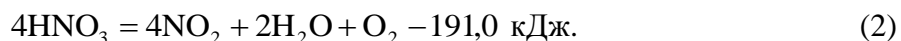
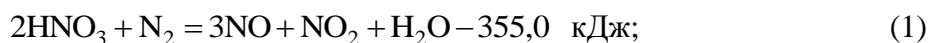


УДК 661.567

Близнюк О.Н., Савенков А.С., Огурцов А.Н.

**НОВАЯ КРУПНОТОННАЖНАЯ УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПО НЕТРАДИЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

В настоящее время единственным промышленным способом получения азотной кислоты является высокотемпературное каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением полученных оксидов азота водой. Фиксация молекулярного азота в мягких условиях относится к числу фундаментальных проблем. Нами проведены исследования возможности окисления молекулярного азота парами азотной кислоты на оксидных катализаторах в мягких температурных условиях. Известно, что такие соединения азота, как  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ , являются сильнейшими окислителями. Окислительные свойства этих соединений проявляются в строго определенном интервале температур. Наиболее интересна молекула азотной кислоты, которая термически устойчива в газовой фазе до температуры 523 К, но может при определенных условиях существовать и до  $T=1273$  К [1-3]. Основные реакции гетерогенного окисления молекулярного азота парами азотной кислоты и разложения  $HNO_3$  имеют вид



Общепринятыми являются два механизма разложения молекулы азотной кислоты – через радикалы  $OH^+$  и  $NO_2^-$  [7]. Существование радикалов  $OH^+$  и  $NO_2^-$  в газе подтверждено спектральными методами. Процесс окисления молекулярного азота парами азотной кислоты термодинамически возможен и может быть осуществлен в условиях термической неустойчивости молекулы  $HNO_3$  при температурах 700÷900 К. Скорость его будет определяться скоростью реакции разложения азотной кислоты [2]. В результате физико-химических исследований этого процесса установлено [1,3], что в изученных условиях термодинамически возможно взаимодействие паров  $HNO_3$  с молекулярным азотом с образованием комплексного соединения  $HNO_3 \cdot N_2$ , что подтверждено экспериментально [5, 6].

Исследования процесса гетерогенного окисления молекулярного азота парами азотной кислоты на разработанном нами оксидном катализаторе были проведены сначала на лабораторной, затем на укрупненной установке. На укрупненной установке предельная нагрузка по газу составляла 600 л/час (объемная скорость  $V=25000 \text{ час}^{-1}$ ). Установка (рис. 1) состояла из источника азота или воздуха (1), емкости для насыщения газа парами кислородных соединений азота (2), реактора (5) и системы для отбора проб на химический анализ до и после реактора. Для насыщения газа-носителя (воздуха или азота) окислителем использовали 96 % и 69 % азотную кислоту. Температуру в емкостях насыщения поддерживали  $\sim 293$  К. Смесь молекулярного азота и паров азотной кислоты подогревалась в специальном подогревателе. Погрешность определения концентрации соединений азота не превышала 7,0 % и 95 % повторных измерений попало в интервал  $\pm 3,5$  %. Результаты исследований на лабораторной установке приведены в табл. 1.

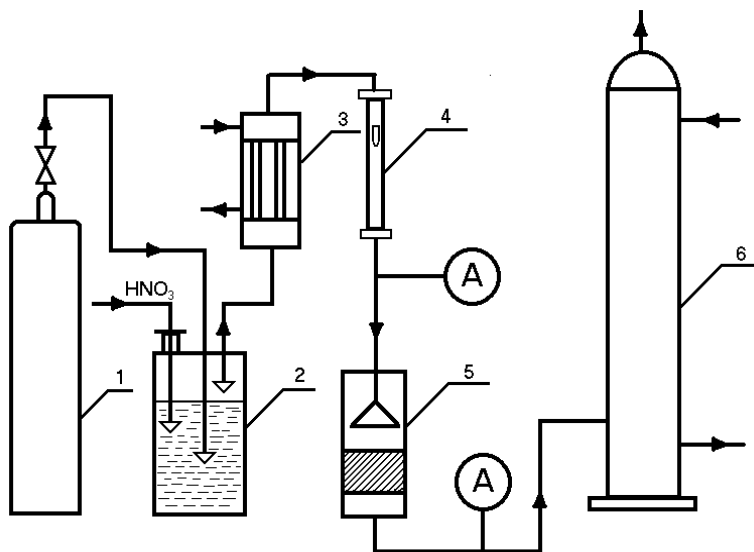


Рисунок 1 – Схема укрупненной установки для окисления молекулярного азота парами азотной кислоты. 1 – баллон с азотом или воздухом, 2 – насытитель; 3 – теплообменник для нагрева  $\text{HNO}_3 + \text{N}_2$ ; 4 – реометр; 5 – контактный аппарат; 6 – поглотитель; А – анализ нитрозного газа до и после контактного аппарата

