

ХТС

производства азотной кислоты

Химическая схема производства

Сырьем является синтетический аммиак, кислород воздуха и вода. Протекают реакции:

окисление аммиака кислородом воздуха



окисление оксида азота до диоксида азота



поглощение NO_2 водой с образованием азотной кислоты



Одновременно с третьей реакцией протекает и вторая, так что весь NO_2 можно превратить в HNO_3 .

Все реакции экзотермические.

Исходя из химической схемы (1)-(3),

функциональная схема

включает подсистемы:

- окисления аммиака,
- последующее охлаждение газов (реакция (1) протекает при высокой температуре),
- окисление оксида азота
- абсорбцию образовавшихся нитрозных газов водой (рис.1)

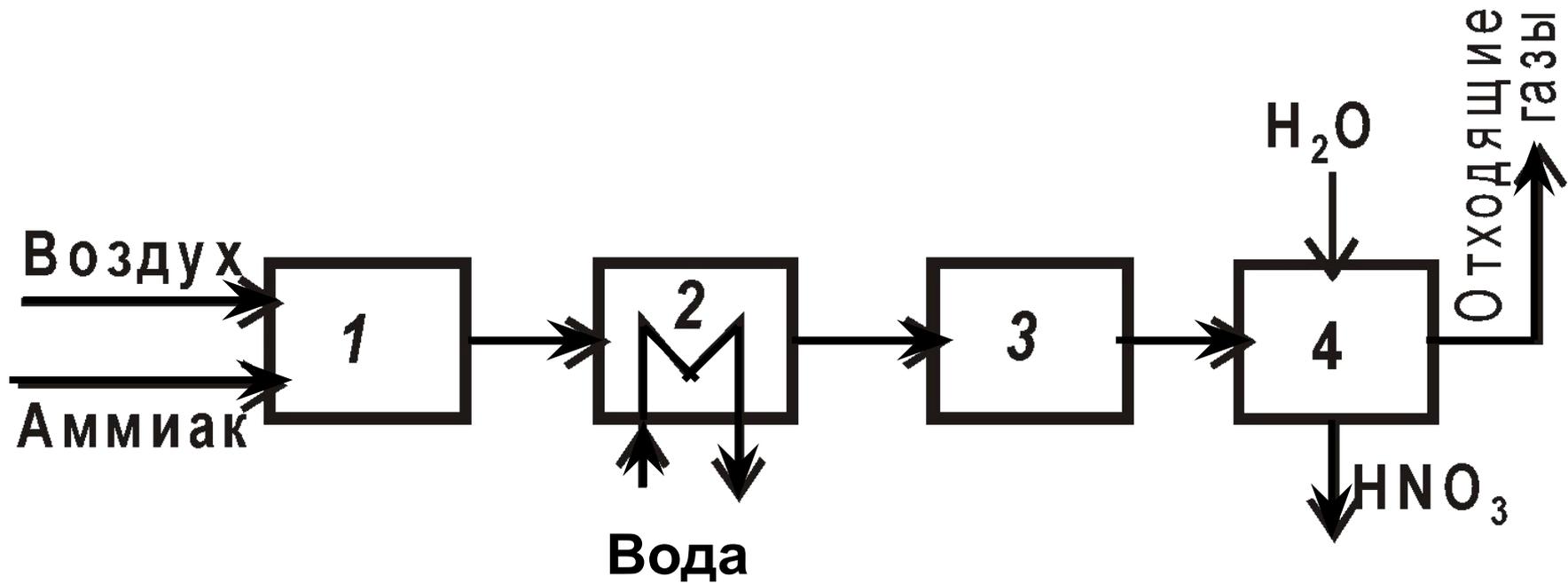
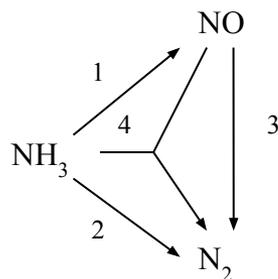


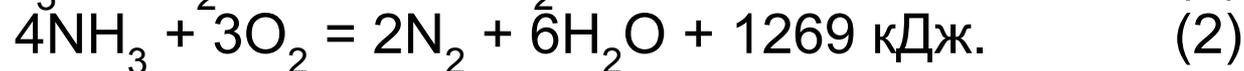
Рис. 1

Подсистема окисление аммиака. Физико-химические свойства процесса

Окисление аммиака - сложная каталитическая реакция.



