

Лекция 6 Производство азотной кислоты

Азотная кислота является одной из важнейших минеральных кислот по объему производства занимает второе место после серной кислоты. Около 70-80% расходуется на получение минеральных удобрений.

Чистая азотная кислота – бесцветная жидкость, замерзающая при -41°C , кипящая при 86°C . Максимальная температура кипения $121,9^{\circ}\text{C}$ имеет раствор содержащий 68,4% HNO_3 и представляющий собой азеотропную смесь. Азотная кислота – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при действии азотной кислоты разлагаются, а некоторые способны воспламеняться. Особенно сильна как окислитель разбавленная азотная кислота. Концентрированная азотная кислота пассивирует такие металлы как железо. На этом основано использование стали как конструкционного материала в производстве азотной кислоты.

Промышленность выпускает азотную кислоту двух видов: разбавленную с содержанием 50 – 60 % HNO_3 и концентрированную, содержащую 96 – 98 % HNO_3 . Разбавленная кислота используется в основном для производства азотсодержащих минеральных удобрений. Крепкая азотная кислота применяется для производства взрывчатых веществ, красителей, пластических масс, нитролаков, киноплёнки, и других важных продуктов. Азотную кислоту производят из аммиака.

Сырье для получения азотной кислоты

Сырьем для получения азотной кислоты служат аммиак, воздух и вода. Синтетический аммиак в большей или меньшей степени загрязнен примесями. Такими примесями являются катализаторная пыль, смазочное масло (при сжатии поршневым компрессором). Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака.

Атмосферный воздух, применяемый в производстве азотной кислоты, забирается на территории завода или вблизи его. Этот воздух загрязнен газообразными примесями и пылью. Поэтому он подвергается тщательной очистке во избежание отравления катализатора окисления аммиака. Очистка воздуха осуществляется, как правило, в скруббере, а затем в двухступенчатом фильтре.

Вода, применяемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей. Для получения реактивной азотной кислоты требуется чистый паровой конденсат.

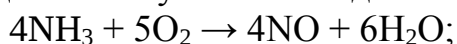
Методы получения азотной кислоты

Первый завод по производству HNO_3 из аммиака коксохимического производства был пущен в России в 1916 г. В 1928 г. было освоено производство азотной кислоты из синтетического аммиака.

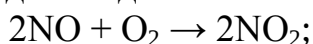
Различают производство слабой (разбавленной) азотной кислоты и производство концентрированной азотной кислоты.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота



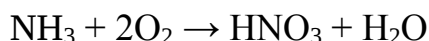
2) окисления оксида азота до диоксида азота



3) абсорбции оксидов азота водой



Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается



Одной из проблем увеличения выхода азотной кислоты является создание такого катализатора, который бы действовал избирательно на реакцию (1), мало влияя на побочные реакции. В производстве азотной кислоты в качестве катализаторов используются платиноидные катализаторы (Pt, Pt-Rh и Pt-Pd-Rh-сплавы с содержанием платины 81 – 92%). Основная реакция – очень быстрая и протекает во внешнедиффузионной области, причем процесс лимитируется диффузией кислорода к поверхности катализатора. Это обуславливает повышенную по сравнению с кислородом концентрацию аммиака на поверхности катализатора и повышение удельного веса побочных реакций неполного окисления с образованием азота и закиси азота. Поэтому необходим значительный избыток кислорода у поверхности, чтобы вытеснить из нее аммиак. Тогда его окисление будет более глубоким до NO. Влияние соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в потоке на выход NO показано на рисунке 1. Можно видеть, что при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ более 1,8 селективность по NO достигает постоянной максимальной величины, близкой к 100% и далее практически не меняется.

