

摘要: 硝酸是基本化学工业的重要产品之一,也是一种重要的化工原料,产量在各类酸中仅次于硫酸。工业上制取浓硝酸(HNO_3 浓度高于96%)的方法有三种:一是在有脱水剂的情况下,用稀硝酸蒸馏制取的间接法,习惯上称“间硝”;二是由氮氧化物、氧及水直接合成浓硝酸,称为‘直硝’;三是包括:氨氧化、超共沸酸(75%—80% HNO_3)生产和精馏的直接法。本文仅探讨超共沸精馏法。

关键词:浓硝酸、氨氧化、超共沸精馏法

前言

硝酸是基本化学工业的重要产品之一,也是一种重要的化工原料广泛用于生产化肥、炸药、无机盐,也可用于贵金属分离、机械刻蚀等。目前,我国有浓硝酸厂家20多家,年生产能力在80万吨以上。1999年产量在73万~75万吨,到2005年稀硝酸生产能力达544.7万吨,2004年浓硝酸产量130.5万吨,2005年产量157万吨,2006年新增产能达300万吨。稀硝酸是合成氨的下游产品,与化肥生产紧密相关。浓硝酸最主要用于国防工业,是生产三硝基甲苯(TNT)、硝化纤维、硝化甘油等的主要原料。生产硝酸的中间产物——液体四氧化二氮是火箭、导弹发射的高能燃料。硝酸还广泛用于有机合成工业;用硝酸将苯硝化并经还原制得苯胺,用硝酸氧化,苯可制造邻苯二甲酸,均用于染料生产。此外,制药、塑料、有色金属冶炼等方面都需要用到硝酸。

我国硝酸的消费结构大致为:化学工业占65%左右,冶金行业占20%,医药行业占5%,其他行业占10%。在化学工业中生产浓硝酸的工艺主要有多种大同小异的工艺流程,生产中是根据氨氧化和氮氧化物吸收操作压力的不同分为间接法、直硝法和直接法三种类型。

1硝酸的性质、用途及生产方法

1.1硝酸的性质

纯硝酸为带有窒息性与刺激性的无色液体,其相对密度1.522,沸点 83.4°C ,熔点 -41.5°C ,分为浓硝酸和稀硝酸。无水硝酸极不稳定,一旦受热见光就会分解,生成二氧化氮和水。

硝酸能与任意比例的水混合,形成浓硝酸(96%~98% HNO_3)和稀硝酸(45%~70% HNO_3)。硝酸是三大强酸之一,具有很强的氧化性。除金、铂及一些稀有金属外,各种金属都能与稀硝酸作用生成硝酸盐。由浓硝酸与盐酸按1:3(体积比)组成的混合液称为“王水”,能溶解金和铂,故称“王水”。

硝酸还具有强烈的硝化作用，与硫酸制成的混酸能与很多有机化合物结合成

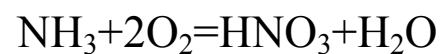
硝化物。

1.2 硝酸的用途

硝酸是一种重要得化工原料，在各类酸中，产量仅次于硫酸.工业硝酸依HNO₃含量多少分为浓硝酸（96%—98%）和稀硝酸（45%—70%）。稀硝酸大部分用于制造硝酸铵、硝酸磷肥和各种硝酸盐。浓硝酸最主要用于国防工业，是生产三硝基甲苯（TNT）、硝化纤维、硝化甘油等的主要原料。生产硝酸的中间产物——液体四氧化二氮是火箭、导弹发射的高能燃料.硝酸还广泛用于有机合成工业;用硝酸将苯硝化并经还原制得苯胺，用硝酸氧化，苯可制造邻苯二甲酸，均用于染料生产。此外，制药、塑料、有色金属冶炼等方面都需要用到硝酸。

