

# Производство азотной кислоты

# Технологические свойства азотной КИСЛОТЫ

- Безводная азотная кислота (моногидрат  $\text{HNO}_3$ ) - бесцветная 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  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- ***Азеотропный состав кислоты 68,4% (мас.)***

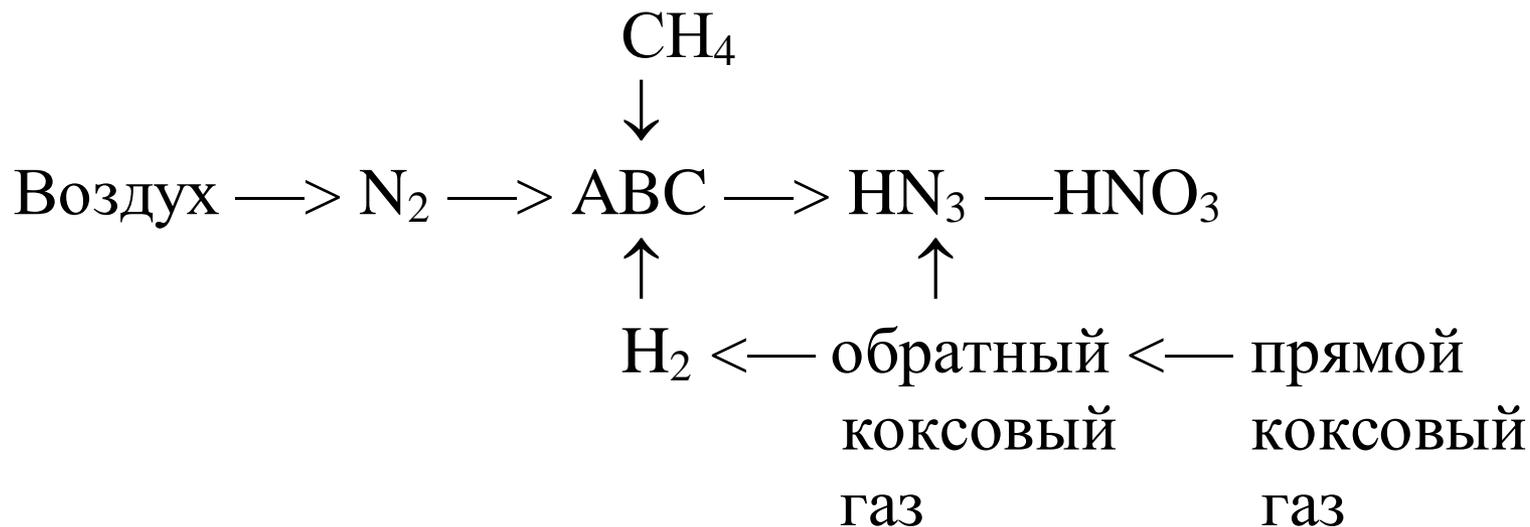
# Химические свойства

- 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

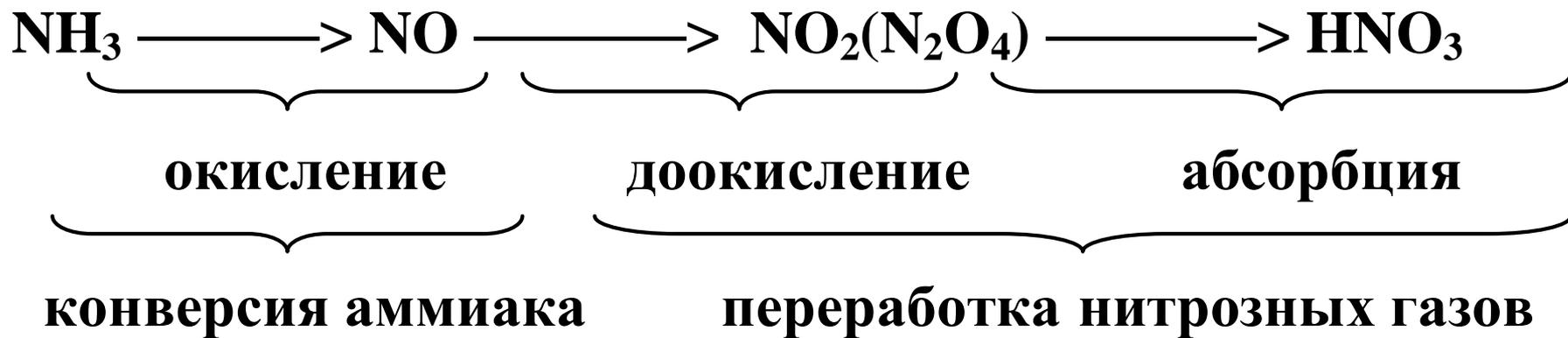
- в производстве минеральных удобрений (75-85 %);
- в военной промышленности (дымящая — в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, разбавленная — в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих);
- в станковой графике — для травления печатных форм (офортных досок, цинкографических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

