

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

по курсу

“Общая химическая технология”

для студентов специальности 0902

всех форм обучения

ЧАСТЬ 2

Сумы
Изд-во СумГУ
2006

ГЛАВА 2 ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

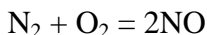
2.1 Проблема «связанного» азота

2.1.1 Потребности народного хозяйства в соединениях азота

Соединения азота имеют исключительное значение для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Их потребляют производства азотной кислоты, разнообразных минеральных удобрений, полимерных материалов, взрывчатых веществ и ракетных топлив, красителей, фармацевтических препаратов.

Азот принадлежит к числу достаточно распространенных химических элементов. Его кларк (% мас.) для планеты в целом составляет 0,01, для земной коры равен 0,04, для атмосферы – 75,5. Формы существования азота в земной коре весьма разнообразны. Он входит в состав минералов, содержится в каменном угле, нефти и других видах ископаемого топлива. Важнейшее значение имеет азот для жизни на Земле, являясь одним из элементов, входящих в состав белковых структур. На рис. 2.1 представлены формы существования азота на земле и содержание элемента в них.

Основным природным источником азота является атмосфера. Масса азота в ней составляет $4 \cdot 10^{15}$ тонн. Однако газообразный молекулярный азот представляет одно из самых устойчивых химических веществ. Энергия связи в молекуле азота равна 940,5 кДж/моль. В естественных условиях лишь незначительное количество атмосферного азота переходит в биологически усвояемую форму в результате грозových разрядов по реакции



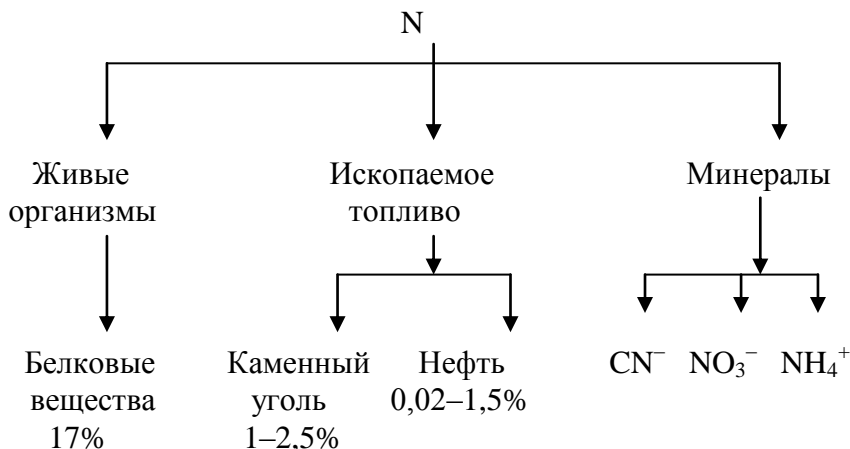


Рисунок 2.1 – Формы существования азота в литосфере

или непосредственно фиксируется ограниченными видами растений в форме аминокислот в ходе фотосинтеза, катализируемого ферментами



Большинство организмов (высшие растения и животные) усваивают азот в виде его соединений со степенью окисления -3 и не могут использовать азот атмосферы. То же относится и к использованию соединений азота в промышленности.

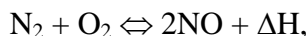
Скорость перевода атмосферного азота в состояние, в котором он может быть усвоен или реализован, в природных процессах весьма мала. В среднем половина необходимого для жизни азота возвращается через атмосферу за 10^8 лет. В то же время организация современного культурного земледелия связана с непрерывным уносом усвояемого азота с посевных площадей, достигающим 88 млн тонн в год, а это 90 % азота, необходимого для питания растений. Поэтому

первоочередная задача – непрерывное пополнение запасов азота в почве в усвояемой растениями форме. До конца XIX столетия источником «связанного» азота служили естественные удобрения и лишь в незначительной степени природные соли – нитраты натрия и калия, запасы которых в природе весьма ограничены. Увеличение масштабов культурного земледелия и потребностей промышленности в разнообразных соединениях азота потребовали разработки промышленных способов получения этих соединений, то есть способов «связывания» атмосферного азота.

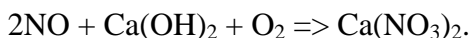
2.1.2 Методы связывания атмосферного азота

В начале XX века почти одновременно были разработаны три технических метода синтеза соединений из молекулярного азота: *дуговой, цианамидный и аммиачный*.

1 В основе **дугового метода** лежит эндотермическая реакция прямого окисления азота кислородом воздуха, протекающая при температуре около 3000°C в пламени вольтовой дуги:



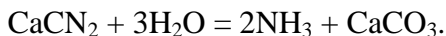
где $\Delta\text{H} = 179,2$ кДж с последующим доокислением оксида азота (II) и получением нитрата кальция:



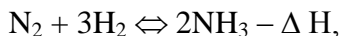
2 **Цианамидный метод** основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция реагировать при температуре около 1000°C молекулярным азотом с образованием кальцийцианамида



где $\Delta H = 300$ кДж с последующим превращением кальцийцианамида в аммиак



3 Аммиачный метод, в основе которого лежит реакция взаимодействия азота и водорода:



где $\Delta H = 111,6$ кДж.

Сравнительная энергоёмкость этих методов фиксации азота приведена в табл. 2.1

Таблица 2.1 – Энергоёмкость методов фиксации азота

Метод	Затраты энергии на производство 1 т аммиака, кДж
Дуговой	$7 \cdot 10^4$
Цианамидный	$1,2 \cdot 10^4$
Аммиачный	$0,5 \cdot 10^4$

Энергетически наиболее выгоден аммиачный метод фиксации, что и обусловило его широкое промышленное внедрение.

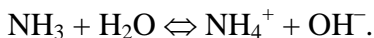
2.2 Получение аммиака. Общие сведения

Аммиак является важнейшим и практически единственным соединением азота, производимым в промышленных масштабах из азота атмосферы. Таким образом, его следует рассматривать как полупродукт для получения всех остальных соединений азота.

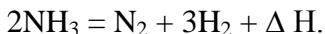
2.2.1 Технологические свойства аммиака

Аммиак NH_3 – бесцветный газ с резким запахом с температурой кипения $+33,35^{\circ}\text{C}$ и температурой плавления $+77,75^{\circ}\text{C}$. Аномально высокие температуры кипения и плавления аммиака объясняются ассоциацией его молекул вследствие высокой полярности их и образования водородных связей. Аммиак хорошо растворим в воде (750 литров в литре воды), ограниченно растворим в органических растворителях.

В водных растворах аммиака содержатся его гидраты состава $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующие эвтектики, а также незначительное количество ионизированных молекул в результате реакции



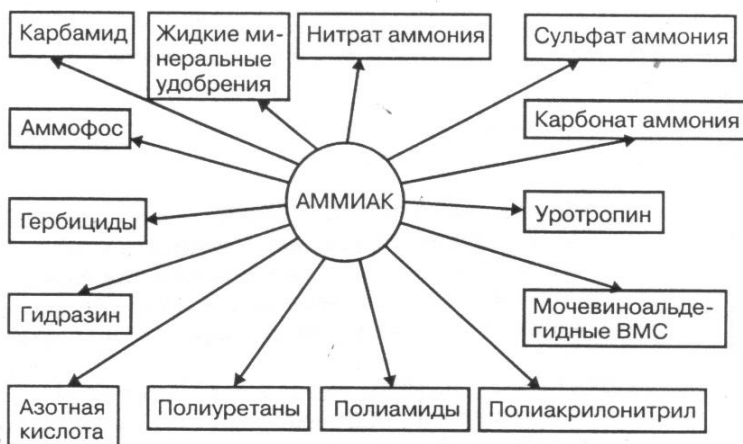
Константа равновесия этой реакции равна $1,75 \cdot 10^{-5}$, что соответствует степени диссоциации 0,004. При температурах выше 1300°C аммиак диссоциирует на азот и водород:



Сухой аммиак образует с воздухом взрывчатые смеси, пределы взрываемости которых зависят от температуры и при 18°C ограничены интервалом содержания аммиака в газовой смеси от 0,155 до 0,270 об. долей. Эта особенность системы «аммиак–воздух» учитывается при производстве азотной кислоты окислением аммиака, в котором сырьем является аммиачно–воздушная смесь.

2.2.2 Области использования аммиака

Аммиак – ключевой продукт для получения многочисленных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности, сельском хозяйстве и быту. На основе аммиака в настоящее время производятся практически все соединения азота, используемые в качестве целевых продуктов и полупродуктов неорганической и органической технологии. На рис. 2.2 представлены основные направления использования аммиака в промышленности и сельском



хозяйстве.

Рисунок 2.2 – Использование аммиака

2.2.3 Сырье для производства аммиака

Сырьем в производстве аммиака является азотоводородная смесь (АВС) стехиометрического состава $N_2 : H_2 = 1 : 3$. Так как ресурсы атмосферного азота практически неисчерпаемы, сырьевая база аммиачного производства определяется вторым компонентом смеси – водородом, который может быть получен разделением обратного коксового газа, газификацией твердого топлива, конверсией природного газа (рис. 2.3).

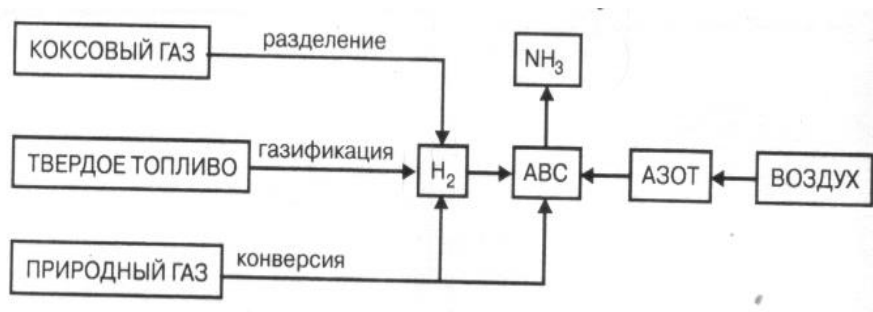


Рисунок 2.3 – Сырьевые ресурсы производства аммиака

Структура сырьевой базы производства аммиака менялась, и сейчас свыше 90% аммиака вырабатывается на основе природного газа. В табл. 2.2 приведена динамика изменения структуры основных видов сырья аммиачного производства.

Таблица 2.2 – Изменение сырьевой базы производства аммиака

Виды сырья	Доля сырья по годам, %					Энергоемкость, тонн усл. топлива
	1960	1965	1970	1975	1980	
Твердое топливо	32,0	15,9	10,4	5,7	1,5	3,73
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	5,3	2,07
Природный газ	16,3	59,9	72,3	79,6	92,2	1,50

Азотоводородная смесь независимо от метода ее получения содержит примеси веществ, некоторые из которых являются каталитическими ядами, вызывающими как обратимое (кислород, оксиды углерода, пары воды), так и необратимое (различные соединения серы и фосфора) отравление катализатора. С целью удаления этих веществ АВС подвергается предварительной очистке, методы и глубина которой зависят от их природы и содержания, то есть от способа производства АВС. Обычно АВС, получаемая конверсией природного газа, содержит оксид углерода (IV), метан, аргон, следы кислорода и до 0,4% об. оксида углерода (II).