1.3 硝酸的生产方法

工业上生产硝酸的原料主要是氨和空气，采用氨的接触催化氧化的方法进行生产的.其总反应是式为：



此反应由3步组成，在催化剂的作用下，氨氧化为一氧化氮;一氧化氮进一步氧化为二氧化氮;二氧化氮被水吸收生成硝酸。可用下列反应式表示：



2 硝酸生产的基本原理及工艺条件的选择

2.1 氨的催化氧化

2.1.1 氨催化氧化的基本原理

氨和氧可以进行下列三个反应：



除此以外，还可能发生下列反应：



(5)



(6)

不同温度下,上述式(1)~式(4)的平衡常数见表1

表1不同温度下氨氧化或氨分解反应的平衡常数 (p=0.1013MPa)

温度/K	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
300	6.4X10 ⁴¹	7.3X10 ⁴⁷	7.3X10 ⁵⁶	1.7X10 ⁻⁹
500	1.1 X 10 ²⁶	4.4X10 ²⁸	7.1X10 ³⁴	3.3
700		2.7X10 ²⁰	2.6X10 ²⁵	1.1X10 ²
900	2.1X10 ¹⁹	7.4X10 ¹⁵	1.5X10 ²⁰	8.5X10 ²
1100	3.8X10 ¹⁵	9.1X10 ¹²	6.7X10 ¹⁶	3.2X10 ³
1300	3.4X10 ¹¹	8.9X10 ¹⁰	3.2X10 ¹⁴	8.1X10 ³
1500	1.5X10 ¹¹	3.0X10 ⁹	6.2X10 ¹²	1.6X10 ⁴

从表1可知,在一定温度下,几个反应的平衡常数都很大,实际上可视为不可逆反应,比较各反应的平衡常数,以式(3)为最大。如果对反应不加任何控制而任其自然进行,氨和氧的最终反应产物必然是氮气。欲获得所要求的产物NO,不可能从热力学去改变化学平衡来达到目的,而只可能从反应动力学方面去努力。即要寻求一种选择性催化剂,加速反应式(1),同时抑制其他反应进行。长时期的实验研究证明,铂是最好的选择性催化剂。

氨在催化氧化过程中的程度,用氨氧化率来表示,是指氧化生成NO的耗氨量与入系统总氨量的百分比率。氨催化氧化反应为气固相催化反应,包括反应物的分子从气相主体扩散到催化剂表面;在催化剂表面进行化学反应;生成物从催化剂表面扩散到气相主体等阶段。据研究表明,气相中氨分子向铂网表面的扩散是整个过程的最慢一步,即过程的控制步骤。诸多学者认为氨的催化氧化反应速度是外扩散控制。该反应速度极快,生产条件下,在10⁻⁴S时间内即可完成,是高速化学反应之一例。

氨催化氧化的反应动力学 根据上述反应机理, M^o H. 捷姆金等导出800~900° C间在Pt—Rh网上的宏观反应动力学:

$$\log - = 0.951 \log [0.45 + 0.288(W_0) \text{相}]$$

式中: C₀—氨空气混合气中氨的浓度, %;

C₁—通过铂网后氮氧化物气中氨的浓度, %;

S—铂网的比表面积 (活性表面cm²/铂网截面积cm²)

m—铂网的层数；

d—铂丝的直径, cm；

V₀—标准状态下气体流量, L/h · cm²铂网截面积。

在实际生产中, C₀, S, m, d是已知的, 则通过(7)式就可求得在不同V₀下的C₁ 值, 从而求得反应转化率X:

$$X = (C_0 - C_1) / C_0$$

X包括氨在主、副反应中的转化, 因此要比前述的氧化率a-N₀为大。

可利用下列公式直接计算出氨分子向铂网表面扩散的时间。

$$T = Z^2 / 2D \quad (8)$$

式中: Z—氨分子扩散途径的平均长度;

D—氨在空气中的扩散系数。

设氨在700° C下氧化, 所用铂丝为0.009 cm, 1 cm长的铂丝数为32根, 则Z等于0.010 cm, D等于1cm²/s, 由(8)式可计算得扩散时间为5 X 10⁻⁴S。实际操作中, 反应温度在800C左右, 扩散时间还会缩短。这一数据表明, 氨氧化生成 NO的反应速度是极快的, 一般在10⁻⁴S左右时间内即可完成。