Аммиак окисляется по целевой реакции до N₂ и NO. Главная конкурирующая реакция (2). В химической схеме две независимые стехиометрические реакции:

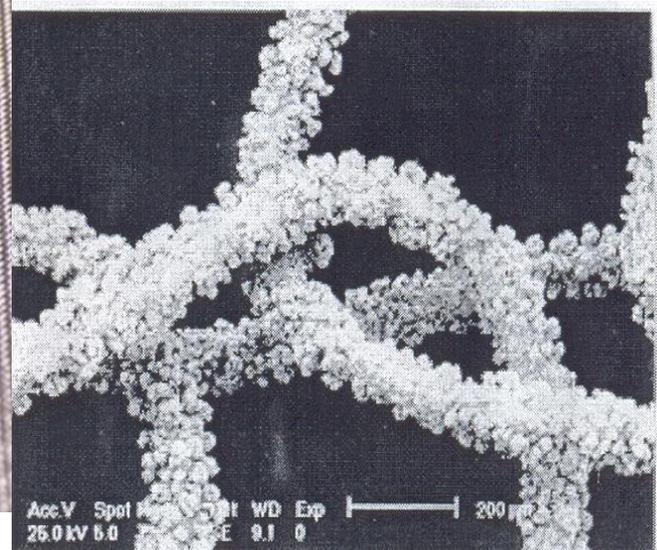
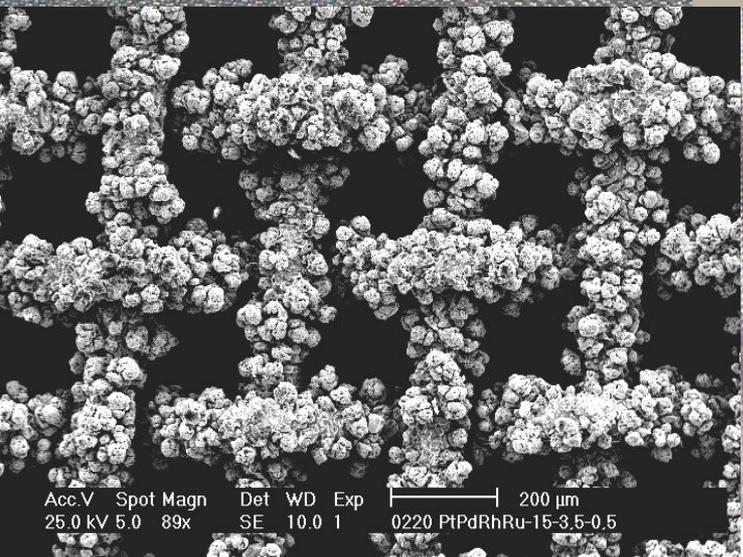
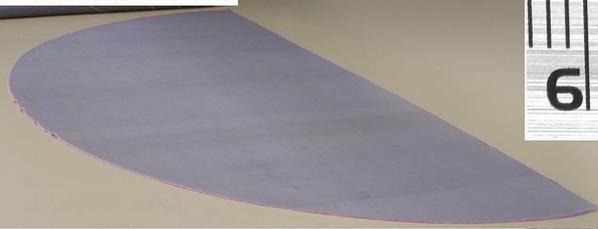
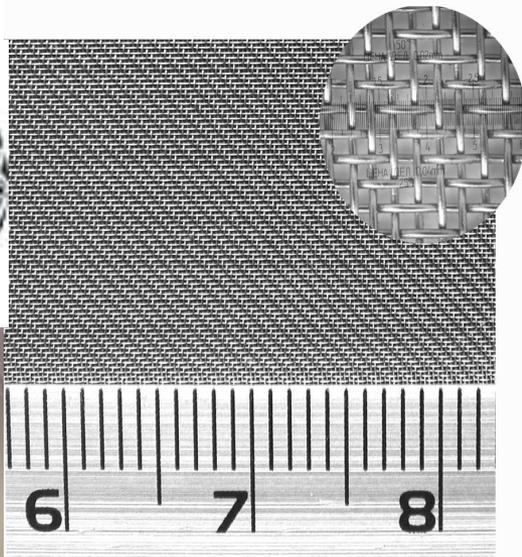
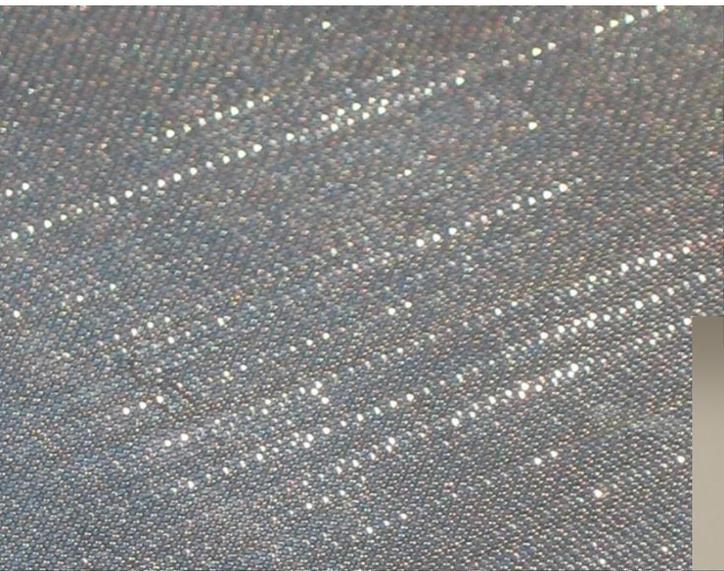