Таблица 1 – Результаты исследования гетерогенного окисления молекулярного азота концентрированной  $\text{HNO}_3$  на лабораторной установке. Давление в испарителе  $P = 0,2$  МПа, объем катализатора  $V_k = 4,2$  см<sup>3</sup>, высота слоя катализатора  $h = 18$  мм, линейная скорость  $w = 0,3$  м/с, объемная скорость  $V = 25000$  час<sup>-1</sup>

№ опыта	Испаритель: исходная жидкость			Газ на входе в катализатор			Расход газа, л/мин.	Т, °С над катализатором, на 1 см выше слоя	Газ на выходе из катализатора		
	$\text{HNO}_3 + \text{NO}_x$ , мл	Конц. $\text{HNO}_3$ , %	Т, °С	Фактическая концентрация $\text{NO}_x$ , %	Равновесная конц. $\text{NO}_x$ в испарителе, %	Степень достижения равновесия, %			Концентрация, $\text{NO}_x$ %	Степень превращения до $\text{NO}_x$ , %	Степень достижения равновесия, %
1	120+10	97,2	62	7,68	19,73	38,92	1,8	510	15,15	97,26	76,79
2	150+15	97,2	70	19,93	31,58	63,1	1,8	490	30,18	51,56	95,57
3	150+15	97,2	70	17,92	31,58	56,74	1,8	490	29,70	65,73	94,04
4	110+9	97,2	49	13,32	15,53	85,77	1,8	450	14,63	9,83	94,2
5	110+9	97,2	49	12,02	15,53	77,40	1,8	520	13,37	11,23	86,09

На лабораторной установке проводили химический анализ отобранных проб после реактора, а содержание  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  во входящем газе определяли на основании расчета. При исследовании использовали разработанный нами катализатор на основе оксидов циркония и кобальта, размер частиц которого составлял 2,5–3 мм.

Основной характеристикой эффективности протекания процесса окисления азота является прирост содержания оксидов азота в газовой фазе после катализатора по сравнению с содержанием оксидов азота в смеси до катализатора. Эта величина, выраженная в процентах, вычислялась по формуле

$$\Delta_{\text{NO}_x} = \frac{M_{\text{NO}_x(\text{вых})} - M_{\text{NO}_x(\text{вх})}}{M_{\text{NO}_x(\text{вх})}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $M_{\text{NO}_x(\text{вых})}$  и  $M_{\text{NO}_x(\text{вх})}$  – объем оксидов азота на входе и выходе из реактора.

Результаты исследования на укрупненной установке приведены в табл. 2. Степень превращения азотной кислоты (прирост связанного азота) при разных температурах и объемных скоростях колебалась в широких пределах от 50 % до 90 %, что существенно больше ошибки анализа. Для расчета баланса по азоту были проведены аналогичные опыты, однако носителем окислителя был гелий с добавлением 1,0 % азота.

Таблица 2 – Результаты окисления молекулярного азота парами азотной кислоты на оксидном катализаторе на укрупненной установке (концентрация  $\text{HNO}_3$  – 96%, температура в насытителе 293 К)

№	Объемная скорость $V, \text{ч}^{-1}$	Температура в зоне катализа, К	Содержание в газе на входе, % об.				Содержание в газе на выходе, % об.			Прирост, % отн.
			$\text{O}_2$	$\text{HNO}_3 + \text{NO}_2$	$\text{NO}$	$\sum \text{NO}_x$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}$	$\sum \text{NO}_x$	
Насытитель – $\text{N}_2$ (технический)										
1	20000	723	3,4	5,7	0,6	6,3	6,50	1,1	7,6	19,3
2	30000	773	3,6	3,1	0,3	3,4	3,45	1,15	4,6	35,3
3	10000	883	3,6	1,59	-	1,59	-	-	3,17	90,3
Насытитель – воздух										
4	23000	723	20,7	0,63	-	0,63	0,31	0,92	1,23	86,8
5	25000	723	20,6	0,75	-	0,75	0,57	0,54	1,11	48,0
6	30000	658	20,6	2,20	-	2,20	-		2,5	13,6

Концентрация паров  $\text{HNO}_3$  в исходном газе составляла 2,26 %, азота – 0,94 %. В этих условиях при соотношении  $\text{N}_2 : \text{HNO}_3 = 0,416$  и температуре 723 К прирост содержания  $\text{NO}_x$  составлял 0,18 % (8,0 % отн.). Если учесть, что из одной молекулы

$\text{HNO}_3$  образуется две молекулы  $\text{NO}_x$ , а по реакции (2) одна молекула  $\text{NO}_2$ , то в пределах точности эксперимента баланс по азоту сходится. При этом не следует учитывать изменение объема газа вследствие разложения  $\text{HNO}_3$ , так как анализ азота в газах до катализатора осуществлялся после полного разложения паров  $\text{HNO}_3$ .