Для очистки АВС в промышленности используются методы абсорбции жидкими поглотителями (мокрый метод) и адсорбции твердыми поглотителями (сухой метод). При этом процесс очистки может производиться на различных стадиях производства:

- исходного газа перед подачей его на конверсию;
- конвертированного газа для удаления из него оксида углерода (IV);
- азотоводородной смеси непосредственно перед синтезом аммиака (тонкая очистка АВС).

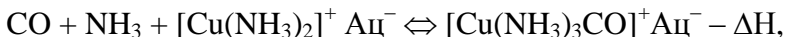
Первые два процесса рассматриваются при описании соответствующих производств.

Тонкая очистка АВС достигается хемосорбцией примесей жидкими реагентами и окончательно каталитическим гидрированием их или промыванием АВС жидким азотом.

Для удаления оксида углерода (IV) и сероводорода АВС промывают в башнях с насадкой щелочными реагентами, образующими с ними нестойкие термические соли: водным раствором этаноламина или горячим, активированным добавкой диэтанолamina, раствором карбоната калия. При этом протекают соответственно реакции:

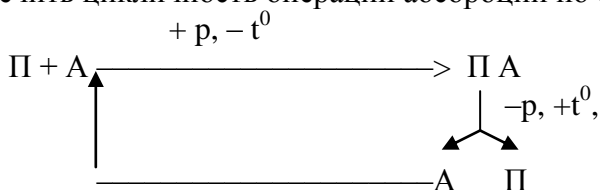


Оксид углерода (II) удаляют из АВС промывкой ее медно-аммиачным раствором ацетата меди



где $\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$.

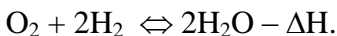
Применяемые для хемосорбции абсорберы образуют с поглощаемыми из АВС нестойкие соединения. Поэтому при нагревании их растворов и снижении давления происходит десорбция растворенных примесей, что позволяет легко регенерировать абсорбент, вернуть его в процесс и обеспечить цикличность операции абсорбции по схеме



где П – поглощаемая из АВС примесь; А – абсорбент; ПА – соединение примеси и абсорбента.

Более эффективным методом очистки АВС от оксида углерода (II) является применяемая в современных установках промывка АВС жидким азотом при -190°C , в процессе которой из нее удаляются, помимо оксида углерода (II), метан и аргон.

Окончательная очистка АВС достигается каталитическим гидрированием примесей, получившим название *метанирования, или предкатализа*. Этот процесс проводится в специальных установках метнирования (рис. 2.4) при температуре $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и давлении около 30 МПа на никель–алюминиевом катализаторе ($\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$). При этом протекают экзотермические реакции восстановления кислородсодержащих примесей до метана, который не является ядом для железного катализатора, а вода конденсируется при охлаждении очищенного газа и удаляется из него:



Если в предкатализе используется железный катализатор, то в процессе гидрирования также образуется некоторое количество аммиака, в этом случае предкатализ называется *продуцирующим*.

Очищенная АВС, поступающая на синтез, содержит до 0,0025 об.долей аргона, 0,0075 об.долей метана и не более 0,00004 об.долей оксида углерода (II), являющегося наиболее сильным каталитическим ядом.

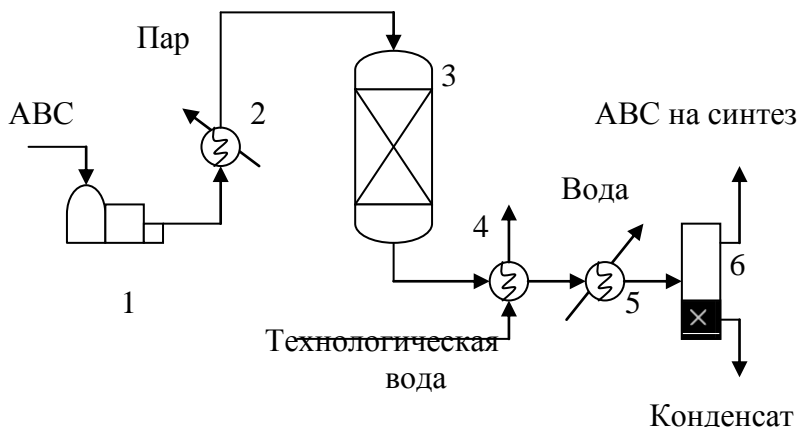
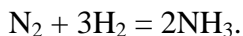


Рисунок 2.4 – Схема установки метанирования ABC:

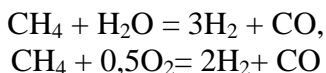
1 – компрессор; 2 – подогреватель; 3 – реактор метанирования, 4 – подогреватель воды, 5 – конденсатор, 6 – влагоотделитель

2.3 Химическая и принципиальная схемы производства

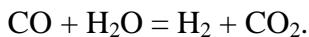
Основная стадия процесса синтеза аммиака из азотоводородной смеси описывается уравнением



Так как преобладающим методом получения ABC является конверсия метана воздухом и водяным паром, химическая схема производства аммиака включает помимо этой реакции несколько реакций воздушной и паровой конверсии:



и последующего превращения оксида углерода (II) в оксид углерода (IV):



После удаления оксида углерода (IV) из газовой смеси и коррекции ее состава получают АВС с содержанием азота и водорода в отношении 1 : 3.

Таким образом, современное производство аммиака состоит из двух стадий: приготовления АВС и превращения ее в аммиак, представляя единую энерготехнологическую схему, в которой сочетаются операции получения АВС, ее очистки и синтеза аммиака и эффективно используются тепловые эффекты всех стадий процесса, что позволяет в несколько раз снизить затраты электроэнергии. На рис. 2.5 приведена принципиальная схема производства аммиака, отвечающая рассмотренной выше химической схеме.

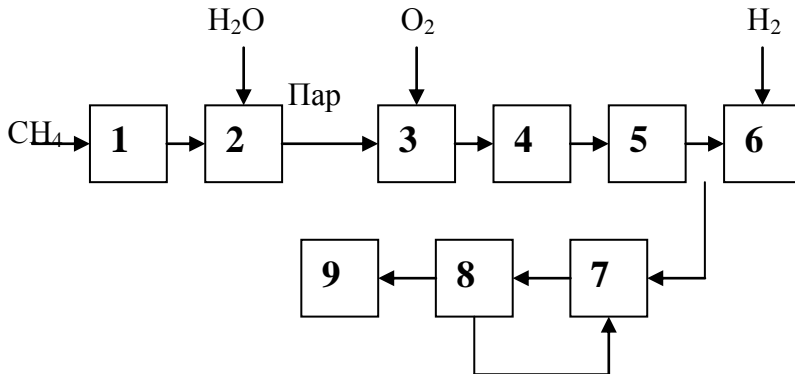
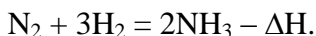


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема производства аммиака:
 1 – очистка природного газа от сернистых соединений;
 2 – паровая конверсия метана; 3 – воздушная конверсия метана;
 4 – конверсия оксида углерода (II); 5 – хемосорбционная очистка АВС;
 6 – метанирование; 7 – синтез аммиака; 8 – абсорбция аммиака;
 9 – сжатие аммиака

2.4 Физико–химические основы синтеза аммиака

2.4.1 Равновесие и скорость процесса в системе

1 Равновесие в системе. Реакция синтеза аммиака из АВС представляет гетерогенно–каталитическую обратимую экзотермическую реакцию, протекает с уменьшением объема без образования каких–либо побочных продуктов и описывается уравнением



Тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления и составляет 111,6 кДж при температуре 500⁰С и давлении 30 МПа.

Константа равновесия реакции имеет вид

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad . \quad (2.1)$$

В табл. 2.3 приведено содержание аммиака в равновесной газовой смеси для различных температур при среднем (30 МПа) и высоком (100 МПа) давлениях.

Таблица 2.3 – Содержание аммиака (об.долей) в газовой смеси

МПа	Температура, ⁰ С					
	200	300	400	500	600	700
30	0,899	0,710	0,470	0,264	0,138	0,073
100	0,983	0,925	0,800	0,575	0,314	0,128

Зависимость содержания аммиака в равновесной газовой смеси от температуры и давления представлена на рис. 2.6.

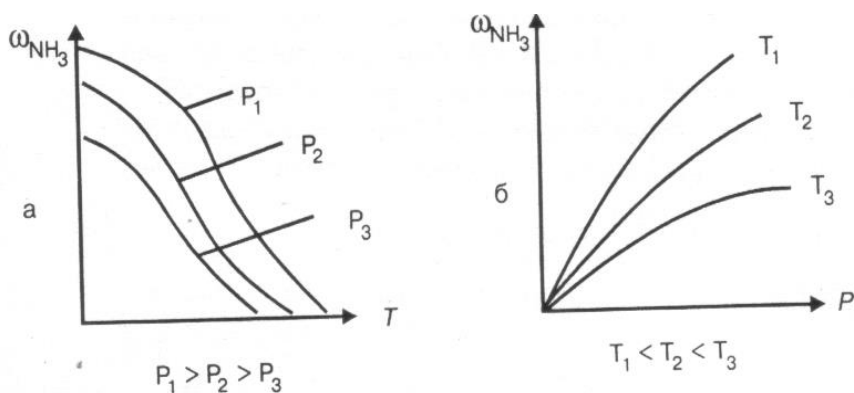


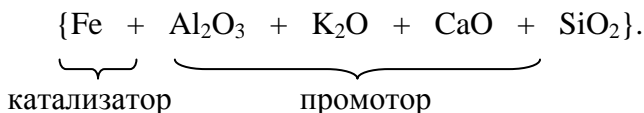
Рисунок 2.6 – Зависимость содержания аммиака в смеси от температуры (а) и давления (б)

Из табл. 2.3 и рис. 2.6 следует, что повышение давления и снижение температуры смещает равновесие реакции синтеза и повышает равновесный выход аммиака. Однако достаточно высокое для целей практики равновесное содержание аммиака в газе может быть достигнуто только при температуре не выше 400°C , то есть в условиях, когда скорость процесса и, следовательно, время достижения состояния равновесия весьма низки. Поэтому в реальных условиях содержание аммиака в газовой смеси будет ничтожно мало, что делает процесс синтеза малопродуктивным и экономически нецелесообразным.

2 Скорость процесса. Даже при сравнительно высоких температурах энергия активации молекул азота велика и процесс синтеза аммиака в гомогенной газовой фазе практически неосуществим. Для снижения энергии

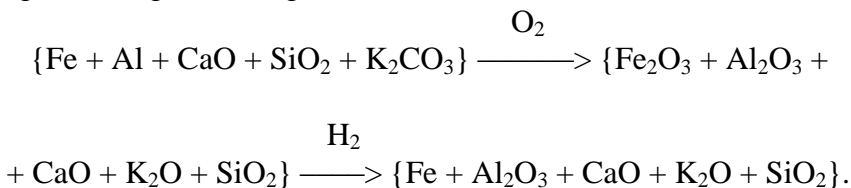
активации используются катализаторы, позволяющие значительно уменьшить температуру процесса.