Катализатор - платина или платина-палладий-родиевый сплав (содержание Pt 81-92%). Температура процесса 1100-1200 К. В этих условиях практически не образуется закись азота N₂O.

Условия процесса

- Реакция - быстрая, протекает во внешне-диффузионной области на внешней поверхности катализатора. Лимитирующая стадия – массо-теплообмен. Катализатор представляет собой сетку, плетеную или вязанную из металлической проволоки диаметром 0,07-0,09 мм. Время контакта составляет $(1\div 2) \cdot 10^{-4}$ с. Аммиак за это время полностью окисляется, так что выход NO совпадает с селективностью реакции по оксиду азота. ($E_R = S_R \cdot x_A$)

ПЛАТИНОИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРНЫЕ СЕТКИ



Побочные реакции снижают выход NO

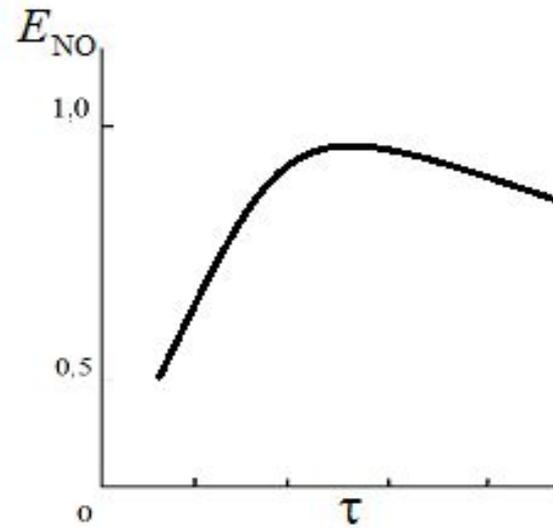


Рис. 2

Влияние соотношения $O_2 : NH_3$ в потоке на выход NO

Избыток одного из реагентов всегда влияет благоприятно на превращение другого компонента. При соотношении $O_2 : NH_3 > 1 : 1,8$ селективность процесса практически не меняется. Соотношение $O_2 : NH_3 = 1 : 1,8$ отвечает содержанию в аммиачно-воздушной смеси 10% NH_3 , что и принято в промышленности.