Испытания процесса гетерогенного окисления молекулярного азота парами азотной кислоты проводились в промышленном агрегате азотной кислоты. Был реконструирован контактный аппарат (КА) таким образом, чтобы обеспечить подвод на вторую ступень двухслойного катализатора паров азотной кислоты. Разработанный нами оксидный цирконий-кобальтовый катализатор загружался в корзину для неплатинового катализатора.

Основные показатели процесса окисления молекулярного азота при температурах 843–923 К приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Основные показатели работы промышленного агрегата до и после подачи паров азотной кислоты на стадии окисления аммиака

	№ п/п	До подачи	После подачи азотной кис-		
		азотной кислоты	лоты		
		1	2	3	4
Расход, $\text{м}^3/\text{час}$	Воздуха в КА	9500	9500	9500	10000
	Аммиака в КА	1180	1080	1100	1100
	Выхлопных газов в насытителе	2000	2000	2000	2000
Температура, К	Азотной кислоты в насытителе		1,3	1,35	1,35
	После платиновых сеток	1088	1033	1048	1003
	После неплатинового катализатора	948	863	858	843
	После котла-утилизатора	473	471	478	475
	В насытителе	333	357	360	360
Концентрация, %	Аммиака в смеси % об.	11,09	10,15	10,42	9,8
	Азотной кислоты в парокислотно-воздушной смеси (ПКВС) (% об.) / (% вес).	–	5,9/4,7	5,9/4,7	4,9/3,7
	$\text{NO}_x$ после контактного аппарата % об.	10,1	11,14	11,62	11,09
	$\text{NO}_x$ на выходе из абсорбционной колонны, % об.	0,18	0,2	0,21	0,15
	$\text{HNO}_3$ в колонне и в насытителе, % мас.	49	52,5/60	52,0/60	51,8/56,5
	Степень конверсии, %	95,5	96,4	96,4	96,4

Как видно из табл. 3 при нагрузке по аммиаку  $1080 \text{ м}^3/\text{ч}$ , воздуху  $9500 \text{ м}^3/\text{ч}$  и концентрации аммиака 10,15 % об. степень конверсии аммиака составляла 96,4 %. При

нагрузке выхлопных газов 2000 м<sup>3</sup>/ч, концентрация кислоты в насытителе составляла 60 % HNO<sub>3</sub>. При температуре в насытителе 360 К, степень превращения по реакции (1) составила 88,5 %.

Протекание процесса окисления молекулярного азота подтверждается повышением содержания оксидов азота на выходе из КА до 11,0–12,0 % и максимального до 14 %, а также повышением концентрации кислоты, выходящей из абсорбционной колонны до 52,5 % масс., что позволяет получить до 10–15 % азотной кислоты за счет окисления молекулярного азота.

Степень использования HNO<sub>3</sub> ( $\beta_{\text{HNO}_3}$ ) и суммарная степень расходования NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> ( $\beta_0$ ) приведены в табл.4, а расчет  $\beta_{\text{HNO}_3}$  и  $\beta_0$  проводился по следующим формулам

$$\beta_{\text{HNO}_3} = \frac{\text{NO}^{\text{II}} - \text{NO}^{\text{I}} - \text{HNO}_3}{\text{HNO}_3} \cdot 100\% ; \quad (4)$$

$$\beta_0 = \frac{\text{NO}^{\text{II}}}{\text{NH}_3 + \text{HNO}_3} \cdot 100\% . \quad (5)$$

Таблица 4 – Степень использования HNO<sub>3</sub> ( $\beta_{\text{HNO}_3}$ ) и суммарная степень расходования NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> ( $\beta_0$ ) при разных технологических режимах