Реакция синтеза аммиака катализируется металлами, имеющими не полностью застроенные d- и f-электронные уровни. К ним относятся железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и некоторые другие металлы. В промышленности используются контактные массы на основе железа, например, катализатор ГИАП состава



Он дешев, достаточно активен при температуре 450–500⁰С, менее остальных катализаторов чувствителен к каталитическим ядам. *Промоторы* в составе контактной массы способствуют созданию высокоразвитой поверхности, препятствуют рекристаллизации катализатора и повышают его активность.

Контактную массу готовят сплавлением в атмосфере азота смеси оксидов железа Fe₃O₄, алюминия Al₂O₃, калия K₂O, кальция CaO и кремния SiO₂ или порошков металлических – железа и алюминия – с оксидами кальция и кремния и карбоната калия с последующим измельчением массы до размеров зерен катализатора (5 мм) и восстановлением их водородом в колонне синтеза аммиака. При этом протекают реакции



Так как железные катализаторы имеют максимальную активность при температуре не ниже 400–500⁰С, при которой нельзя обеспечить высокую степень превращения АВС в аммиак, синтез аммиака ведут в условиях, далеких от равновесных, и определяющее влияние на общую скорость процесса оказывает скорость прямой реакции.

Константа скорости зависит от температуры, активности и состояния катализаторов. Зависимость константы от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.2)$$

в котором энергия активации для реакций на промышленном железном катализаторе равна 165 кДж/моль.

2.4.2 Оптимальный режим процесса синтеза

В 2.4.1 было показано, что температура и давление влияют на состояние системы и скорость синтеза аммиака противоположным образом, то есть существует противоречие между термодинамикой и кинетикой процесса. Поэтому выход аммиака и удельная производительность катализатора зависят в первую очередь от этих параметров, а также от состава и объемной скорости газовой смеси, активности катализатора и конструкции реактора.

Применение высоких давлений увеличивает скорость процесса синтеза за счет повышения движущей силы процесса $\Delta P = P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3$ и уменьшения скорости обратной реакции диссоциации аммиака и способствует отделению образовавшегося аммиака от газовой смеси путем его конденсации.

Оптимальный температурный режим процесса определяется общими закономерностями влияния температуры на выход продукта экзотермического обратимого каталитического процесса, которым является производство аммиака (рис.2.7).

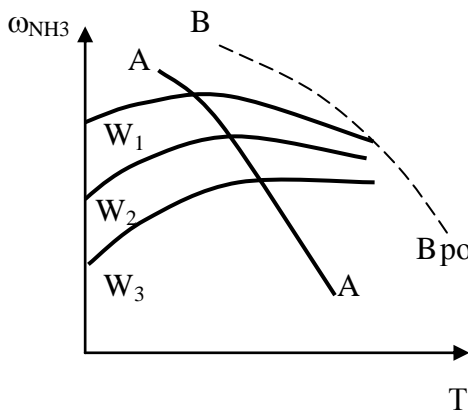


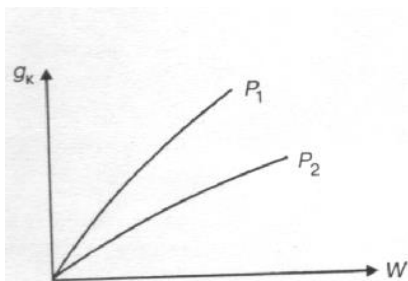
Рисунок 2.7 — Зависимость содержания аммиака в газе после синтеза от температуры и объемной скорости газа ($W_3 > W_2 > W_1$)

Для каждого значения объемной скорости газовой смеси W содержание аммиака в ней увеличивается с ростом температуры до определенного предела, отвечающего максимальной скорости процесса и содержанию аммиака в газе.

Очевидно, эта температура отвечает наибольшей интенсивности катализа-

тора. Повышение объемной скорости снижает выход аммиака. Линия AA, соединяющая максимумы кривых $\omega_{NH_3} = f(T)$ для различных значений объемной скорости ω , соответствует кривой оптимальных температур, линия BB представляет равновесную кривую.

Однако с ростом объемной скорости газа возрастает интенсивность катализатора (рис.2.8). Поэтому увеличение объемной скорости газа до определенного предела положительно сказывается на выходе аммиака. Дальнейшее повышение ее приводит к увеличению затрат на транспортировку газа, нарушению автотермичности и



скорость газа выбирается в

пределах $15 \cdot 10^3 - 30 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч}$.

Рисунок 2.8 – Зависимость интенсивности катализатора от объемной скорости при $P_1 > P_2$

максимальную

степень превращения

компонентов в аммиак. Так как степень превращения не превышает 0,14 – 0,20 дол.един., то процесс синтеза аммиака строится по циркуляционной схеме с отделением образующегося аммиака от непрореагировавшей АВС и возвращением оставшейся части ее в реактор, как это показано на рис.2.9. Так как синтез аммиака идет с

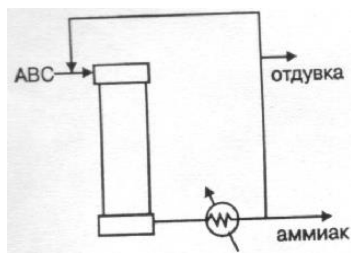


Рисунок 2.9 – Циркуляционная схема синтеза аммиака

сокращением объема, то в циркулирующей АВС накапливаются инертные примеси (аргон, метан), что приводит к снижению выхода аммиака вследствие уменьшения концентрации азота и водорода в ней. Для устранения этого часть

циркулирующей АВС периодически выводится из цикла в виде продувочного газа (отдувка).

Для выделения образовавшегося аммиака из АВС ее охлаждают до температуры сжижения аммиака. При этом часть аммиака остается в АВС. Концентрация его зависит от температуры и изменяется от 0,015 об.доли при -20°C до 0,073 об.дол. при $+20^{\circ}\text{C}$ при давлении около 30 МПа. При использовании водяного и аммиачного охлаждения это обеспечивает остаточное содержание аммиака в циркулирующей АВС 0,03 – 0,05 об.дол.

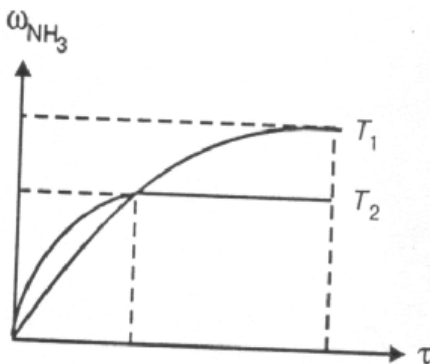


Рисунок 2.10 – Влияние времени контактирования на достижение состояния равновесия при синтезе NH_3

Увеличение времени контактирования не может быть использовано для того, чтобы обеспечить в системе состояние равновесия, так как на практике синтез аммиака проводят в условиях, далеких от равновесных (см. выше). Однако при более высоких температурах приближение к состоянию равновесия достигается быстрее. На рис. 2.10 представлена зависимость выхода аммиака от времени контактирования при

различных температурах. Из нее следует, что при более высокой температуре T_2 состояние равновесия может быть достигнуто быстрее, чем при более низкой температуре T_1 , хотя выход аммиака при этом меньше.

2.5 Технологическая схема производства аммиака

2.5.1 Выбор схемы производства

Определяющим параметром в производстве аммиака из азотоводородной смеси является давление синтеза. В зависимости от применяемого давления все системы производства синтетического аммиака делятся на:

- системы низкого давления (10–15 МПа),
- системы среднего давления (25–60 МПа),
- системы высокого давления (60–100 МПа).

Методом математического моделирования было найдено, что экономически наиболее выгодным является проведение процесса при среднем давлении. На стадиях компрессии газа, синтеза аммиака и конденсации его из АВС капитальные и энергоматериальные затраты с повышением давления снижаются до определенного предела. Оптимальным давлением является давление 32 МПа. Дальнейшее повышение давления не приводит к существенному снижению затрат, но усложняет технологическую схему производства.

В системе среднего давления обеспечивается достаточно высокая скорость процесса, простота выделения аммиака из газовой смеси, возможность одновременного получения жидкого и газообразного продуктов. Вследствие этого в мировой и отечественной практике распространены установки среднего давления.

2.5.2 Технологическая схема производства

На рис. 2.11 приведена технологическая схема современного производства аммиака, при среднем давлении производительность 1360 т/сутки. Режим ее работы характеризуется следующими параметрами:

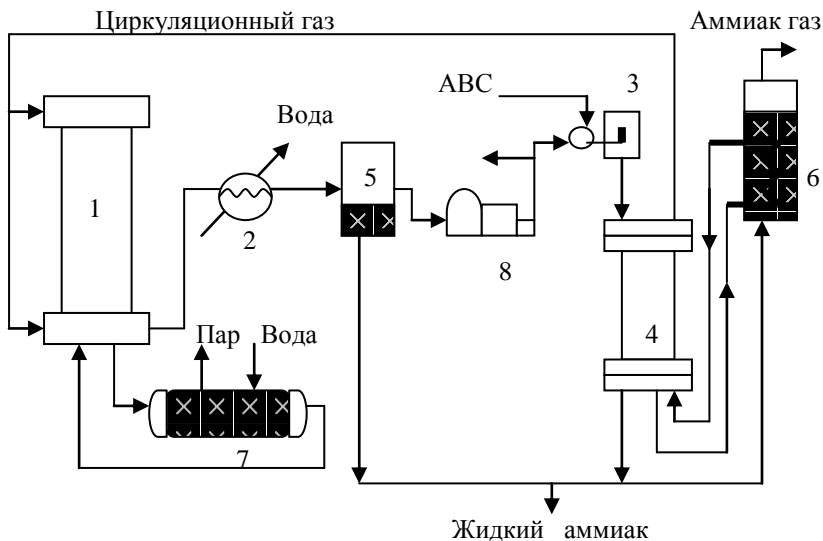


Рисунок 2.11 – Технологическая схема производства аммиака: 1 – колонна синтеза; 2 – водяной конденсатор; 3 – смеситель (инжектор) свежей АВС и циркуляционного газа; 4 – конденсационная колонна; 5 – газоотделитель; 6 – испаритель жидкого аммиака; 7 – выносной теплообменник (котел–утилизатор); 8 – трубоциркуляционный компрессор

температура контактирования 450–550⁰С;

давление 32 МПа;

объемная скорость газовой смеси $4 \cdot 10^4$ нм³/м³·ч;

состав азотоводородной смеси стехиометрический.

Смесь свежей АВС и циркуляционного газа под давлением подается из смесителя 3 в конденсационную колонну 4, где из циркуляционного газа конденсируется часть аммиака, откуда поступает в колонну синтеза 1. Выходящий

из колонны газ, содержащий до 0,2 об.дол.аммиака (ω_2) направляется в водяной холодильник–конденсатор 2 и затем в газоотделитель 5, где из него отделяется жидкий аммиак. Оставшийся газ после компрессора 8 смешивается со свежей АВС и направляется сначала в конденсационную колонну 4, а затем в испаритель жидкого аммиака 6, где при охлаждении до -20°C также конденсируется большая часть аммиака. Затем циркуляционный газ, содержащий около 0,03 об.дол.аммиака, поступает в колонну синтеза 1. В испарителе 6 одновременно с охлаждением циркуляционного газа и конденсацией содержащегося в нем аммиака происходит испарение жидкого аммиака с образованием товарного газообразного продукта.