# Сырьё для производства азотной КИСЛОТЫ



# 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)

- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H} \quad \Delta\text{H} = 907,3 \text{ кДж}, \quad (1)$
- $4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H} \quad \Delta\text{H} = 1104,9 \text{ кДж}, \quad (2)$
- $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H} \quad \Delta\text{H} = 1269,1 \text{ кДж}, \quad (3)$
- $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - \Delta\text{H} \quad \Delta\text{H} = 110 \text{ кДж}. \quad (4)$
- 
- 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	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	
		298 <sup>0</sup> К	1173 <sup>0</sup> 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  $800^{\circ}\text{C}$ ,
- давление  $0,1\text{--}1,0$  МПа,
- молярное отношение  $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,8\text{--}2,0$ ,
- время контактирования  $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$  с.

# 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

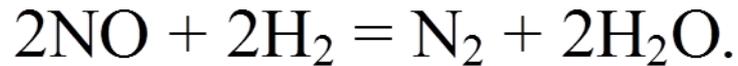
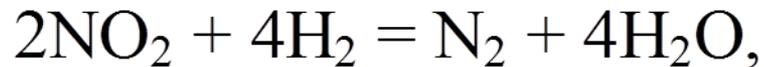
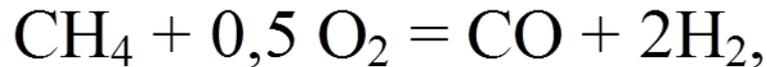
Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, представляют сложную смесь различных оксидов азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), элементарного азота, кислорода и паров воды.

# Абсорбция оксида азота (IV)

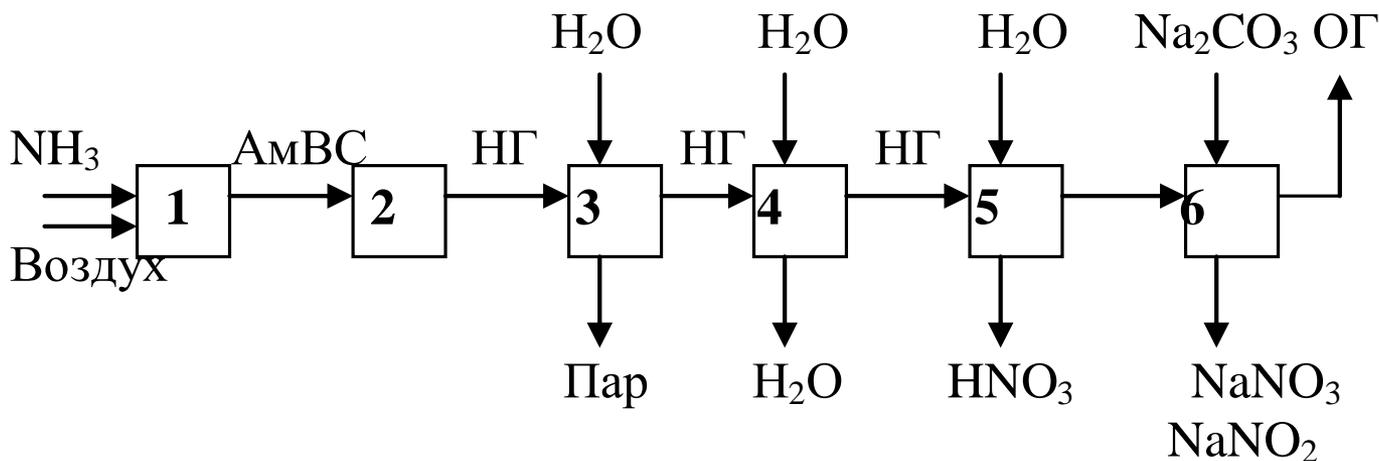
- $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 - \Delta\text{H}, \quad (1)$
- $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 - \Delta\text{H}, \quad (2)$
  
- $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \Delta\text{H}, \quad (3)$
- ***СУММАРНО***
- $3\text{NO}_{2\text{r}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_{3\text{ж}} + \text{NO}_{\text{r}} - \Delta\text{H}, \quad (4)$
- $3\text{N}_2\text{O}_{4\text{r}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_{3\text{ж}} + 2\text{NO}_{\text{r}} - \Delta\text{H}, \quad (5)$