№ п/п	Расход, м <sup>3</sup> /час			Температура, К		Концентрация, %				Степень использования азотной кислоты	Суммарная степень расходования NH <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> , %
	Воздуха в КА	Аммиака в КА	HNO <sub>3</sub> в баке	После платиновых сеток	После неплатинового катализатора	Аммиака в АВС	HNO <sub>3</sub> в смесителе и поступающей на катализ. смеси	NO <sub>2</sub> после КА	HNO <sub>3</sub> в колонне и баке насытителя		
1	11000	1200	1,2	1013	868	9,6	5,1/3,9	10,1	51,5/58	60,3	101,8
2	9500	1200	1,95	1098	893	11,23	9,7/6,3	14,08	54/60,5	>100	108,7
3	9500	1100	1,25	1043	923	10,49	2,9/2,6	11,69	51/61,0	>100	101,7
4	9500	1080	1,2	1033	863	10,15	5,9/4,7	11,14	52,5/60	88,6	106,1

На основе проведенных нами исследований процесса окисления молекулярного азота парами азотной кислоты [1,4,6] и результатов опытных и промышленных испытаний разработана принципиальная технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты по нетрадиционной технологии с циркуляцией нитрозного газа, приведенная на рис. 2.

Воздух подогревается в теплообменнике выхлопных газов (Т<sub>4</sub>) и подается в трехполочный реактор (Р<sub>1</sub>) на оксидный катализатор, находящийся на всех полках. В реактор (Р<sub>1</sub>) подаются на смешение пары азотной кислоты из насытителя (К<sub>2</sub>), которые подогреваются в теплообменнике (Т<sub>0</sub>).

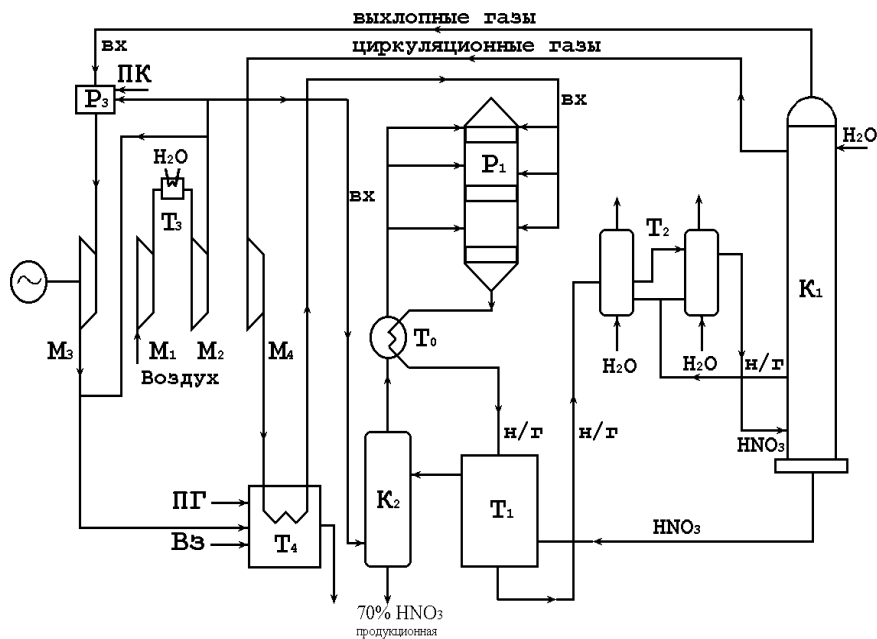


Рисунок 2 – Технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты по нетрадиционной технологии с циркуляцией нитрозного газа  
 P<sub>1</sub> – трехполочный реактор; P<sub>3</sub> – подогреватель выхлопных газов; K<sub>1</sub> – абсорбционная колонна, K<sub>2</sub> – насытитель; T<sub>0</sub> – подогреватель газов с окислителя; T<sub>1</sub> – подогреватель кислоты; T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> – теплообменники, T<sub>4</sub> – подогреватель выхлопных газов для окисления азота; M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> – двухступенчатый компрессор; M<sub>3</sub> – высокотемпературная турбина; M<sub>4</sub> – дожимающий компрессор; ПК – паровой конденсат; Вз – воздух; Вх – выхлопные газы; н/г – нитрозные газы; ПГ – природный газ для запуска системы

Выходящие из трехполочного реактора (P<sub>1</sub>) нитрозные газы проходят теплообменник (T<sub>0</sub>) и теплообменники (T<sub>1</sub>) и (T<sub>2</sub>), поступают в абсорбционную колонну (K<sub>1</sub>), где происходит абсорбция нитрозного газа водой. Выхлопные газы разделяются на выхлопные и циркуляционные в соотношении 1:1. Выхлопные газы поступают в подогреватель выхлопных газов (P<sub>3</sub>), проходят высокотемпературную турбину (M<sub>3</sub>) и смешиваются в теплообменнике (T<sub>4</sub>) с воздухом, идущим в трехполочный реактор (P<sub>1</sub>). Циркуляционный газ, выходя из абсорбционной колонны (K<sub>1</sub>), поступает в дожимающий компрессор M<sub>4</sub>, затем, проходя подогреватель выхлопных газов для окисления азота (T<sub>4</sub>), смешивается с выхлопными газами, выходящими из высокотемпературной турбины (M<sub>3</sub>) и поступает в трехполочный реактор (P<sub>1</sub>).