Основной аппарат технологической схемы – колонна синтеза, представляющая собой реактор РИВ–Н. Колонна состоит из корпуса и насадки различного устройства, включающей катализаторную коробку с размещенной в ней контактной массой, и систему теплообменных труб. Для процесса синтеза аммиака существенное значение имеет оптимальный температурный режим. Для обеспечения максимальной скорости синтеза процесс следует начинать при высокой температуре и по мере увеличения степени превращения понижать ее в соответствии с линией оптимальных температур (ЛОТ), как это показано на рис. 2.12а. Регулирование температуры и обеспечение автотермичности процесса обеспечиваются с помощью теплообменников, расположенных в слое контактной массы и дополнительно подачей части холодной АВС в контактную массу, минуя теплообменник (рис. 2.12).

С учетом последовательного изменения температуры при прохождении реакционной смеси и продуктов реакции через теплообменные устройства, катализаторную коробку и

котел–утилизатор температурный режим работы колонны синтеза может быть представлен графиком (рис.2.13).

Для защиты корпуса колонны от действия высоких температур, способствующих диффузии водорода в сталь и ее разрушению, холодная АВС, поступающая в колонну, прежде чем пройти в катализаторную коробку проходит сначала по кольцевому пространству между корпусом и насадкой, непрерывно омывая стенки колонны и охлаждая их.

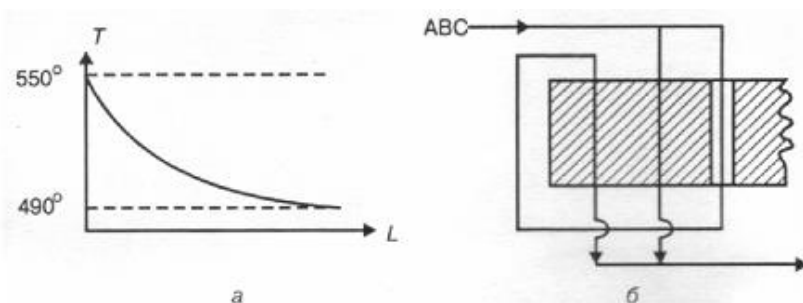


Рисунок 2.12 – Изменение температуры в катализаторной коробке (а). Схема поступления АВС в катализаторную



коробку (б)

Рисунок 2.13 – График изменения температур в колонне синтеза

В промышленности выпускаются два сорта (первый и второй) жидкого аммиака и водный раствор его (аммиачная вода). Согласно с ГОСТом 6221–75 аммиак первого сорта должен содержать не менее 99,9% и второго сорта не менее

99,6% NH_3 . Аммиак 1-го сорта применяется в качестве хладоагента в холодильных машинах и минерального удобрения, 2-го сорта – используется в производстве азотной кислоты.

2.6 Совершенствование аммиачного производства

Совершенствование промышленного производства аммиака идет по следующим основным направлениям:

- кооперация производства аммиака с производствами основного органического синтеза на базе использования природного газа и газов нефтепереработки;
- создание агрегатов большой (до 3000 т/сутки) единичной мощности;
- применение колонн синтеза с кипящим слоем катализатора;
- разработка новых катализаторов, устойчивых к ядам с низкой (300°C) температурой зажигания, позволяющих вести процесс синтеза без снижения выхода аммиака при низких (10 МПа) давлениях.

ГЛАВА 3 ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

3.1 Общие сведения

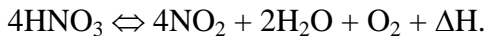
Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Она образует растворимые в воде соли (нитраты), обладает нитрующим и окисляющим действием по отношению к органическим соединениям, в концентрированном виде пассивирует черные металлы. Все это обусловило широкое использование азотной кислоты в народном хозяйстве и оборонной технике.

3.1.1 Технологические свойства азотной кислоты

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

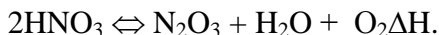
Температура кипения водных растворов азотной кислоты зависит от их концентрации. С увеличением концентрации температура кипения возрастает, достигая максимума $120,7^\circ\text{C}$ при азеотропном составе кислоты 68,4% (мас.), после чего снижается. Это имеет существенное значение для концентрирования азотной кислоты.

Теплота разбавления азотной кислоты водой существенно меняется с ее концентрацией и составляет для моногидрата HNO_3 33,68 кДж/моль. Безводная азотная кислота малоустойчива термически и разлагается уже при хранении по уравнению



Скорость разложения возрастает с повышением концентрации; для 99% кислоты температурный градиент составляет всего 5°C .

При нагревании процесс ускоряется и протекает по уравнению



Выделяющийся оксид азота (IV) растворяется в кислоте и окрашивает ее в желто–оранжевый цвет. Для удаления оксида из кислоты в технологическом процессе ее производства предусмотрена операция «отбелики» кислоты.

При растворении оксида азота (IV) в кислоте образуется соединение состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ (нитроолеум), являющийся промежуточным продуктом в прямом синтезе азотной кислоты.

Азотная кислота корродирует и растворяет все металлы, кроме золота, платины, титана, тантала, родия и иридия, в концентрированном виде пассивирует железо и его сплавы.

3.1.2 Применение азотной кислоты

Области применения азотной кислоты весьма разнообразны. Большая часть ее (до 75–80%) расходуется на производство азотных и комплексных минеральных удобрений и разнообразных нитратов, 10–15% идет на получение взрывчатых веществ и ракетного топлива, остальное количество потребляется производством красителей, органическим синтезом и в цветной металлургии (травление металлов). На рис. 3.1 представлено применение азотной кислоты в различных областях народного хозяйства.



Рисунок 3.1 – Использование азотной кислоты

3.1.3 Сырье для производства азотной кислоты

В настоящее время в промышленных масштабах азотная кислота производится исключительно из аммиака. Поэтому структура сырья азотнокислотного производства совпадает со структурой сырья для производства аммиака (рис.3.2).

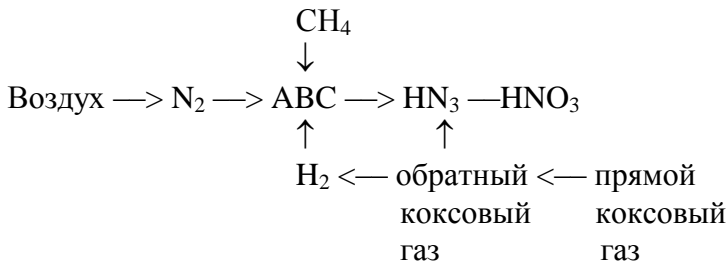


Рисунок 3.2 – Сырье для производства азотной кислоты

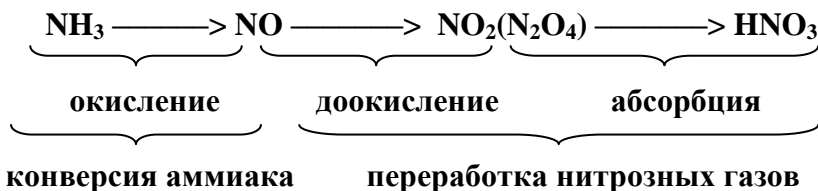
В настоящее время основную массу азотной кислоты производят из синтетического аммиака, получаемого на основе конверсии природного газа. Аммиак, поступающий из цеха синтеза, содержит катализаторную пыль и пары компрессорного масла, являющиеся каталитическими ядами на стадии окисления аммиака. Поэтому аммиак подвергается тщательной очистке фильтрованием через матерчатые и керамические (поролитовые) фильтры и промывкой жидким аммиаком. Аналогично очищают от механических и химических примесей воздух, который поступает в цех через заборную трубу, устанавливаемую, как правило, вдали от территории предприятия. Для очистки воздуха используются орошаемые водой скрубберы и матерчатые двухступенчатые фильтры.

3.1.4 Общая схема азотнокислотного производства

Существуют два способа производства азотной кислоты:

- получение разбавленной кислоты с последующим концентрированием ее в случае необходимости;
- непосредственное получение концентрированной кислоты.

Наиболее распространен первый способ, что связано с использованием в народном хозяйстве как концентрированной, так и разбавленной кислоты. Методы различаются физико–химическими закономерностями протекающих процессов и технологическими схемами. Однако независимо от схемы синтез азотной кислоты из аммиака описывается общей химической схемой



Первая стадия процесса (конверсия аммиака) одинакова как для получения разбавленной, так и для получения концентрированной кислоты, вторая стадия (переработка нитрозных газов) отличается рядом особенностей. Решающее значение при выборе параметров той или иной технологической схемы имеет выбор оптимального давления на каждой из стадий процесса. В производстве азотной кислоты повышение давления существенно интенсифицирует химические реакции на всех стадиях процесса, способствует эффективности теплообмена, позволяет использовать более современные массообменные устройства, уменьшает размеры аппаратуры и коммуникаций и в конечном итоге позволяет снизить капитальные расходы.

В то же время повышение давления оказывает и негативное влияние на экономические показатели работы агрегата. К ним относятся: ускорение побочных реакций на стадии окисления аммиака, снижение степени конверсии, потери катализатора вследствие его уноса потоком газа и необходимостью частой замены его, что связано с остановкой производства.

Технико-экономический анализ показывает, что применение единого (повышенного) давления на всех стадиях производства целесообразно лишь в том случае, когда мощность установки не превышает 600–800 т/сутки. Установки большей мощности экономически выгодно создавать только с использованием разных давлений на стадии конверсии аммиака и стадии переработки нитрозных газов.

3.2 Физико–химические основы синтеза азотной кислоты из аммиака

3.2.1 Окисление аммиака до оксида азота (II)

При окислении аммиака кислородом воздуха на катализаторе возможно протекание следующих реакций:



а также реакция с участием образующегося оксида азота (II):



Все реакции практически необратимы, поэтому направление процесса окисления определяется соотношением скоростей реакций 1–4. Из трех основных реакций окисления аммиака (1–3) реакция 3 термодинамически наиболее вероятна, так как протекает с максимальным выделением тепла. Поэтому в отсутствие катализатора окисление аммиака идет преимущественно до элементарного азота. 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). Введение родия повышает механическую точность и уменьшает потери платины за счет ее уноса током газа.

Поверхность подобных катализаторов достигает $1,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ объема.

Платиновые катализаторы весьма чувствительны к каталитическим ядам, содержащимся в аммиаке и воздухе, образующим аммиачно-воздушную смесь (АмВС). Фосфористый водород вызывает его необратимое, а ацетилен, сероводород и органические соединения серы обратимое отравление. Так как вследствие этого активность катализатора снижается, его периодически регенерируют промывкой соляной или азотной кислотой.

В процессе работы поверхность катализатора разрушается и частицы его уносятся с потоком газа. Эрозия катализатора тем больше, чем выше температура, давление и объемная скорость газа, проходящего через катализатор. Для систем, работающих под высоким давлением, унос катализатора составляет $0,3\text{--}0,4 \text{ г}$ на 1 тонну азотной кислоты.