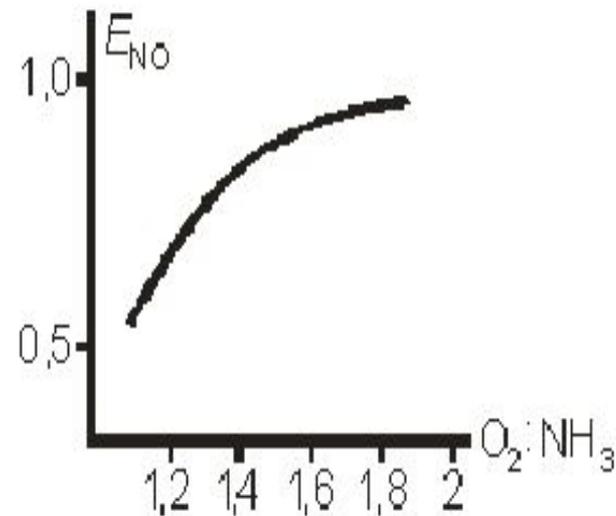
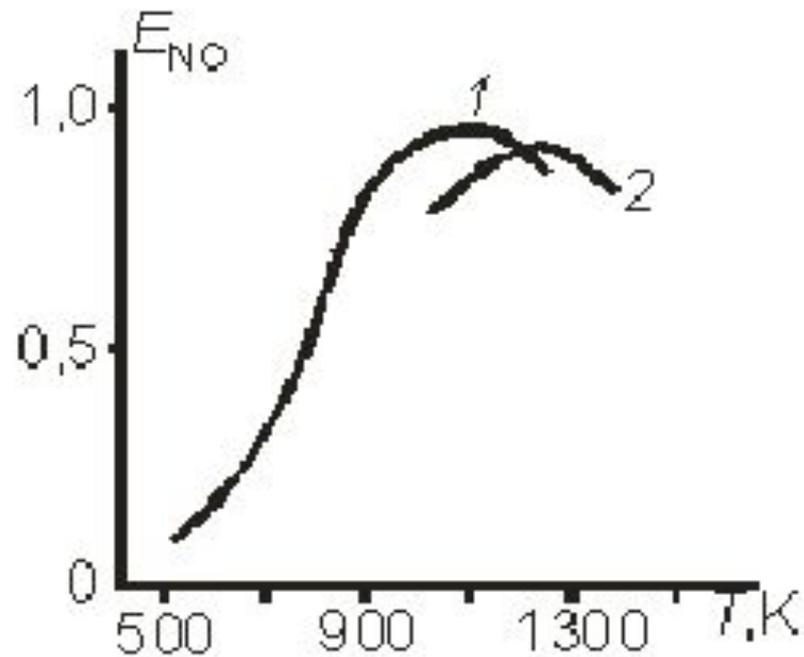


Рис. 3

Влияние давления и температуры на процесс

- С ростом давления возрастают концентрации компонентов и увеличивается общая скорость превращения аммиака. Но для сложной реакции важна, прежде всего, селективность. Оказывается, что скорость разложения NO в направлении азота по реакции пропорциональна P^2 , а скорость превращения аммиака до NO $\sim P$. Т.е. давление влияет на селективность отрицательно.
- Влияние температуры на селективность неоднозначно в силу различия энергий активации протекающих реакций. Зависимость имеет экстремальный характер, после t_{max} выход NO снижается из-за усиления побочных реакций (в основном реакции(2), имеющей более высокую энергию активации).