- 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 25<sup>0</sup>С абсорбция оксида азота практически прекращается, когда концентрация кислоты достигает 0,65 мас. долей.***

# Очистка отходящих газов



# Принципиальная схема производства

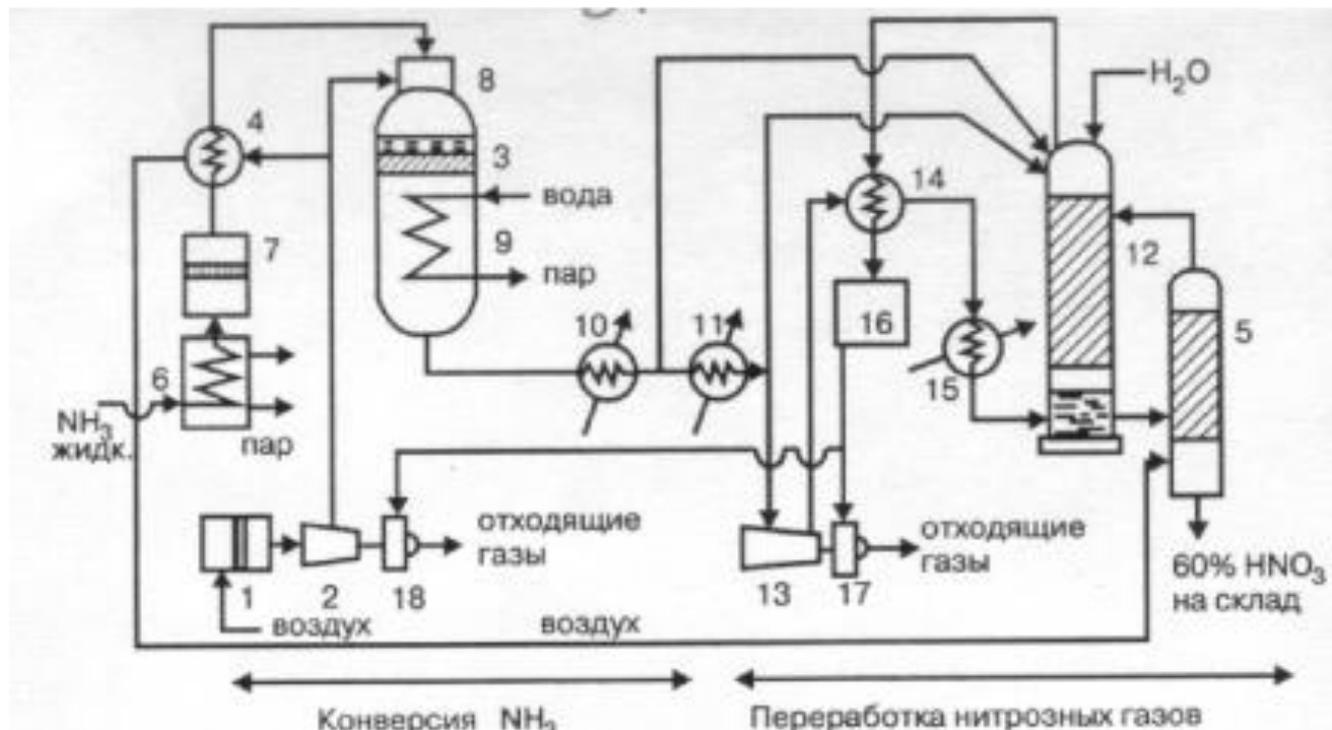


1 – очистка аммиака и воздуха и их смешение; 2 – окисление аммиака на катализаторе; 3,4 – охлаждение нитрозных газов с использованием теплоты процесса окисления; 5 – окисление оксида азота (II) и образование азотной кислоты; 6 – очистка (нейтрализация) отходящих газов. АмВС – аммиачно-воздушная смесь;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

