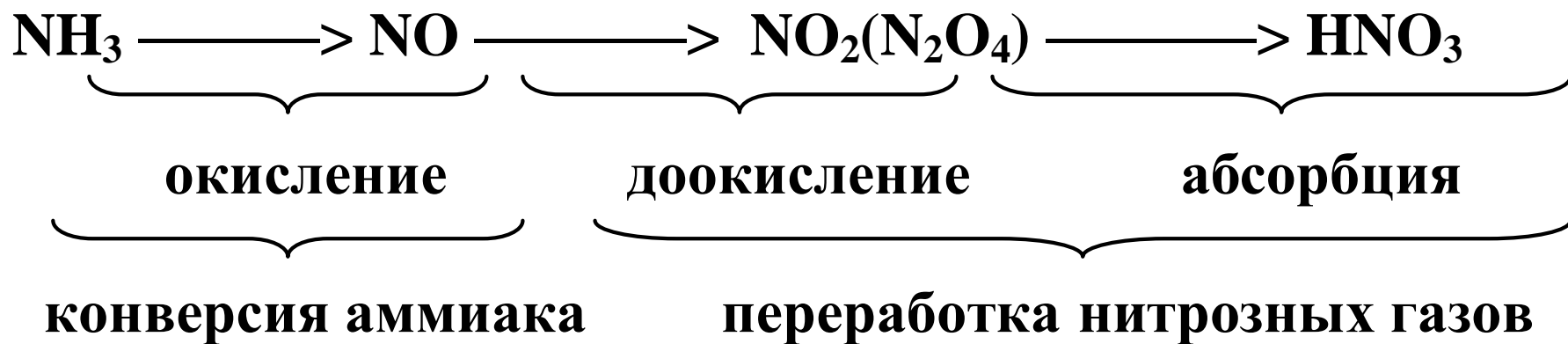
- Безводная азотная кислота малоустойчива термически
- $4\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \Delta\text{H}$.
- $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \Delta\text{H}$.
- Золото, некоторые металлы платиновой группы (родий и иридий) и тантал инертны к азотной кислоте во всём диапазоне концентраций, остальные металлы реагируют с ней, ход реакции при этом определяется её концентрацией. *В концентрированном виде пассивирует железо и его сплавы.*

Применение азотной кислоты

- в производстве минеральных удобрений (75-85 %);
- в военной промышленности (дымящая — в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, разбавленная — в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих);
- в станковой графике — для травления печатных форм (офортных досок, цинкографических типографских форм и магниевых клише).
- в производстве красителей и лекарств (нитроглицерин)
- в ювелирном деле — основной способ определения золота в золотом сплаве;

Общая схема азотнокислотного производства

- Существуют два способа производства азотной кислоты:
- получение разбавленной кислоты с последующим концентрированием
- непосредственное получение концентрированной кислоты.



Окисление аммиака до оксида азота

(II)

- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta H \quad \Delta H = 907,3 \text{ кДж}, \quad (1)$
- $4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta H \quad \Delta H = 1104,9 \text{ кДж}, \quad (2)$
- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta H \quad \Delta H = 1269,1 \text{ кДж}, \quad (3)$
- $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta H \quad \Delta H = 110 \text{ кДж}. \quad (4)$
-
- Реакция 3 термодинамически наиболее вероятна

Применение катализатора

- Для ускорения целевой реакции окисления до оксида азота (II) применяют селективно действующие катализаторы. В современных установках используют платиновые катализаторы в виде пакета сеток из сплава платины с 7,5% родия или двухступенчатые катализаторы в виде слоя таблетированной смеси оксидом железа (III) и хрома (III).

Влияние температуры

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	
		298 ⁰ К	1173 ⁰ К
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	-226,0	-246,2	-414,6
$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-317,2	-326,9	-335,2

- вероятность реакции окисления до оксида азота (II) с повышением температуры возрастает почти вдвое, а реакции окисления до азота почти не изменяется.