Из двух реакций (2 и 3), конкурирующих с целевой реакцией окисления аммиака (1), наиболее опасной является реакция 3, приводящая к образованию элементарного азота. Скорость обеих реакций (1 и 3) может быть описана общим для гетерогенных реакций уравнением

$$U = k_M \cdot F_{KT} \cdot \Delta C$$

и зависит от таких параметров процесса как температура (через k_M), давление и состав АмВС, то есть отношение кислород: аммиак (через ΔC), время контактирования, то есть время пребывания АмВС в зоне катализатора. Влияние этих факторов на скорость окисления аммиака до оксида азота (II) по реакции 1, до азота по реакции 3 и, следовательно, выход продуктов окисления, различно.

1 Температура. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакций и коэффициента диффузии аммиака в смеси и поэтому является наиболее эффективным средством увеличения скорости процесса, протекающего преимущественно в диффузионной области. Это подтверждается термодинамическими данными табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Термодинамические характеристики реакций окисления аммиака

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	
		298 ⁰ К	1173 ⁰ К
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NH} + 6\text{H}_2\text{O}$	-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

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

2 Состав АмВС. Соотношение аммиака и кислорода в газовой смеси влияет на температурный режим и общую скорость процесса в том случае, если лимитирующей в нем является химическая реакция, то есть процесс протекает в кинетической области. 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 $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,8 : 2,0$, что соответствует содержанию в АмВС 0,095 – 0,105 об. долей аммиака и 0,18–0,19 об. долей кислорода. Избыток кислорода используется на стадии доокисления оксида азота (II), а указанный состав АмВС обеспечивает автотермичность процесса окисления и лежит за пределами взрывчатости АмВС.

3 Давление. Повышение давления ускоряет процесс окисления аммиака за счет увеличения концентрации реагентов и производительности катализатора, что позволяет сократить размеры аппаратуры. При этом, однако, снижается выход оксида азота (II) и увеличивается эрозия и унос катализатора, что удорожает продукцию. Так, если при атмосферном давлении (10^5 Па) унос катализатора не превышает 0,05 г на тонну азотной кислоты, то при давлении 0,8 МПа он достигает 0,4 г/тонну.

4 Время контактирования. Скорость каталитического окисления аммиака до оксида азота (II) весьма высока. За десятитысячные доли секунды степень превращения составляет 0,97–0,98 дол.ед. при атмосферном давлении и 0,98–0,96 при давлении 0,8–1,0 МПа. Время контактирования может быть рассчитано из формулы

$$\tau_k = \frac{V_k}{W}, \quad (3.2)$$

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. Увеличение времени контактирования, то есть снижение объемной скорости АмВС, приводит к развитию реакции окисления аммиака до элементарного азота.

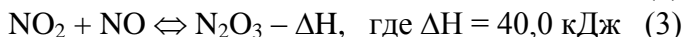
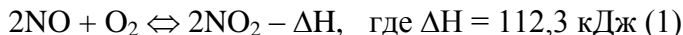
Оптимальный режим процесса на этой стадии должен обеспечить селективность окисления аммиака, минимальные потери катализатора вследствие его уноса и автотермичность процесса. Этим требованиям удовлетворяют следующие условия: температура 800°C , давление 0,1–1,0 МПа, молярное отношение $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,8\text{--}2,0$, время контактирования $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$ с.

Для соблюдения этих условий исходная АмВС должна иметь состав: аммиак 0,10 – 0,115 об.дол., кислород 0,18 – 0,19 об.дол., азот 0,70–0,72 об.дол.

При использовании АмВС такого состава нитрозные газы, выходящие из контактного аппарата, содержат от 0,08 до 0,11 об.дол. оксида азота (II).

3.2.2 Окисление оксида азота (II) и димеризация оксида азота (IV)

Нитрозные газы, полученные на стадии окисления аммиака, содержат оксид азота (II), азот, кислород и пары воды. При окислении оксида азота (II) в оксид азота (IV) в этой системе протекают три параллельных реакции:



Все реакции обратимы, протекают в гомогенной системе с выделением тепла и уменьшением объема. Вследствие этого понижение температуры и повышение давления сдвигает равновесие их вправо.

Константа равновесия реакции 1 окисления оксида азота (II) выражается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (3.3)$$

и сильно зависит от температуры (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Значение K_p реакции окисления оксида азота (II) для различных температур

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

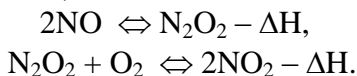
Из табл. 3.2 следует, что при температурах ниже 100°C равновесие реакции 1 почти полностью сдвинуто в сторону образования оксида азота (IV). При повышении температуры оно сдвигается влево и выше 700°C образования оксида азота (IV) практически не происходит. Так как нитрозные газы выходят из реактора при температуре около 800°C , в них оксид азота (IV) практически отсутствует. Для превращения оксида азота (II) в оксид азота (IV) газы необходимо охладить ниже 100°C .

Обычно переработку нитрозных газов ведут при $10\text{--}50^{\circ}\text{C}$. В этих условиях часть оксида азота (IV) димеризуется в тетроксид N_2O_4 . Степень димеризации его существенно зависит от температуры. При температуре выше 150°C равновесие реакции 2 почти полностью сдвинуто влево и тетроксид азота в газе практически отсутствует. Даже при -20°C степень димеризации оксида азота (IV) не превышает 92%.

Скорости реакций 1 и 2 различны, поэтому соответствующие равновесия устанавливаются не одновременно. Реакция окисления 1 протекает с меньшей скоростью, поэтому скорость всего процесса на этой стадии производства определяется именно скоростью окисления оксида азота (II), которая выражается общим для гомогенных реакций уравнением

$$U = kVC^2_{\text{No}}C_{\text{O}_2}. \quad (3.4)$$

Для этой реакции характерна аномальная зависимость ее скорости от температуры. Она ускоряется при понижении температуры и почти полностью прекращается с повышением температуры до определенного предела. Это объясняется особым механизмом окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV), которое протекает в две стадии через образование промежуточного продукта – димера оксида азота (II) (консекутивная реакция):



Реакция образования димера обратима, протекает с выделением тепла и значительно быстрее, чем реакция его последующего окисления. Поэтому при повышении температуры равновесие реакции образования димера сдвигается влево и равновесная концентрация димера в газе понижается. Так как скорость реакции окисления димера зависит от его концентрации, то уменьшение скорости при повышении температуры вызывает снижение скорости окисления димера и, следовательно, оксида азота (II) до оксида азота (IV).

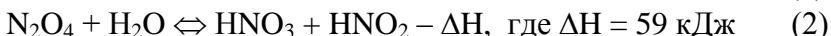
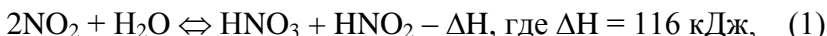
Скорость реакции димеризации оксида азота (IV) в тетроксид весьма высока, поэтому равновесие реакции 2 устанавливается практически мгновенно, и соотношение оксидов $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ определяется условиями этого равновесия, установившегося в газе.

Таким образом, понижение температуры и повышение давления в нитрозном газе способствует окислению оксида азота (II) в оксид азота (IV) в димеризации последнего.

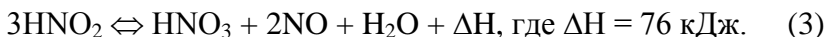
3.2.3 Абсорбция оксида азота (IV)

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.

Все оксиды азота, входящие в состав нитрозных газов, нерастворимы в воде, но за исключением оксида азота (II) взаимодействуют с ней. Поглощение их водой сопровождается химической реакцией хемосорбции, протекающей в системе «газ–жидкость», описываемой уравнениями:



и распада нестойкой азотистой кислоты по уравнению



Суммируя уравнения 1 и 3 и 2 и 3, получаем итоговые уравнения поглощения оксидов азота воды:



Из этих уравнений следует, что при абсорбции из трех моль оксида азота (IV) образуется два моля азотной кислоты и один моль оксида азота (II), который возвращается в цикл и снова окисляется до оксида азота (IV).

Механизм образования азотной кислоты при абсорбции оксида азота (IV) водой, а затем образующейся водной азотной кислотой заключается в том, что оксид азота (IV) диффундирует через пограничный слой газа к поверхности жидкости и абсорбируется ею. При этом оксид

азота (IV) реагирует с водой (реакция 1) со скоростью, превышающей скорость диффузии и скорость реакции разложения азотистой кислоты (реакция 3). Образующийся оксид азота (II) выделяется в газовую фазу, где окисляется кислородом до оксида азота (IV).

Состояние системы « $\text{NO}_2\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ » и, следовательно, концентрация получаемой азотной кислоты зависят 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 том тем интенсивнее, чем выше концентрация его в нитрозных газах. При атмосферном давлении и температуре 25°C абсорбция оксида азота практически прекращается, когда концентрация кислоты достигает 0,65 мас. долей.

Таким образом, возможность получения азотной кислоты концентрацией более 0,65 мас.дол. объективно ограничена температурой и давлением процесса абсорбции и содержанием оксида азота (IV) в нитрозных газах. В реальных условиях производства при температуре 40°C , давлении 0,1 МПа и понижении содержания оксида азота вследствие его поглощения из газа концентрация получаемой кислоты не превышает 0,5 мас.дол. Получение азотной кислоты более высокой концентрации требует иной технологии.

Степень абсорбции оксида азота (IV) непосредственно связана с абсорбционным объемом аппаратуры. Повышение степени абсорбции требует, особенно в конце процесса, значительного увеличения абсорбционного объема. Так, если степень абсорбции, равная 0,92 дол.ед., может быть достигнута при $V_{\text{аб}} = 22 \text{ м}^3/\text{т}$ кислоты, то для повышения ее до 0,98 дол. единицы, то есть на 6,5%, абсорбционный объем

должен быть увеличен до $70 \text{ м}^3/\text{т}$. (рис.3.3). Так как увеличение абсорбционного объема вызывает резкое возрастание капитальных затрат, то экономически более выгодно не добиваться степени абсорбции выше 0,98 дол.ед, а поглощать остатки оксида азота (IV) в отходящих газах щелочными поглотителями с последующим окислением образовавшегося нитрита натрия концентрированной азотной кислотой и возвращением оксида азота (II) в цикл (инверсия оксида азота (II)):

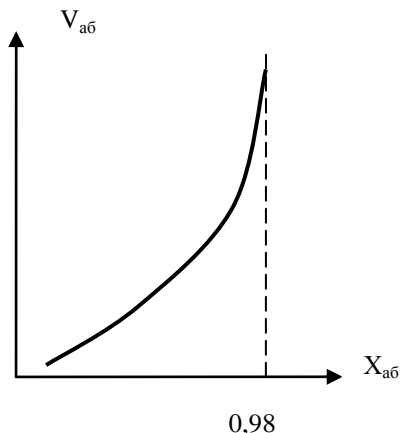
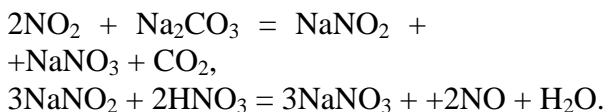
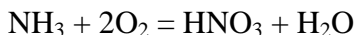
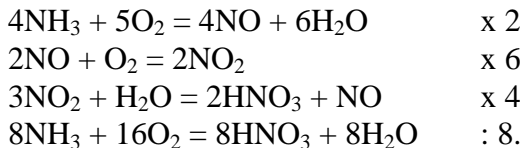


Рисунок 3.3 – Зависимость абсорбционного объема от степени абсорбции

3.2.4 Расчетные уравнения синтеза азотной кислоты

Процесс синтеза азотной кислоты из аммиака протекает в несколько стадий, каждая из которых включает несколько химических реакций. Для количественных расчетов процесса, в частности, определения расходных коэффициентов и общего выхода азотной кислоты на исходное сырье целесообразно пользоваться итоговым уравнением, полученным суммированием уравнений реакций

каждой стадии после соответствующих операций деления и умножения их:



3.3 Производство разбавленной азотной кислоты

3.3.1 Принципиальная схема производства

Независимо от конкретной технологической схемы принципиальная схема производства разбавленной азотной кислоты включает шесть основных операций (рис.3.4).