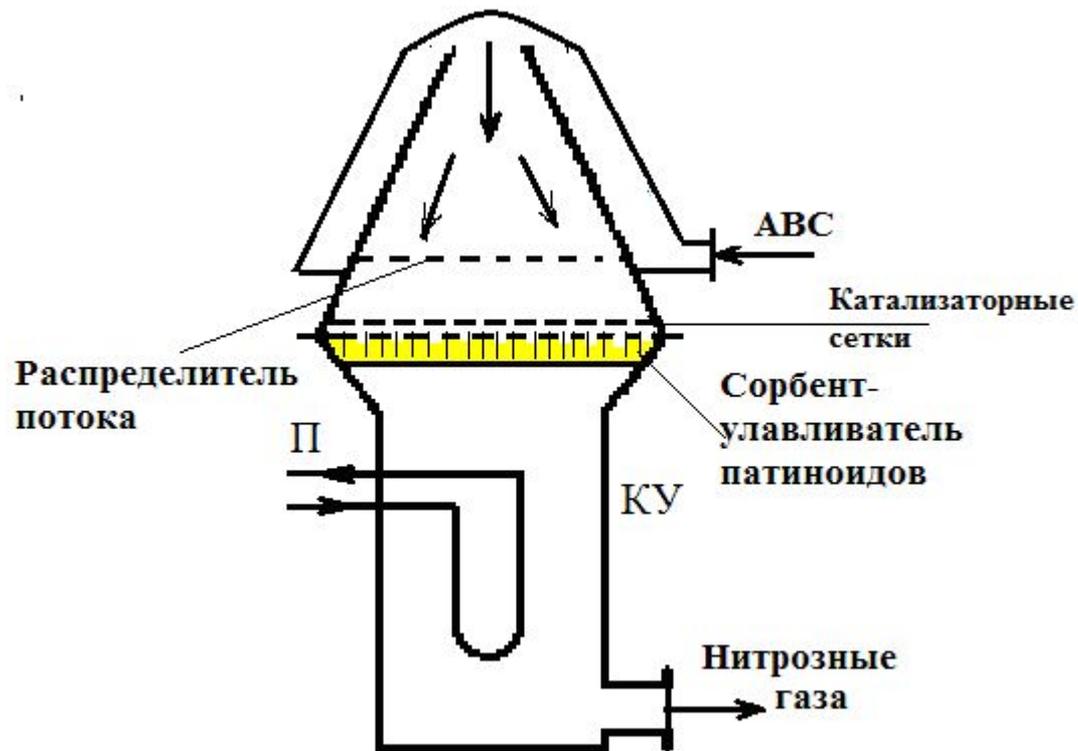
Влияние температуры на максимальный выход NO имеет экстремальный характер, и с повышением давления выход NO снижается, $P_1 < P_2$



Итак, давление влияет отрицательно на процесс окисления аммиака: падает выход NO, нужно больше селективного катализатора, а это драгметаллы, возрастают потери катализатора из-за высокой температуры, разрушения и уноса газовым потоком. И все же процесс в промышленности проводят под повышенным давлением. Здесь учитывается свойство ХТС, о котором мы говорили: оптимальный режим элемента вне и внутри ХТС может быть различным. Использование повышенного давления значительно повышает скорость абсорбции NO до NO₂, а также окисления оксида азота. В целом получается выигрыш и ХТС работает в оптимальном режиме.

Реактор окисления аммиака

- реактор



Подсистема окисления оксида азота

- **Физико-химические свойства процесса**

- - гомогенная обратимая экзотермическая реакция:



- При температурах ниже 400 К равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования NO_2 . Реакция может протекать везде - трубопроводах, теплообменниках и в других аппаратах. Установлено, что кинетическая модель отвечает стехиометрии реакции и имеет вид:

$$r = k_1 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2} - k_2 P_{\text{NO}_2}^2$$

- Давление ускоряет реакцию, что также говорит в пользу его повышения в ХТС. Реакция протекает не очень быстро. Поэтому устанавливают окислитель - полый аппарат, обеспечивающий необходимое время пребывания реакционной смеси для завершения реакции.

Подсистема абсорбции оксидов азота

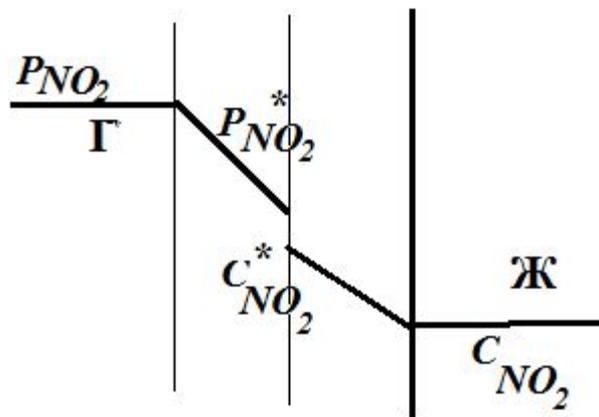
- **Физико-химические основы процесса**
- Диоксид азота взаимодействует с водой по схеме:
 - $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2;$ (1)
 - $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO}.$ (2)
- Образующаяся по первой реакции азотистая кислота нестойка и сразу разлагается с выделением части NO в газовую фазу. Суммарно абсорбция представлена уравнением



Это гетерогенный процесс в системе «Г-Ж». По сравнению со стадией диффузии NO₂ (полярный, кислый оксид) химическая реакция протекает быстро. Образующийся при этом оксид азота NO частично окисляется в растворе кислородом.