Часть выхлопных газов (50 %), проходящих подогреватель выхлопных газов (P<sub>3</sub>), поступает в двухступенчатый компрессор (M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>), где происходит сжатие технологического воздуха, а выхлопные газы смешиваются после турбины (M<sub>3</sub>) и поступают в подогреватель выхлопных газов T<sub>4</sub> и затем в трехполочный реактор (P<sub>1</sub>).

Производственная кислота концентрацией 70 % масс., проходя подогреватель кислоты (T<sub>1</sub>) и теплообменник (K<sub>2</sub>), разделяется на два потока – одна часть поступает в трехполочный реактор P<sub>1</sub>, а другая часть – потребителю. Данная схема разработана на основе энерготехнологического агрегата УКЛ–7 под единым давлением 0,6 МПа.

Таким образом, нами были проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания процесса каталитического окисления молекулярного азота парами азотной кислоты. Подтверждено протекание реакции окисления молекулярного азота на оксидном катализаторе на опытно-промышленной установке и в промышленных условиях.

Установлено снижение расходного коэффициента по аммиаку не менее 20 кг на 1 т  $\text{HNO}_3$ .

Проведенные исследования в лабораторных и опытно-промышленных условиях подтвердили возможность фиксации азота в гетерогенных условиях, что открывает перспективы разработки технологических основ создания агрегатов по нетрадиционной технологии. На основании полученных результатов предложена технологическая схема производства неконцентрированной азотной кислоты по нетрадиционной технологии с циркуляцией нитрозного газа. Применение процесса окисления молекулярного азота парами азотной кислоты позволит создать установки азотной кислоты без потребления природного газа на технологические цели, сократить капитальные затраты на 25 % и энергетические затраты при производстве связанного азота с 60,64 млн кДж/т в существующих установках азотной кислоты УКЛ-7 до 42,18 млн кДж/т по новой технологии.

#### Литература

1. Близнюк О.Н., Савенков А.С. Дослідження окиснення  $\text{N}_2$  парю нітратної кислоти // Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Львів. – 2003. – №488. – С.13–17.
2. Караваев М.М., Черный В.Ф. Новые возможные пути связывания молекулярного азота // Химическая промышленность России. – 1993. – №12. – С.38–42.
3. Караваев М.М., Наумов Ю.Б., Олисов А.В. Термодинамическое исследование процессов окисления азота в системе  $\text{HNO}_3$  -  $\text{NO}$  -  $\text{NO}_2$  -  $\text{N}_2\text{O}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  при повышенных температурах // Химическая промышленность России. – 1996. – №11. – С. 34–39.
4. Близнюк О.Н., Черный В.Ф., Черкашин В.Н., Некрасов А.П. Изучение возможности окисления молекулярного азота кислородными соединениями / В кн.: Материалы международной научно-технической конференции «Информационные технологии». – Харьков: ХПУ, 1996. – С.43–44.
5. Караваев М.М., Матышак В.А. Гетерогенно-каталитическое окисление азота парами азотной кислоты // Химическая промышленность России. – 1998. – №9. – С. 9–14.
6. Черный В.Ф., Близнюк О.Н., Караваев М.М. Активация молекулярного азота жидкостями // Известия ВУЗов. Изд. Ивановской гос. хим.-техн. академии. Иваново. – 1997. – т.40, вып.6. – С.50–53.
7. Гершензон Ю.М., Дементьев А.П., Налбандян А.Б. Изучение реакции термического распада азотной кислоты методом ЭПР // Изв. АН СССР, сер. Химич. – 1969. – №12. – С. 2808–2809.

УДК 661.567

Близнюк О.М., Савенков А.С., Огурцов О.М.

### НОВА ВЕЛИКОТОННАЖНА УСТАНОВКА ОДЕРЖАННЯ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ ЗА НЕТРАДИЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

На основі проведених досліджень розроблена технологічна схема виробництва неконцентрованої нітратної кислоти по нетрадиційній технології. Дана технологія передбачає зниження видаткового коефіцієнта по аміаку, дозволяє створювати установки без споживання природного газу на технологію та скоротити капітальні витрати.