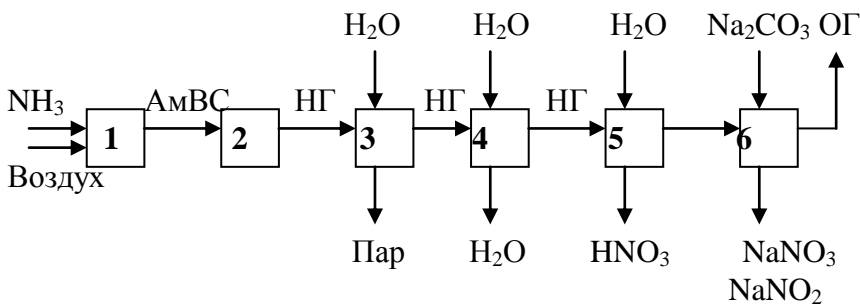


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема производства разбавленной кислоты:

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

Аммиак и воздух, очищенные от примесей, смешиваются и направляются на стадию окисления аммиака. Разогретая за счет теплоты реакций газовая смесь (нитрозные газы) охлаждается в котле–утилизаторе с выработкой технологического пара и холодильнике, где происходит частичное окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV). Дальнейшее окисление его осуществляется одновременно с образованием азотной кислоты в процессе абсорбции оксида азота (IV) водой. Отходящие газы, содержащие остаток оксида азота (IV), не вступившего в реакцию, очищают нейтрализацией раствором карбоната натрия, после чего выбрасываются в атмосферу.

В приведенной принципиальной схеме производства разбавленной азотной кислоты операции окисления аммиака и переработки нитрозных газов различаются режимами проведения процессов. Для первой стадии оптимальными условиями являются высокая температура и относительно низкое давление, для второй стадии – низкая температура и высокое давление, что вытекает из физико–химических закономерностей этих процессов. Поскольку определяющим параметром является давление, все существующие технологические схемы производства разбавленной азотной кислоты делятся на три типа:

- при атмосферном давлении (тип I);
- при высоком давлении (тип II);
- с двумя степенями давления (комбинированные схемы) (тип III).

Характеристики и особенности этих типов технологических схем приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики технологических схем производства разбавленной азотной кислоты

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$		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

Вследствие малой производительности, громоздкости аппаратуры, значительных потерь аммиака, малой степени абсорбции и, как следствие, необходимости в дорогостоящих очистных сооружениях установки, работающие при атмосферном давлении, потеряли свое значение и не строятся.

3.3.2 Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под высоким давлением

На рис. 3.5 представлена отечественная технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под высоким давлением производительностью 350 т/сутки по моногидрату, внедренная в 1968 году.

Основные показатели установки:

- давление на стадии окисления аммиака 0,73 МПа;
- давление на стадии абсорбции оксида азота (IV) 0,65 МПа;

- катализатор – платиновые сетки;
- концентрация азотной кислоты 0,55–0,58 мас. дол.;
- число агрегатов – 3.

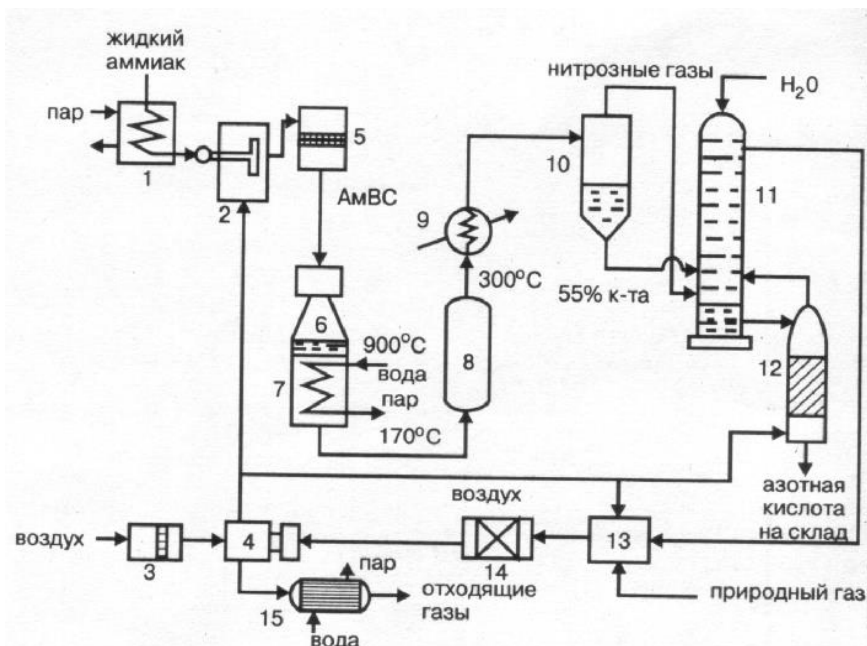


Рисунок 3.5 – Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты под высоким давлением:

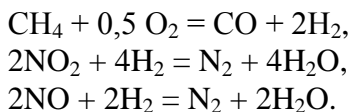
- 1 – испаритель аммиака; 2 – смеситель аммиака и воздуха; 3 – фильтр мокрой очистки воздуха; 4 – турбокомпрессорная установка; 5 – керамический фильтр очистки АмВС; 6 – контактный аппарат; 7 – котел–утилизатор; 8 – доокислитель; 9 – конденсатор–холодильник; 10 – сепаратор жидкой кислоты и газа; 11 – абсорбционная колонна; 12 – продувочная (отбелочная) колонна; 13 – топочное устройство; 14 – реактор каталитической очистки отходящих газов; 15 – котел–утилизатор

В схеме предусматриваются:

- каталитическая очистка отходящих газов от оксида азота (IV), позволяющая снизить его концентрацию с 0,3 до 0,002% объема;
- отбелка получаемой азотной кислоты, снижающая содержание в ней оксида азота (IV) с 1,00 до 0,20%, объема;
- утилизация теплоты и потенциальной энергии сжатых газов и, как следствие, энергетическая автономность установки.

Воздух после очистки в фильтре 3 сжимается в турбокомпрессоре установки 4, приводимом в действие турбиной, работающей на очищенном выхлопном газе, и поступает в смеситель 2. Газообразный аммиак, полученный испарением жидкого продукта в испарителе 1, смешивается с воздухом и в виде АмВС после очистки в фильтре 5 поступает в контактный аппарат 6. В нижней части контактного аппарата встроен котел-утилизатор 7, в котором нитрозные газы, выходящие из контактной массы, охлаждаются от 900⁰С до 170⁰С, при этом до 40% оксида азота (II) окисляется до оксида азота (IV). Охлажденные нитрозные газы из котла-утилизатора направляются в доокислитель 8, степень окисления оксида азота (II) возрастает до 85%. Пройдя затем холодильник-конденсатор 9, они поступают в сепаратор 10, в котором отделяется от газа сконденсировавшаяся азотная кислота, поступающая в абсорбционную колонну 11. В нижнюю часть колонны направляются также нитрозные газы, а сверху подается вода. При этом за счет поглощения оксида азота (IV) концентрация кислоты увеличивается и на выходе из колонны достигает 55–58% об. Для удаления растворенного в кислоте оксида азота (IV) она направляется в продувочную колонну 12, где оксиды азота отдуваются подогретым воздухом, а отбеленная азотная кислота поступает на склад. Воздух, выходящий из продувочной

колонны, содержащий оксиды азота, направляется для их поглощения в абсорбционную колонну. Отходящие из абсорбционной колонны (хвостовые) газы, содержащие до 0,1 % об. оксида азота (IV), нагреваются в топочном устройстве 13 до 390 – 450⁰С и поступают в реактор каталитической очистки 14. Очищенные от оксидов азота газы направляются в турбокомпрессорную установку 4, сжимающую воздух, откуда, пройдя котел–утилизатор 15, выбрасываются в атмосферу. В реакторе очистки над катализатором АВК–10, состоящим из палладия на оксиде алюминия, при 760⁰С протекают реакции восстановления оксидов азота газом, полученным конверсией метана:



Основными аппаратами установки высокого давления являются контактный аппарат 6 и абсорбционная колонна 11.

Контактный аппарат диаметром 1,6–2,0 м выполнен в виде двух соединенных фланцами частей – верхней конусообразной и нижней цилиндрической, между которыми расположены 12 платиноидных катализаторных сеток, размещенных в специальных кассетах. В нижнюю часть аппарата встроен перегреватель котла–утилизатора. Производительность контактного аппарата составляет 360 т/сутки.

Абсорбционная колонна барботажного типа имеет диаметр 3,2 м и высоту 45 м. Она снабжена ситчатыми тарелками, между которыми расположены теплоотводящие змеевики, охлаждаемые водой, которые обеспечивают необходимый тепловой режим процесса абсорбции.

3.3.3 Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72

Эта отечественная технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты с двумя ступенями давления (комбинированная схема) (рис. 3.6) является наиболее современной.

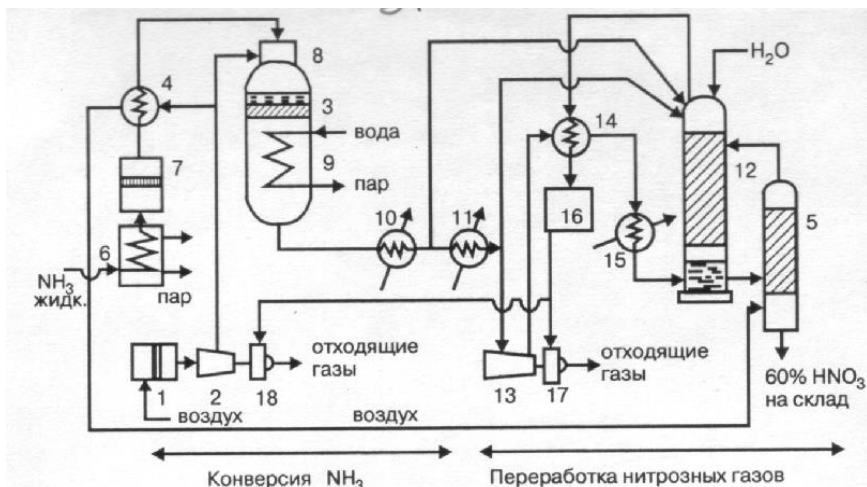


Рисунок 3.6 – Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72:

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

В ее основу положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов (I стадия) под давлением 0,108 МПа. В этой схеме обеспечиваются наиболее оптимальные условия каждой из стадий производства – окисления аммиака и переработки нитрозных газов. В схеме предусмотрены:

- выпуск продукции в виде 60% азотной кислоты;
- тщательная очистка аммиака и воздуха;
- охлаждение нитрозных газов с промывкой их от нитрита и нитрата аммония;
- каталитическая очистка выхлопных газов;
- использование вторичных энергетических ресурсов (теплоты – для подогрева выхлопных газов перед их каталитической очисткой и энергии сжатых газов для приводов воздушного и нитрозного компрессоров).