Итак, лимитирующей стадией является диффузия диоксида азота NO₂ в жидкую фазу. Количество абсорбируемого диоксида азота зависит от скорости переноса NO₂ из потока газа через газовый пограничный слой к поверхности раздела фаз (см. курс ПАХТ):

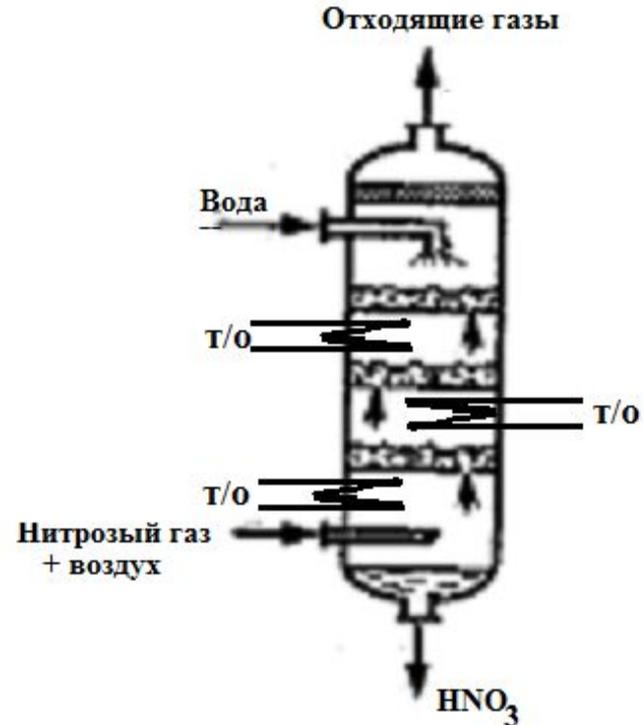
$$W = \beta_{\Gamma} F(p_{\text{NO}_2} - p_{\text{NO}_2}^{\text{равн}})$$



- Из уравнения следует, что скорость поглощения диоксида азота водными растворами азотной кислоты определяется температурой, давлением, концентрацией кислоты, интенсивностью массопереноса. С повышением температуры растёт $P_{\text{NO}_2}^*$, при этом движущая сила процесса переноса уменьшается, что снижает скорость поглощения NO_2 и соответственно уменьшается концентрация получаемой азотной кислоты. При понижении температуры и увеличении давления снижается $P_{\text{NO}_2}^*$, и движущая сила процесса абсорбции растёт и соответственно повышается скорость поглощения диоксида азота.
- Для увеличения движущей силы процесса поглощения используется противоток жидкой и газовой фаз в аппарате.
- Необходимо также организовать турбулентное движение контактирующих фаз и освободить в абсорбере пространство для гомогенного окисления оксида азота до диоксида.
- Если добавить воздух в процессе абсорбции, то в свободном пространстве абсорбера пойдёт реакция
 - $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + Q$ (4).

Выбор абсорбера

- Подходящей конструкцией
- такого реактора-абсорбера
- может быть абсорбционная
- колонна с ситчатыми
- тарелками. Пространство между тарелками работает как газофазный окислитель выделившегося NO. Барботаж на тарелке в слое жидкости обеспечивает интенсивный массообмен с газом, Встроенные теплообменники обеспечивают пониженный уровень температуры по высоте абсорбера.