# Характеристики технологических схем производства разбавленной азотной КИСЛОТЫ

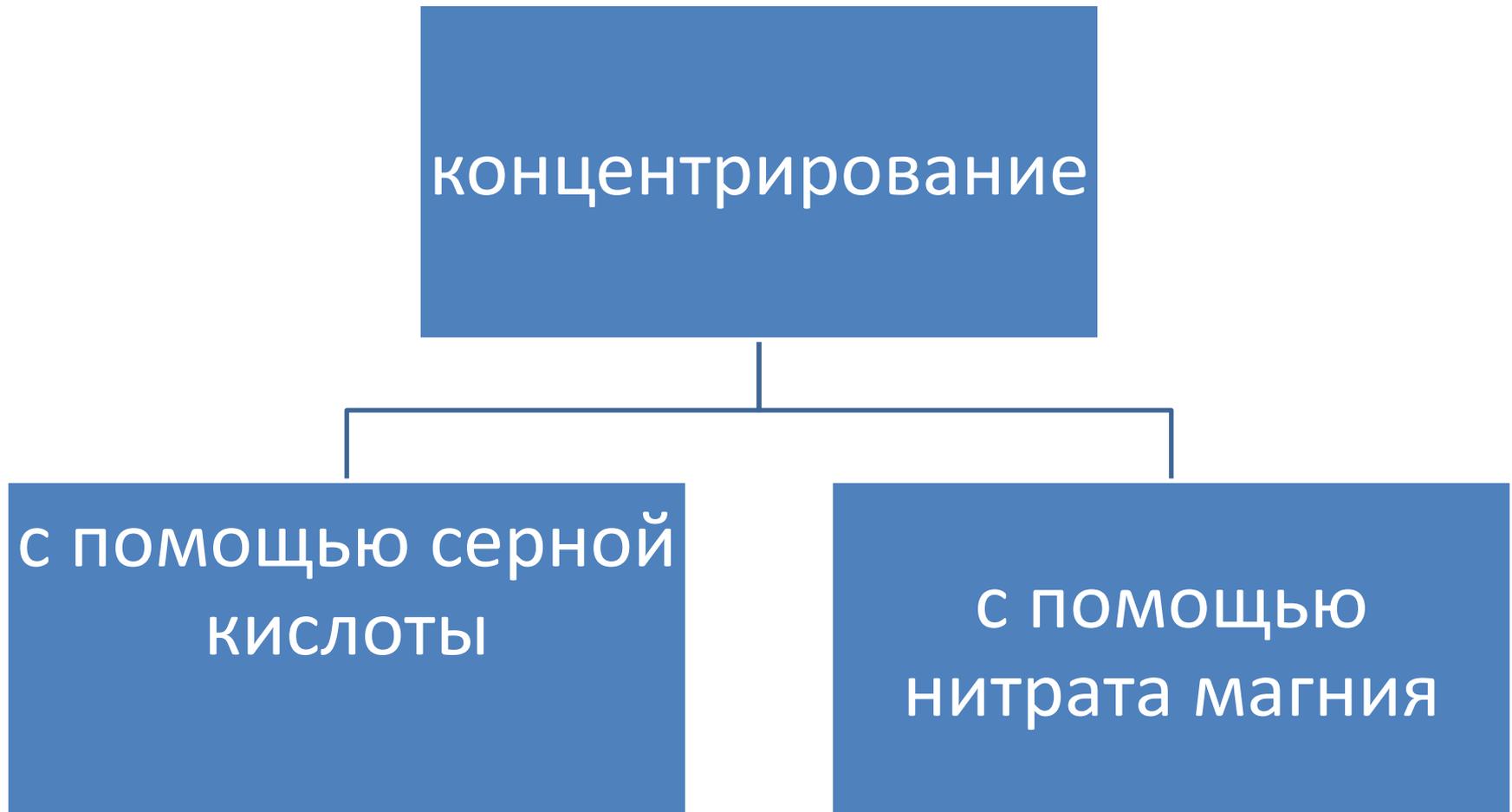
NH <sub>2</sub> —>NO—>NO <sub>2</sub> —>HNO <sub>3</sub>		Тип системы	Степень превращения	Особенности процесса
Давление на всех стадиях P = 0,1 МПа		I	0,90	Большой абсорбционный объем; необходимость улавливания NO <sub>2</sub>
Давление на всех стадиях P > 0,1 МПа		II	0,98	Высокие потери катализатора
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

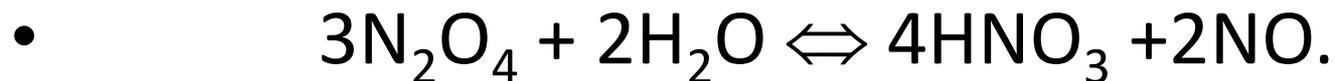


# Прямой синтез концентрированной азотной КИСЛОТЫ

- *1 Выделение тетроксид азота из  
нитрозного газа:*



- *2 Образование азотной кислоты:*



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