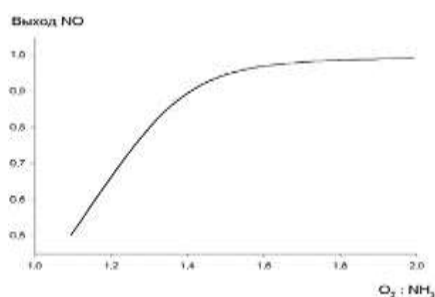


Рисунок 1

Превосходство платины по активности и селективности над всеми другими видами катализаторов было показано в 1902 г. Оствальдом. Характерно, что активность к реакции окисления аммиака проявляет подавляющее большинство металлов и их соединений, но высокий выход NO (выше 90%) обеспечивают очень немногие из них.

Обладая высокой активностью и селективностью, платина имеет низкую температуру зажигания (около 200 °С), хорошую пластичность. Недостаток платины – ее быстрое разрушение при высоких температурах под воздействием больших скоростных потоков реагентов и катализаторных ядов. Это приводит к потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода NO, что и явилось причиной поисков каталитически активных сплавов платины с другими металлами.

Проведенные промышленные испытания показали стабильную работу катализаторов из платины с добавками палладия, а также из тройного сплава Pt-Rh-Pd; это и послужило основанием для их промышленной реализации в России.

Используемые для контактного окисления NH_3 катализаторы изготавливают в виде сеток. Такая форма катализатора удобна в эксплуатации, связана с минимальными затратами металла, позволяет применять наиболее простой и удобный в эксплуатации тип контактного аппарата. В России применяются сетки из проволоки диаметром 0,09 мм (ГОСТ 3193—74), размер стороны ячейки 0,22 мм, число ячеек на 1 см длины — 32, на 1 см² — 1024.

Платинородиевые (ГИАП-1) и платинородиевопалладиевые (сплав № 5) катализаторы весьма чувствительны к ряду примесей, которые содержатся в аммиаке и воздухе. К таким примесям относятся гидриды фосфора и мышьяка, фтор и его соединения, дихлорэтан, минеральные масла, ацетилен, диоксид серы, сероводород и др. Наиболее сильными ядами катализатора являются соединения серы и фтора. Примеси заметно снижают селективность катализатора, способствуют увеличению потерь платины. Для поддержания стабильной степени конверсии аммиака необходима тщательная очистка аммиачно-воздушной смеси и от механических примесей, особенно от оксидов железа и пыли железного катализатора синтеза аммиака. Пыль и оксиды железа, попадая на катализаторные сетки, засоряют их, уменьшая поверхность соприкосновения газов с поверхностью катализатора, и снижают степень окисления аммиака.

В процессе реакции окисления аммиака поверхность платиноидных сеток сильно разрыхляется, эластичные нити сеток становятся хрупкими. При этом поверхность сетки увеличивается примерно в 30 раз. Сначала это ведет к повышению каталитической активности катализатора, а затем к разрушению сеток. Практикой установлены следующие сроки работы катализаторных сеток: для работы под давлением 0,73 МПа 8-9 мес.

Контактное окисление аммиака.

При окислении аммиака кроме основной реакции могут протекать параллельные побочные процессы.

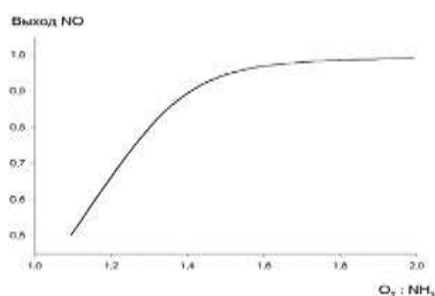
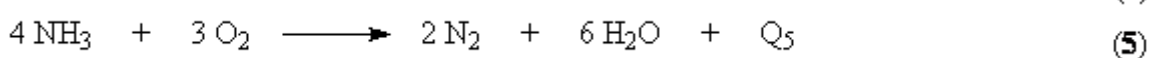
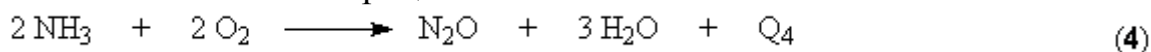
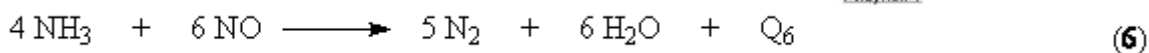


Рисунок 1



и последовательная реакция

Обоснование роли параметров и их выбор.