Состав АмВС

- При стехиометрическом соотношении компонентов в АмВС степень превращения аммиака в оксид азота (II) не превышает 0,65 дол. ед.
- Для увеличения выхода оксида азота (II) процесс ведут при отношении $O_2 : NH_3 = 1,8 : 2,0$, что соответствует содержанию в АмВС 0,095 – 0,105 об. долей аммиака и 0,18–0,19 об. долей кислорода

Давление

- Повышение давления ускоряет процесс окисления аммиака за счет увеличения концентрации реагентов и производительности катализатора
- При этом снижается выход оксида азота (II) и увеличивается эрозия и унос катализатора, что удорожает продукцию

Время контактирования

- Время контактирования может быть рассчитано из формулы

$$\tau_k = \frac{V_k}{W},$$

- где V_k – объем катализатора, определяемый в случае платинового катализатора числом сеток в пакете;
- W – объемная скорость АмВС
- Время контактирования зависит от природы катализатора и составляет: для платиновых катализаторов 10^{-4} – 10^{-5} с, для окисных катализаторов около 10^{-2} с.

Оптимальный режим контактирования

- температура 800°C ,
- давление $0,1\text{--}1,0\text{ МПа}$,
- молярное отношение $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,8\text{--}2,0$,
- время контактирования $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}\text{ с}$.

Окисление оксида азота (II)

- При окислении оксида азота (II) в оксид азота (IV) в этой системе протекают три параллельных реакции:
 - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 - \Delta\text{H}$, где $\Delta\text{H} = 112,3$ кДж (1)
 - $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 - \Delta\text{H}$, где $\Delta\text{H} = 57,0$ кДж (2)
 - $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 - \Delta\text{H}$, где $\Delta\text{H} = 40,0$ кДж (3)
- Все реакции обратимы, протекают в гомогенной системе с выделением тепла и уменьшением объема.
- Понижение температуры и повышение давления сдвигает равновесие реакций вправо.

Значение K_p реакции окисления оксида азота (II) для различных температур

$t^{\circ}\text{C}$	20	100	500	700	800	900
K_p	$1,24 \cdot 10^{14}$	$1,82 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Состав нитрозных газов, поступающих на абсорбцию

Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, представляют сложную смесь различных оксидов азота (NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O), элементарного азота, кислорода и паров воды.

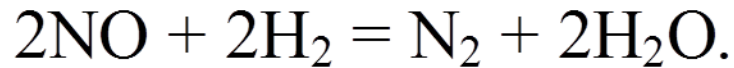
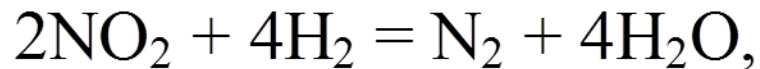
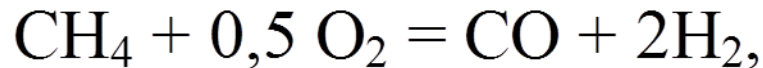
Абсорбция оксида азота (IV)

- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 - \Delta\text{H}, \quad (1)$
- $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 - \Delta\text{H}, \quad (2)$