Атмосферный воздух, очищенный от пыли в фильтре 1, сжимается до 0,42 МПа в воздушном компрессоре 2 и делится на два потока. Один подается в контактный аппарат 3, другой через подогреватель аммиака 4 – в продувочную колонну 5. Газообразный аммиак из испарителя 6 очищается в фильтре 7 и нагревается в подогревателе 4 горячим воздухом до 80–120⁰С. Очищенный аммиак и воздух поступают в смесительную камеру 8 контактного аппарата 3. Образовавшаяся АмВС, содержащая около 0,11 об. дол. аммиака, проходит тонкую очистку в керамическом фильтре, встроенном в контактный аппарат, и поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из платиноидных сеток и слоя окисного катализатора. Образовавшиеся нитрозные газы проходят котел–утилизатор 9, размещенный в нижней части контактного аппарата, и поступают последовательно сначала в экономайзер 10 и затем в холодильник 11, где охлаждаются до 55⁰С. При охлаждении

нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием азотной кислоты различной концентрации, которая подается в абсорбционную колонну 12. Нитрозные газы сжимаются в нитрозном компрессоре 13 до 0,108–0,110 МПа, разогреваясь при этом до 230⁰С, охлаждаются в холодильнике 14, являющимся одновременно подогревателем отходящих газов, до 150⁰С и холодильнике–конденсаторе 15 до 40–60⁰С, после чего подаются в абсорбционную колонну 12, в которую сверху поступает вода (паровой конденсат). Образовавшаяся 58–60% кислота из нижней части колонны направляется в продувочную колонну 5, где освобождается от растворенных в ней оксидов азота, и оттуда в хранилище. Отходящие газы из абсорбционной колонны, пройдя подогреватель 14, поступают в систему каталитической очистки 16, состоящей из топки и каталитического реактора. Очищенные выхлопные газы с содержанием оксидов азота не более 0,008 % объема при температуре 750⁰С направляются в рекуперационные турбины 17 и 17, обеспечивающие работу воздушного 2 и нитрозного 13 компрессоров.

Контактный аппарат в системе АК–72 цилиндрической формы имеет диаметр 4 м и высоту 5,6 м. Сжатый воздух проходит по кольцевому зазору между внутренним корпусом реакционной части аппарата и наружным корпусом и поступает в встроенный в верхнюю часть аппарата смеситель, где смешивается с аммиаком. Образовавшаяся АмВС проходит фильтр, направляется на катализатор. В нижней части аппарата расположены змеевики котла–утилизатора, в которые поступают нитрозные газы после катализатора.

3.4 Концентрирование разбавленной азотной кислоты

В целом ряде производств (нитрование ароматических углеводов, получение нитратов целлюлозы, спиртов и

др.) используется не разбавленная (45–60%), а концентрированная (96–98%) азотная кислота, которая не может быть получена по описанным выше схемам. Для получения подобной кислоты используются два метода: концентрирование разбавленной кислоты и прямой синтез из жидких оксидов азота.

При простом упаривании водой азотной кислоты нельзя получить продукт концентрацией выше азеотропа (68,5%), для которого содержание азотной кислоты в парах и жидкой фазе одинаково. Чтобы увеличить концентрацию получаемой этим способом кислоты, ее перегоняют в присутствии водоотнимающих средств (ВОС). Тогда при кипячении тройной смеси « $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ВОС}$ » в парах уменьшается содержание водяного пара и возрастает содержание паров азотной кислоты. При конденсации паров образуется высококонцентрированная азотная кислота. При этом ее концентрация зависит от состава тройной смеси и природы ВОС.

В существующих технологических схемах концентрирования разбавленной азотной кислоты в качестве ВОС используются техническая серная кислота концентрацией 92–93 % или концентрированный раствор (плав) нитрата магния, содержащий 80% соли.

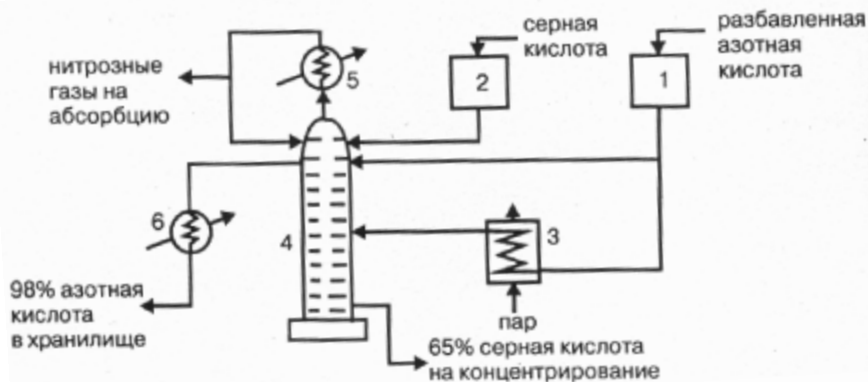
3.4.1 Концентрирование с помощью серной кислоты

Технологическая схема концентрирования разбавленной азотной кислоты с помощью серной кислоты представлена на рис. 3.7.

Разбавленная азотная кислота из бака 1 разделяется на два потока. Один поступает в испаритель 3, где подогревается паром и направляется на 10 тарелку концентрационной колонны 4. Второй поток без подогрева вводится сразу на тарелку 8 колонны. Серная кислота из бака 2 поступает в

верхнюю часть колонны на тарелку 5 и, перетекая вниз, смешивается с азотной кислотой, образуя тройную смесь « $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ ».

Рисунок 3.7 – Технологическая схема концентрирования с помощью серной кислоты:



1 – бак разбавленной азотной кислоты; 2 – бак серной кислоты; 3 – испаритель азотной кислоты; 4 – концентрационная колонна; 5 – холодильник–концентратор; 6 – холодильник концентрированной азотной кислоты

Пары азотной кислоты, выходящие из колонны, поступают в холодильник–конденсатор 5, где конденсируются с образованием 98% кислоты, которая возвращается в колонну. При этом из нее парами кислоты выдуваются оксиды азота и направляются на абсорбцию. Концентрированная кислота, выходящая из колонны, охлаждается в холодильнике 6 и поступает в хранилище. Отработанная серная кислота концентрацией около 65% поступает на концентрирование.

Недостатком этого метода концентрирования является высокое содержание паров и тумана серной кислоты

в выхлопных газах, что требует их тщательной и дорогостоящей очистки перед выпуском в атмосферу.

3.4.2 Концентрирование с помощью нитрата магния

Этот способ концентрирования разбавленной азотной кислоты в отличие от предыдущего обеспечивает получение чистой высококонцентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу. На рис. 3.8 представлена принципиальная, а на рис. 3.9 технологическая схемы этого процесса.

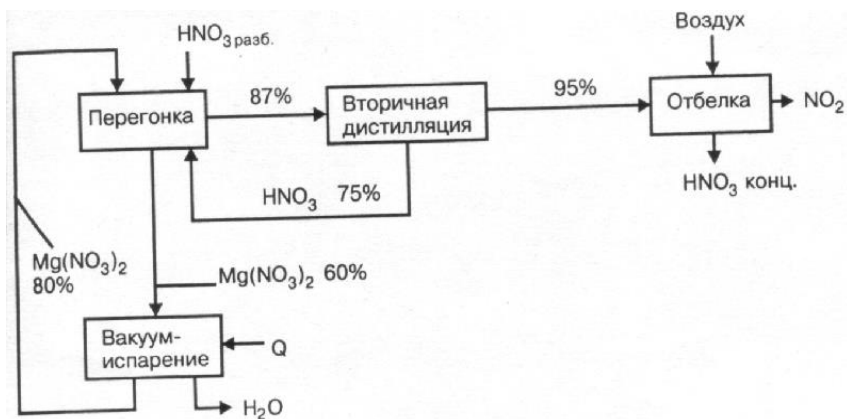
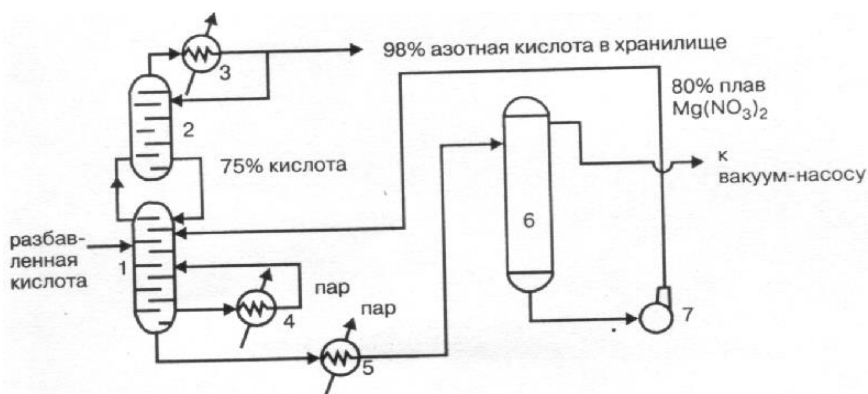


Рисунок 3.8 – Принципиальная схема концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата магния

В отпарную колонну 1 вводится разбавленная азотная кислота, а из вакуум–испарителя 6 подается 80% раствор нитрата магния. Выходящие из отпарной колонны пары 97% азотной кислоты поступают в дистилляционную колонну 2 и оттуда через холодильник–конденсатор 3 в хранилище. Выделяющаяся из нижней части дистилляционной колонны 75% азотная кислота возвращается в отпарную колонну.

Разбавленный до концентрации 50–60% раствор нитрата магния из нижней части отпарной колонны направляется в вакуум-испаритель 6 и оттуда, после упаривания до первоначальной концентрации (80%), перекачивается насосом 7 в отпарную колонну.

Рисунок 3.9 – Технологическая схема концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата магния: 1 – отпарная



колонна; 2 – дистилляционная колонна; 3 – холодильник-конденсатор; 4–5 – нагреватель; 6 – вакуум-испаритель; 7 – насос

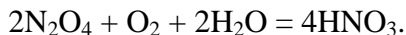
Таким образом, в этой схеме достигается замкнутая циркуляция ВОС без вывода его из схемы на концентрирование.

3.5 Прямой синтез концентрированной азотной кислоты

Внедрение в производство этого метода получения концентрированной азотной кислоты вызвано высокой энергоемкостью (расход тепла на упаривание ВОС) процессов концентрирования разбавленной кислоты.