Температура оказывает слабо ускоряющее действие на процесс, поскольку реакция лимитируется внешней диффузией. В то же время выход NO изменяется с ростом температуры по экстремальному закону с максимумом в области 900 –

920°C в связи с прогрессированием в этой области реакции (5), а также термической диссоциацией аммиака



и других побочных реакций. Кроме того с ростом температуры возрастает унос катализатора в виде летучего оксида PtO₂. Для улавливания Pt под сетки кладут поглотитель на основе CaO, который улавливает более 50% платины. Учет действия указанных противоположных факторов приводит к выбору оптимальной температуры 830 – 930°C (в зависимости от совокупности других параметров). Следует иметь в виду, что положение оптимума температуры зависит от давления. При повышении давления он смещается в область более высоких температур, хотя само значение максимального выхода снижается из-за увеличения удельного веса реакции (6) с ростом давления.

Давление является фактором ускорения процесса, так как является движущей силой внешней диффузии. Вместе с тем, с ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота (II). Поэтому давление является оптимальной величиной, сочетающей взаимно противоположные требования увеличения производительности и уменьшения габаритов установки и повышение выхода NO. Следует также иметь в виду, что при повышении давления существенно возрастает унос мельчайших частиц платины с газами, что удорожает товарную кислоту, т.к. платина имеет высокую стоимость, а процесс ее улавливания из нитрозных газов после контактного аппарата весьма сложен и не обеспечивает полноту компенсации потерь. На современных установках большой мощности оптимум давления составляет 0,4 – 0,7 МПа.

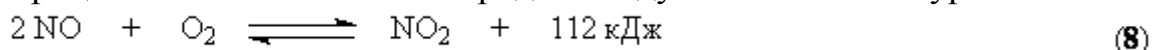
Состав газовой смеси. При выборе соотношения O₂ : NH₃ руководствуются зависимостью выхода NO от этого соотношения (рисунок 1), связанной с лимитированием процесса диффузией кислорода к поверхности катализатора. Оптимальными значениями O₂ : NH₃ является величина 1,8 – 2,0, что соответствует содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,5 – 10,5 (об. %). Следует учитывать, что при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывается в интервале 16 – 27 (об. %), а при увеличении температуры и давления предел взрываемости расширяется.

Время контакта. Высокая селективность катализаторов позволяет в условиях оптимальных давлений, температур и соотношения O₂ : NH₃ достигать 97 – 98% выхода NO при практически полной конверсии аммиака. Поскольку NO при увеличении времени контактирования может далее разлагаться на элементарные N₂ и O₂, то за время контакта выбирается то минимальное время, при котором достигается практически полная конверсия и которое обеспечивает минимальный объем реактора в условиях практически полного превращения NH₃. Это время составляет (1 – 2)×10⁻¹ с.

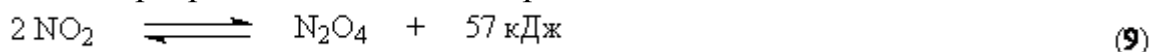
Окисление оксида азота (II) до диоксида.

Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака содержат NO и другие оксиды азота, кислород, азот и пары воды. Для получения азотной кислоты оксид азота (II) окисляют до диоксида.