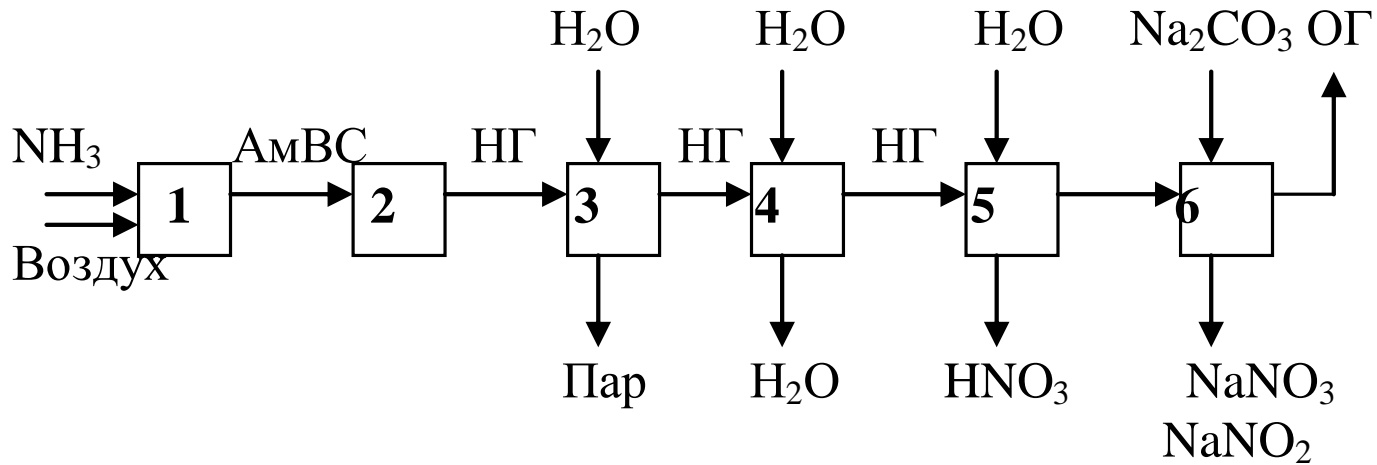
- $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{H}, \quad (3)$
- ***СУММАРНО***
- $3\text{NO}_{2\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_{3\text{ж}} + \text{NO}_{\text{г}} - \Delta\text{H}, \quad (4)$
- $3\text{N}_2\text{O}_{4\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_{3\text{ж}} + 2\text{NO}_{\text{г}} - \Delta\text{H}, \quad (5)$

- Концентрация получаемой азотной кислоты зависит от температуры, давления, парциального давления оксида азота (IV) в поглощаемой газовой смеси и концентрации образовавшейся кислоты.
- При понижении температуры и концентрации кислоты и повышении давления степень абсорбции оксида азота (IV) водной азотной кислотой возрастает
- ***При атмосферном давлении и температуре 25⁰С абсорбция оксида азота практически прекращается, когда концентрация кислоты достигает 0,65 мас. долей.***