2. 1. 2氨氧化催化剂

目前, 氨氧化用催化剂有两大类: 一类是以金属铂为主体的铂系催化剂, 另一类是以其他金属如铁、钴为主体的非铂系催化剂。但对于非铂系催化剂, 由于技术及经济上的原因, 节省的铂费用往往抵消不了由于氧化率低造成的氨消耗, 因而非铂催化剂未能在工业上大规模应用此处仅介绍铂系催化剂。

(1) 化学组成 纯铂具有催化能力, 但易受损。一般采用铂铑合金。在铂中加入10%左右的铑, 不仅能使机械强度增加, 铂损失减少, 而且活性较纯铂要高。由于铑价格更昂贵, 有时也采用铂铑钯三元合金, 其常见的组成为铂93%、铑3%、钯4%。也有采用铂铱合金, 铂99%, 铱1%, 其活性也很高。铂系催化剂即使含有少量杂质(如铜、银、铅, 尤其是钼, 都会使氧化率降低, 因此, 用来制造催化剂的铂必须很纯净。

(2) 形状 铂系催化剂不用载体, 因为用了载体后, 铂难以回收。为了使催化剂具有更大的接触面积, 工业上都将其做成丝网状。

(3) 铂网的活化、中毒和再生 新铂网表面光滑而且具有弹性, 活性较小。

为了提高铂网活性，在使用前需进行“活化”处理，其方法是用氢气火焰进行烘烤，使之变得疏松，粗糙，从而增大接触表面积。

铂与其他催化剂一样，气体中许多杂质会降低其活性。空气中的灰尘(各种金属氧化物)和氨气中可能夹带的铁粉和油污等杂质，遮盖在铂网表面，会造成暂时中毒。H₂O也会使铂网暂时中毒，但水蒸气对铂网无毒害，仅会降低铂网的温度。为了保护铂催化剂，气体必须经过严格净化。虽然如此，铂网还是随着时间的增长而逐渐中毒，因而一般在使用3~6个月后就应该进行再生处理。

再生的方法就是把铂网从氧化炉中取出，先浸在10%~15%的盐酸溶液中，加热到60~70°C，并在这个温度下保持1~2h，然后将网取出用蒸馏水洗涤到水呈中性为止，再将网干燥并在氢气火焰中加以灼烧。再生后的铂网，活性可恢复到正常。

(4) 铂的损失和回收 铂网在使用中受到高温和气流的冲刷，表面会发生物理变化，细粒极易被气流带走，造成铂的损失。铂的损失量与反应温度，压力、网径气流方向以及作用时间等因素有关。一般认为，当温度超过880~900°C，铂损失会急剧增加。在常压下氨氧化铂网温度通常取800°C左右，加压下取880°C左右。铂网的使用期限一般约在两年或者更长一些时间。

由于铂是价昂的贵金属，目前工业上有机械过滤法、捕集网法和大理石不锈钢筐法可以将铂加以回收捕集网法是采用与铂网直径相同的一张或数张钯-金网(含钯80%，金20%)，作为捕集网置于铂网之后。在750~850°C下被气流带出的铂微粒通过捕集网时，铂被钯置换。铂的回收率与捕集网数、氨氧化的操作压力和生产负荷有关。常压时，用一张捕集网可回收60%~70%的铂；加压氧化时，用两张网可回收60%~70%的铂。

2. 1. 3氨催化氧化的工艺条件

在确定氨催化氧化工艺条件时首先应保证高的氧化率，因为硝酸成本中原料氨占比重很大，提高氧化率对降低氨的消耗非常重要。以前氨的氧化率一般为96%左右，随着技术的进步，常压下可达97%~98.5%，加压下可达96%~98%。其次，应有尽可能大的生产强度。此外还必须保证铂网损失少，最大限度地提高铂网损失少，最大限度地提高铂网工作时间，保证生产的高稳定性和安全等。