Процесс окисления NO кислородом воздуха описывается уравнением



В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие этой реакции сдвигается вправо при повышении давления и снижении температуры. Практически равновесие образования диоксида азота при 100°C почти полностью смещено вправо. Константа скорости процесса также увеличивается с понижением температуры. Такое anomальное поведение системы связано с тримолекулярным характером процесса (см. раздел «Химическая кинетика» курса «Физическая химия»). В связи с требованиями смещения равновесия и ускорения процесса температуру необходимо понижать. Однако имеется нижний предел температуры, определяемый прогрессивным возрастанием энергетических затрат, связанных с использованием хладагентов. Вместе с тем понижение температуры обуславливает частичное превращение NO₂ в димер



На практике процесс осуществляется при температуре 10 – 50°C.

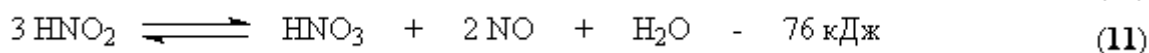
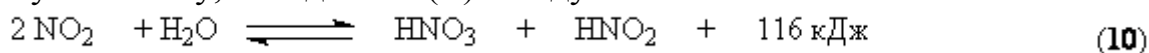
Давление является фактором ускорения основной реакции и фактором смещения ее равновесия в сторону целевого продукта. Однако одновременно рост давления обуславливает смещение равновесия димеризации в правую сторону. Чрезмерное повышение давления нецелесообразно, так как приводит к росту энергетических затрат на компримирование, а также образованию и выпадению в конденсат значительных количеств N₂O₄ и HNO₃. На практике работают при давлениях 0,40 – 0,45 МПа. Выходящие после реакции контактные газы содержат NO₂, N₂O₄, O₂, N₂O, NO, N₂O₃, пары воды.

Время контакта и степень превращения. Реакция окисления протекает самопроизвольно без каких-либо внешних ускорителей. В то же время общий третий порядок реакции обуславливает резкое снижение скорости с увеличением степени конверсии. Поэтому в качестве реактора окисления используют полый цилиндрический аппарат, работающий в режиме вытеснения. При этом резкое снижение скорости с ростом степени превращения реагентов не позволяет осуществить процесс до их полного превращения. Поэтому его проводят до оптимальной степени превращения 92%. Этой величине соответствуют времена контакта порядка нескольких секунд.

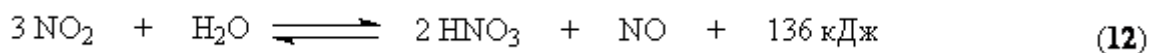
Соотношение реагентов необходимо поддерживать в соответствии с требованиями стехиометрии, т.е. 2 : 1. При этом достигается максимальная производительность процесса.

Абсорбция диоксида азота.

Все оксиды азота, за исключением NO взаимодействуют с водой с образованием азотной кислоты. Поглощение оксидов азота с водой протекает через две макростадии – физическое растворение этих газов в воде и последующее их химическое взаимодействие с водой с образованием азотной и азотистой кислот. Азотистая кислота является малоустойчивым соединением и распадается на азотную кислоту, оксид азота (II) и воду.



Суммарно взаимодействие NO₂ с водой можно представить уравнением



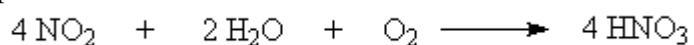
Образующийся NO снова окисляется до NO₂



Из двух макростадий – физическое растворение и химическая реакция вторая протекает значительно быстрее и ее скорость определяется скоростью массопереноса газовой фазы в жидкую. Разложение азотистой кислоты происходит сравнительно медленно. Образующийся NO частично окисляется в растворе кислородом, но его большая часть взаимодействует с кислородом уже в газовой фазе по реакции (13). Одновременно с абсорбцией и протеканием химических реакций в растворе в газовой фазе так же частично протекают те же реакции, приводящие к образованию азотной кислоты. При взаимодействии паров воды и NO₂ в газовой фазе происходит образование кислотного тумана.

Степень поглощения диоксида азота водными растворами азотной кислоты определяется такими факторами как температура, давление, концентрация кислоты. При понижении температуры и концентрации кислоты и повышении давления степень превращения диоксида азота растет. При концентрации азотной кислоты выше 65% поглощение практически прекращается.