Очистка отходящих газов



Принципиальная схема производства

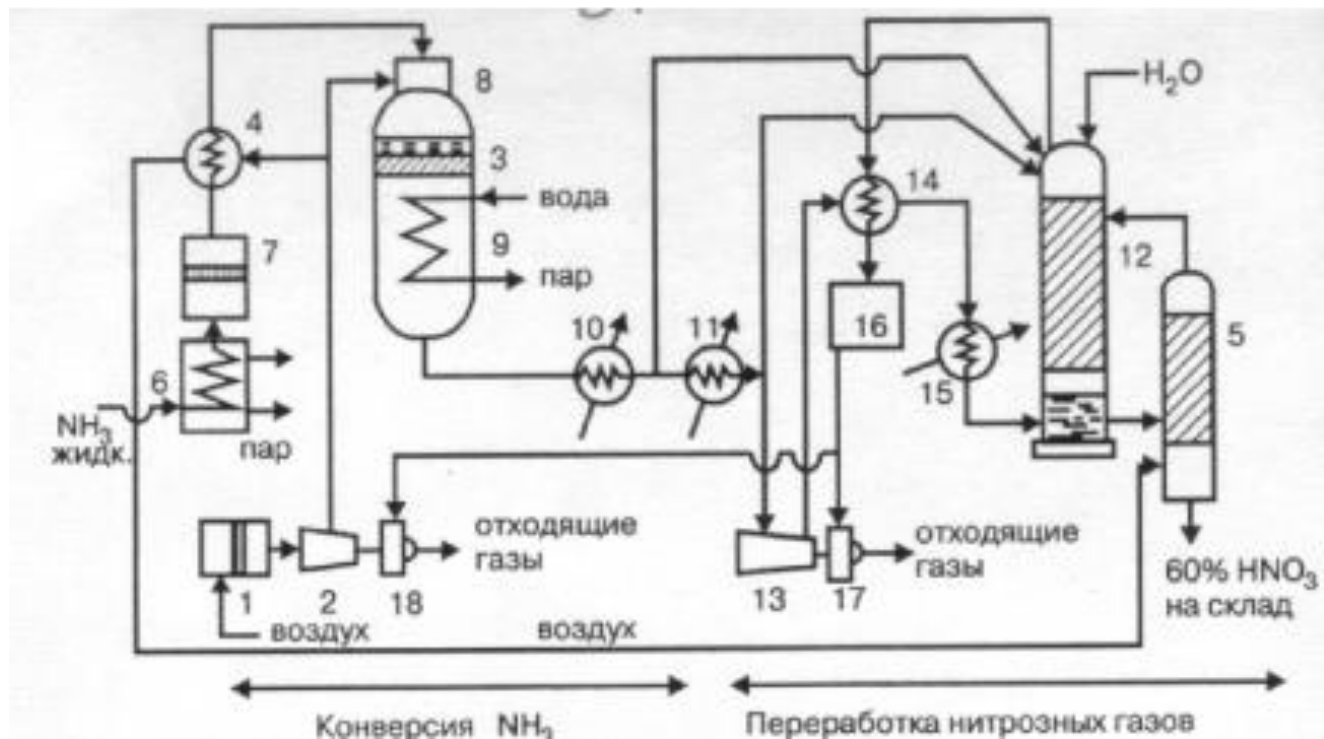


1 – очистка аммиака и воздуха и их смешение; 2 – окисление аммиака на катализаторе; 3,4 – охлаждение нитрозных газов с использованием теплоты процесса окисления; 5 – окисление оксида азота (II) и образование азотной кислоты; 6 – очистка (нейтрализация) отходящих газов. АмВС – аммиачно-воздушная смесь; НГ – нитрозные газы; ОГ – отходящие газы