3.5.1 Физико-химические основы и принципиальная схема процесса прямого синтеза

В основе прямого синтеза концентрированной азотной кислоты лежит взаимодействие жидкого тетроксид азота с водой и газообразным кислородом под давлением 5 МПа, протекающее по уравнению



Необходимое условие этого процесса – предварительное получение жидкого тетроксид азота из нитрозного газа. 100% оксид азота (IV) димеризуется в тетроксид уже при атмосферном давлении и температуре 21,5⁰С. Однако в нитрозном газе его содержание составляет не более 11%. Перевести оксид азота (IV) в тетроксид при такой концентрации его при атмосферном давлении невозможно. Даже при –20⁰С и давлении 1 МПа степень превращения его в тетроксид в этом случае не превышает 85%.

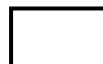
Для выделения 100% диоксида азота (IV) из нитрозного газа используют его способность растворяться в концентрированной азотной кислоте с образованием нитроолеума состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$. При последующем разложении нитроолеума образуется концентрированная азотная кислота как товарный продукт и оксид азота (IV), сжимаемый охлаждением в тетроксид азота. Процесс этот представлен в виде схемы на рис. 3.10.

Процесс прямого синтеза концентрированной азотной кислоты включает следующие стадии:

1 Выделение тетроксид азота из нитрозного газа:



2 Образование азотной кислоты:



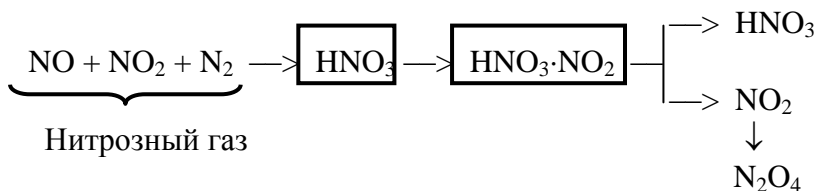
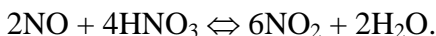


Рисунок 3.10 – Схема выделения оксида азота (IV) из нитрозного газа

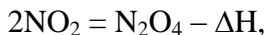
3 Окисление оксида азота (II) концентрированной азотной кислотой:



Суммарное уравнение процесса с учетом агрегатного состояния реагентов:



Решающее значение в этом процессе имеет полнота сдвига равновесия реакции:

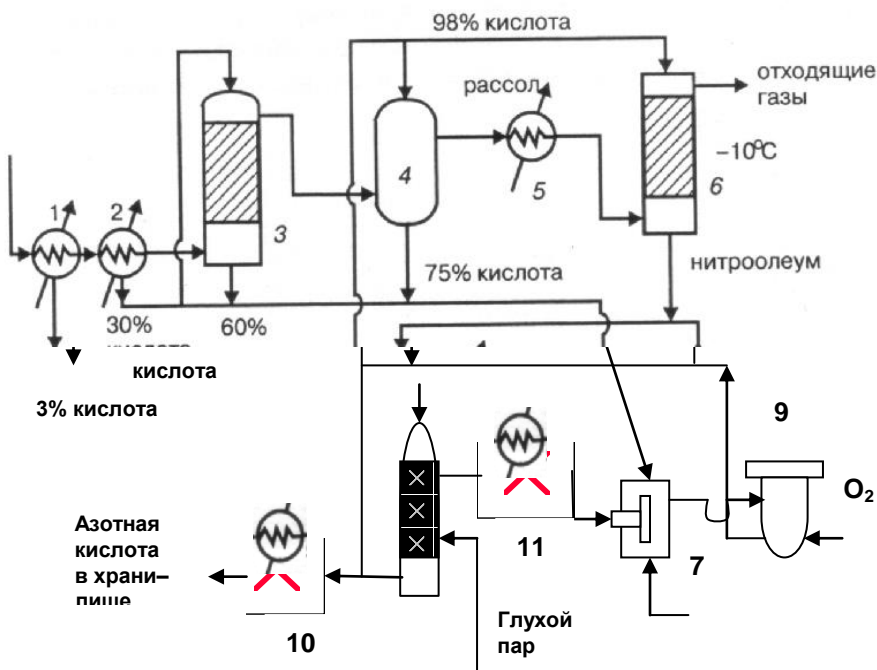


которая определяется содержанием оксида азота (IV) в нитрозном газе, температурой и давлением. Поэтому концентрация получаемой азотной кислоты зависит от давления.

3.5.2 Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом

Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из жидких оксидов азота представлена 3.11. Она включает такие операции: охлаждение нитрозных газов в котле–утилизаторе и холодильнике–конденсаторе, окисление оксида азота (II) до

оксида азота (IV), доокисление оксида азота (II) азотной кислотой, охлаждение нитрозных газов в рассольном холодильнике, поглощение оксида азота (IV) азотной кислотой, обезвреживание отходящих газов, выделение оксида азота (IV) из раствора в азотной кислоте (нитроолеуме), охлаждение оксидов азота водой и рассолом, приготовление смеси жидкого тетроксид азота и азотной кислоты, окисление тетроксид азота кислородом до азотной кислоты, десорбция избытка тетроксид азота из азотной



КИСЛОТЫ.

Рисунок 3.11 – Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом:

1 – скоростной холодильник; 2 – холодильник; 3 – окислительная башня; 4 – доокислитель; 5 – рассольный

холодильник; 6 – абсорбционная колонна; 7 – смеситель; 8 – отбелочная колонна; 9 – автоклав; 10 – холодильник; 11 – холодильник–коденсатор

Нитрозный газ поступает в скоростной холодильник 1, где охлаждается до 40°C , причем из него выделяется 3% азотная кислота, и затем в холодильнике 2. Образовавшаяся в нем 30% азотная кислота направляется в смеситель 7, а нитрозные газы в окислительную башню 3, орошаемую для охлаждения азотной кислотой. Из окислительной башни нитрозные газы поступают в доокислитель 4, орошаемой 98% азотной кислотой и затем, после охлаждения до -10°C в рассольном холодильнике 5, в абсорбционную колонну 6 для поглощения оксида азота (IV) и получения нитроолеума. С этой целью колонна орошается 98% азотной кислотой. Непоглощенные газы из верхней части колонны направляются в систему очистки выхлопных газов. Образовавшийся в абсорбционной колонне нитроолеум подается на десорбцию оксида азота (IV) в отбелочную колонну 8, куда вводится пар. Отбеленная азотная кислота концентрацией 98% охлаждается в холодильнике 10 и поступает в хранилище. Газообразные оксиды азота из отбелочной колонны охлаждаются и конденсируются в холодильнике–конденсаторе 11, охлаждаемом рассолом до -10°C и поступают в смеситель 7, в котором из них и смеси кислот образуется смесь: 68–80% N_2O_4 , 26–10,5% HNO_3 и 6–9,5% H_2O . Эта смесь подается в автоклав 9, куда под давлением 5 МПа поступает кислород. Концентрированная азотная кислота отбирается из нижней части автоклава, соединившись с нитроолеумом из абсорбционной колонны 6, подается в отбелочную колонну 8.

Новыми в этой схеме являются *автоклав* и *абсорбционная колонна*.

Автоклав – это цилиндрический вертикальный реактор непрерывного действия диаметром 1,2 м и высотой 8,6 м, изготовленный из стали, внутри которого находится стакан из алюминия. В стакане расположена насадка из ситчатых тарелок. Смесь кислоты с жидким тетроксидом азота перетекает по тарелкам сверху вниз, а снизу под действием подается кислород.

Абсорбционная колонна диаметром 2,4 м и высотой 27 м состоит из трех зон: доокислительной, нитроолеумной и промывной, в каждой из которых расположены тарелки. Между тарелками доокислительной и нитроолеумной зон расположены охлаждающие змеевики, поддерживающие оптимальный тепловой режим работы колонны.

3.6 Перспективы развития азотнокислотного производства

Исключительное значение азотной кислоты для многих отраслей народного хозяйства и оборонной техники и большие объемы производства обусловили интенсивную разработку эффективных и экономически выгодных направлений совершенствования азотнокислотного производства. К таким направлениям относятся:

- создание систем высокой единичной мощности (до 400 тыс. т/год), работающих по комбинированной схеме;
- разработка высокоактивных избирательно действующих неплатиновых катализаторов окисления аммиака;
- возможно более полное использование энергии сжатых отходящих газов и низкопотенциальной теплоты процессов путем создания полностью автономных энерготехнологических схем;
- создание замкнутого оборота охлаждающей воды;

- решение проблемы очистки отходящих газов с утилизацией оксидов азота путем внедрения адсорбционно–десорбционного метода очистки на силикагеле и цеолитах;
- возможно более полное удаление остатков оксидов азота из отходящих газов с использованием в качестве восстановителей горючих газов и аммиака.

Список литературы

1. Амелин А.Г. Общая химическая технология. – М.: Химия, 1977. – 324 с.
2. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1983. – 562 с.
3. Кутепов А.М. Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология.– М.: Высшая школа, 1985. – 448 с.
4. Общая химическая технология и основы промышленной экологии/ Под ред. В.И.Ксензенко. – М.:Колосс, 1988. – 328 с.
5. Соколов Р.С. Химическая технология. – М.: ВЛАДОС, 2003. – Т.1. – 368с.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
Глава 2. Производство аммиака	3
2.1 Проблема «связанного» азота.....	3
2.1.1 Потребности народного хозяйства в соединениях азота	3
2.1.2 Методы связывания атмосферного азота.....	5
2.2 Получение аммиака. Общие сведения.....	6
2.2.1 Технологические свойства аммиака.....	7
2.2.2 Области использования аммиака.....	8
2.2.3 Сырье для производства аммиака.....	9
2.3 Химическая и принципиальная схемы производства.....	13
2.4 Физико–химические основы синтеза аммиака.....	15
2.4.1 Равновесие и скорость процесса в системе.....	15
2.4.2 Оптимальный режим процесса синтеза.....	18
2.5 Технологическая схема производства аммиака.....	22
2.5.1 Выбор схемы производства.....	22
2.5.2 Технологическая схема производства.....	22
2.6 Совершенствование аммиачного производства.....	26
Глава 3. Производство азотной кислоты	27
3.1 Общие сведения.....	27
3.1.1 Технологические свойства азотной кислоты	27
3.1.2 Применение азотной кислоты.....	28
3.1.3 Сырье для производства азотной кислоты.....	29
3.1.4 Общая схема азотнокислотного производства.....	30
3.2 Физико–химические основы синтеза азотной кислоты из аммиака.....	32
3.2.1 Окисление аммиака до оксида азота (II).....	32
3.2.2 Окисление оксида азота (II) и димеризация оксида азота (IV)	36
3.2.3 Абсорбция оксида азота (IV).....	38
3.2.4 Расчетные уравнения синтеза азотной	

кислоты.....	41
3.3 Производство разбавленной азотной кислоты.....	42
3.3.1 Принципиальная схема производства.....	42
3.3.2 Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты.....	44
3.3.3 Технологическая схема производства азотной кислоты АК–72.....	48
3.4 Концентрирование разбавленной азотной кислоты.....	50
3.4.1 Концентрирование с помощью серной кислоты.....	51
3.4.2 Концентрирование с помощью нитрата магния.....	53
3.5 Прямой синтез концентрированной азотной кислоты.....	54
3.5.1 Физико–химические основы и принципи– альная схема процесса прямого синтеза.....	55
3.5.2 Технологическая схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом.....	56
3.6 Перспективы развития азотнокислотного производства.....	59
Список литературы.....	60