Следует также отметить, что степень окисления NO зависит от свободного объема, а количество поглощаемых оксидов азота – от поверхности контакта фаз. Поэтому одно из основных требований, предъявляемых к абсорбционной аппаратуре – создание максимального свободного объема при одновременно сильно развитой поверхности поглощения. Поэтому реактор образования азотной кислоты – абсорбционная колонна с копачковыми или ситчатыми тарелками. Пространство между тарелками работает как газофазный окислитель основного количества выделившегося NO. Барботаж в новом слое жидкости на тарелке обеспечивает интенсивный массообмен с газом, способствуя поглощению компонентов газофазной смеси и тем самым образованию HNO₃ и жидкофазному окислению NO. Достаточно большой объем газовой фазы между тарелками позволяет достичь высоких степеней газофазного окисления NO в NO₂, можно считать, что в абсорбционной колонне протекает превращение, описываемые следующим брутто-уравнениями:



Для отвода избыточного тепла на тарелках установлены плоские змеевидные холодильники с циркулирующей в них водой.

Производство по схеме АК-72

В основу схемы АК-72, разработанной в СССР, положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42–0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1–1,26 МПа; продукция выпускается в виде 60%-ной HNO₃. Первый агрегат АК-72 мощностью 380 тыс. т/год был пущен в 1976 г [1].

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рисунке.

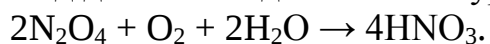
кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (H_2O) с температурой не выше 40°C . Снизу колонны выводится 58–60%-ная азотная кислота; она поступает в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным газом и подогретый до 480°C направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2. После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008% оксидов азота при температуре 750°C , поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95–1,05 МПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

Производство слабой азотной кислоты под повышенным давлением. В 1960-х годах разработан агрегат по производству азотной кислоты мощностью 120 тыс. т год под давлением 0,716 МПа с использованием высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов, выпускающий продукцию в виде 53–58%-ной HNO_3 [1]. При разработке этой схемы были пересмотрены вопросы экономической эффективности производства по схеме АК-72, в результате чего уменьшена мощность установки с 380 тыс. тонн до 120 тыс. тонн в год и снижено давление во всей схеме. В частности, абсорберы работают при давлении 0,5–0,7 МПа. Улучшена схема очистки хвостовых газов [1].

Прямой синтез из оксидов азота

Прямой синтез HNO_3 основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению



100%-ный диоксид азота при атмосферном давлении и температуре $21,5^\circ\text{C}$ полностью переходит в жидкое состояние. При окислении аммиака полученный NO окисляется в NO_2 , содержание которого в газовой смеси составляет около 11%. Перевести диоксид азота такой концентрации в жидкое состояние при атмосферном давлении не представляется возможным, поэтому для сжижения оксидов азота применяют повышенное давление.

Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих веществ. Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно. При кипении и перегонке разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4 % HNO_3 (азеотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится [1].

В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-ная HNO_3 .

Технологическая схема концентрирования азотной кислоты с применением серной кислоты показана на рисунке.