Характеристики технологических схем производства разбавленной азотной КИСЛОТЫ

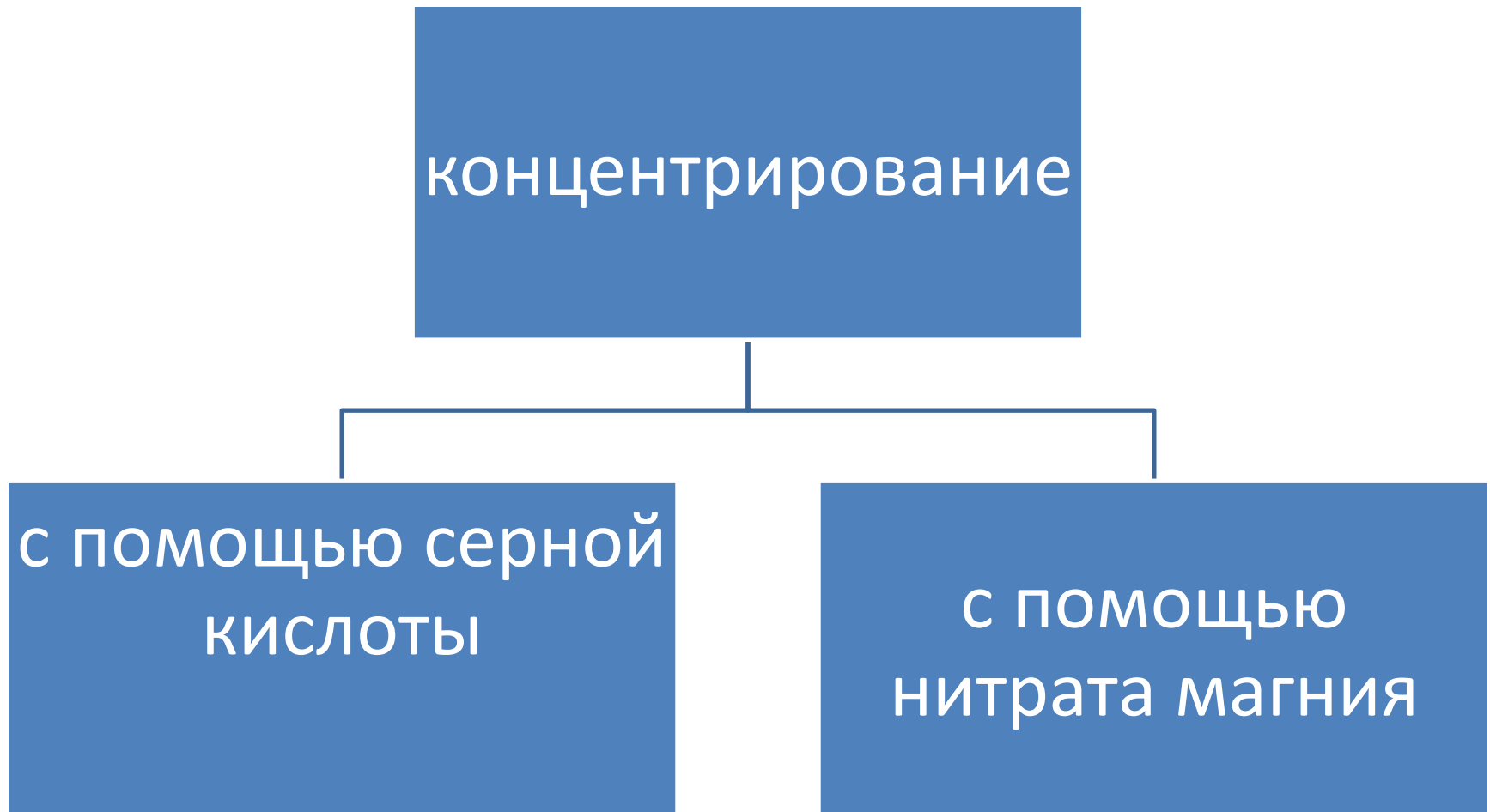
NH ₂ —>NO—>NO ₂ —>HNO ₃		Тип системы	Степень превращения	Особенности процесса
Давление на всех стадиях P = 0,1 МПа		I	0,90	Большой абсорбционный объем; необходимость улавливания NO ₂
Давление на всех стадиях P > 0,1 МПа		II	0,98	Высокие потери катализатора
Давление на I стадии P = 0,1 МПа	Давление на II стадии P > 0,1 МПа	III	0,96–0,98	Устранены недостатки I и II типа

Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72



1 – фильтр очистки воздуха; 2 – воздушный компрессор;
 3 – контактный аппарат; 4 – подогреватель газообразного аммиака; 5 – продувочная колонна; 6 – испаритель жидкого аммиака; 7 – фильтр очистки аммиака; 8 – смешительная камера контактного аппарата; 9 – встроенный котел-утилизатор; 10 – экономайзер (водонагреватель); 11 – холодильник; 12 – абсорбционная колонна; 13 – нитрозный компрессор; 14 – подогреватель отходящих газов; 15 – холодильник-конденсатор; 16 – система каталитической очистки выхлопных газов; 17, 18 – рекуперационные газовые турбины

Концентрирование азотной кислоты

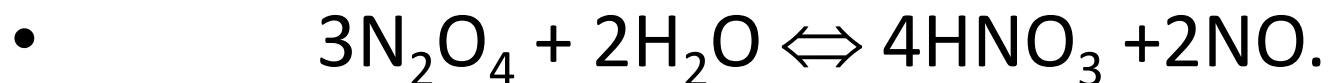


Прямой синтез концентрированной азотной КИСЛОТЫ

- *1 Выделение тетроксид азота из нитрозного газа:*



- *2 Образование азотной кислоты:*



- *3 Окисление оксида азота (II) концентрированной азотной кислотой:*