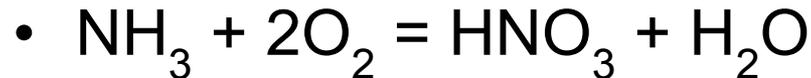


- Суммарно в абсорбционной колонне протекает превращение, описываемое следующим брутто-уравнением как сумма уравнений (3) и (4):



Из общего балансового уравнения превращения

- NH_3 в HNO_3 получим:

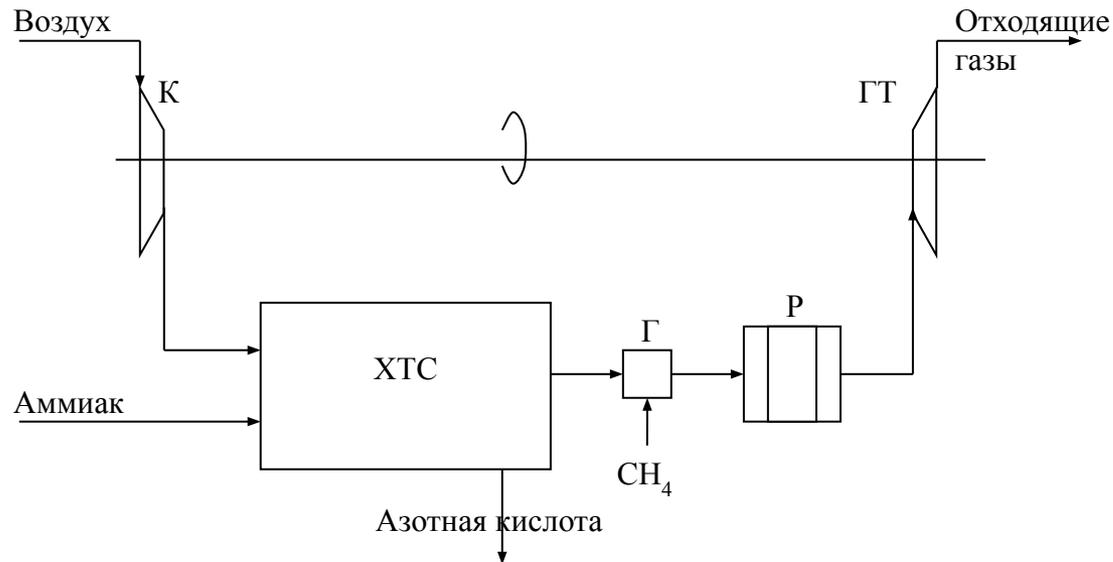


- видно, что на 1 объем NH_3 расходуется 2 объема кислорода. На стадии окисления аммиака подается 1,8 объема O_2 с воздухом. Остальной кислород (воздух) надо подавать в абсорбционную колонну для полноты окисления NO .

Энерготехнология в производстве HNO_3

- Газы после абсорбции находятся под повышенным давлением, потенциал которого можно использовать в газовой турбине для привода воздушного компрессора. Но энергии отходящих газов как рабочего тела турбины не достаточно для сжатия воздуха до давления на входе в систему. Во-первых, имеют место потери на преодоление гидравлического сопротивления в аппаратах и трубопроводах, и отходящие газы имеют давление несколько меньшее, чем на входе. Во-вторых, объем отходящего газа также меньше - почти весь кислород расходуется на образование продукта. Энергию рабочего тела можно увеличить, если его нагреть. Для этого в технологическую систему вводят энергетический узел - горелку природного газа.

- Сжатый газ с повышенной энергией подается в газовую турбину, которая находится на одном валу с компрессором для сжатия воздуха перед его смешением с аммиаком.



Очистка отходящего газа от оксидов азота (высокотемпературная каталитическая)

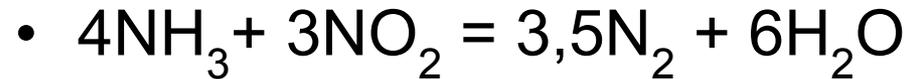
- Реактор каталитической очистки при использовании природного газа в качестве восстановителя устанавливают в системе после энергетического узла, так как высокая температура (700–750 °С) позволяет провести процесс восстановления оксидов азота:



Недостатки метода высокотемпературной очистки:

Большой расход природного газа, высокая температура, выбросы парникового газа.

Селективная каталитическая очистка отходящего газа



Преимущества метода: низкая температура ≈ 250 °С, снижение расхода природного газа, улучшение экологии, уменьшение себестоимости азотной кислоты, увеличение срока службы газовой турбины.