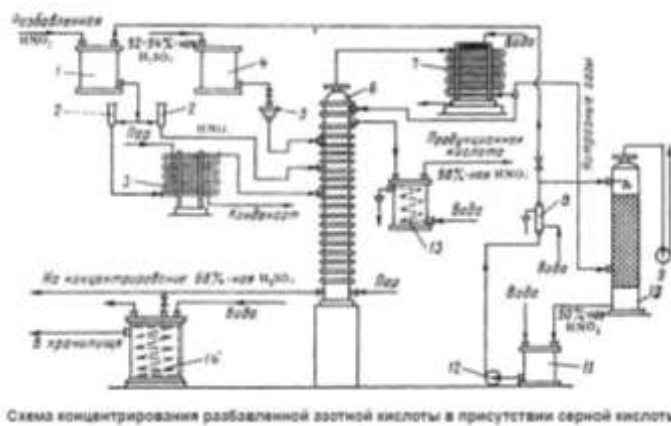


Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты

Схема

концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты 1, 4 – напорные баки для азотной и серной кислоты; 2 – контрольные фонари; 3 – испаритель разбавленной азотной кислоты; 5 – коробка для регулирования подачи кислоты; 6 – концентрационная колонна, 7 – холодильник конденсатор; 8 – холодильник кислоты, циркулирующей в башне; 9 – вентилятор; 10 – поглотительная башня; 11 – сборник; 12 – насос; 13 – холодильник концентрированной азотной кислоты, 14 – холодильник отработанной серной кислоты

Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 подается в колонну 6 через два расходомера 2, включенные параллельно. Один поток кислоты проходит в испаритель 3 и подается в виде смеси жидкости и пара на 10-ю тарелку колонны 6, другой поток без подогрева поступает на вышележащую тарелку.

Серная кислота из напорного бака 4 через регулятор 5 подается в верхнюю часть колонны 6 выше ввода холодного потока азотной кислоты. В нижнюю часть колонны вводится острый пар, при нагревании которым из тройной смеси начинает испаряться азотная кислота.

Пары азотной кислоты при температуре 70–85 °С, поднимаясь вверх, выходят через штуцер в крышке колонны и поступают в холодильник-конденсатор 7. В этих парах имеются примеси оксидов азота и воды.

В холодильнике-конденсаторе пары азотной кислоты при температуре около 30 °С конденсируются с образованием 98–99%-ной HNO_3 , при этом оксиды азота частично поглощаются этой кислотой. Концентрированная азотная кислота, содержащая оксиды азота, направляется на две верхние тарелки и проходит их последовательно, причем оксиды выдуваются из раствора парами азотной кислоты, поступающими в конденсатор 7. Несконденсировавшиеся пары азотной кислоты и выделившиеся оксиды азота направляют на абсорбцию в башню 10, орошаемую водой. Полученная 50%-ная кислота поступает в сборник 11 и вновь направляется на концентрирование. Концентрированную азотную кислоту после охлаждения направляют на склад готовой продукции.

Отработанная серная кислота, содержащая 65–85% H_2SO_4 , поступает на концентрирование. При концентрировании азотной кислоты с применением 92–93%-ной серной кислоты расход последней значительно сокращается при подаче на концентрирование 59–60%-ной HNO_3 вместо 48–50%-ной. Поэтому в некоторых случаях выгодно проводить предварительное концентрирование 50%-ной HNO_3 до 60%-ной путем простого упаривания.

Большим недостатком концентрирования азотной кислоты с помощью серной кислоты является высокое содержание паров и тумана H_2SO_4 в выхлопных газах после электрофильтров (0,3–0,8 г/м³ газа). Поэтому серную кислоту заменяют, например, нитратом магния или цинка.

В некоторых случаях используется концентрирование азотной кислоты с помощью нитрата магния. Этот способ концентрирования обеспечивает получение чистой концентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу. Однако у него есть ряд существенных недостатков, не позволяющих использовать такой способ повсеместно. В первую очередь это связано с повышенной по сравнению с другими способами себестоимостью получаемого продукта и проблемы утилизации трудно перерабатываемых твердых отходов.

С ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота (II). Поэтому проектирование и сооружение установок с использованием повышенного давления на стадии конверсии аммиака сдерживались. Вместе с тем использование высокого давления при окислении аммиака позволяет повысить производительность агрегата, уменьшить размеры аппаратов. Этот факт в связи со стремлением к увеличению единичной мощности агрегатов приобретает все большее значение. На современных крупных агрегатах производства азотной кислоты процесс окисления аммиака осуществляется под давлением 0,41— 0,73 МПа.

Основным условием получения высоких выходов NO под давлением выше атмосферного являются повышение температуры и времени контактирования (увеличение числа сеток).