(1) 温度 在不同的温度下，氨氧化后的反应生成物也不同。低温时，主要生成的是氮气，650°C时，氧化反应速率加快，氨氧化率达90%；700~1000°C时，氨氧化率为95%~98%；温度高于1000°C时，由于一氧化氮分解，氨氧化率反而下降，在650~1000°C范围内，温度升高，反应速率加快，氨氧化率也提高。

但是温度太高，铂损失增大，同时对氧化炉材料要求也更高。因此一般常压氧化温度取750~850℃，加压氧化取870~900℃为宜。

(2) 压力 由于氨催化氧化生成的一氧化氮的反应是不可逆的。因此改变压力不会改变一氧化氮的平衡产率。在工业生产条件下，加压时氧化率比常压时氧化率低1%~2%。如果要提高加压下的氨催化氧化率，必须同时提高温度。铂网层数由常压氧化用3~4层提高到加压氧化用16~20层，氨催化氧化率可达96%~98%，与常压氧化接近。同时氨催化氧化压力的提高，还会使混合气体体积减小，处理气体量增加，故提高了催化剂生产强度。比如常压氧化没千克铂催化剂没昼夜只氧化1.5t氨，而在0.9Mpa压力下可提高到10t。此外加压氧化比常压氧化设备紧凑，投资费用少。

但加压氧化气流速度较大，气流对铂网的冲击加剧，加之铂网温度较高，会使铂网机械损失增大。一般加压氧化比常压氧化铂的机械损失大4~5倍。

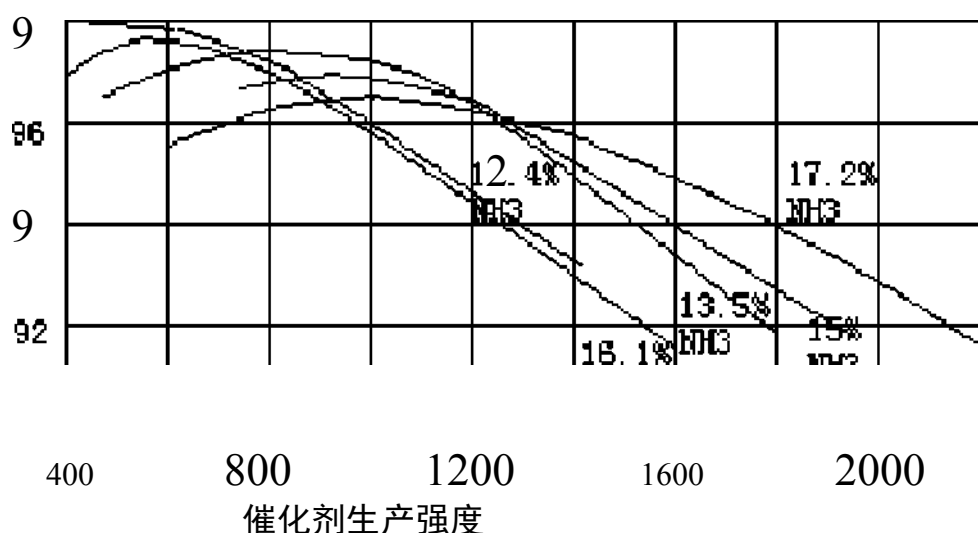
实际生产中，常压和加压氧化均有采用，加压氧化常用0.3~0.5Mpa压力，但也有采用更高压力的，国外氧化压力有的高达1Mpa

(3) 接触时间 接触时间应适当。时间太短，氨气体来不及氧化，致使氧化率降低；但若接触时间太长，氨在铂网前高温区停留过久，容易被分解为氨气，同样也会降低氨氧化率。

为了避免氨过早氧化，常压下气体在接触网区内的流速不低于0.3m/s。加压操作时，由于反应温度较高，宜采用大于常压时的风速。但最佳接触时间一般不因压力而改变。故在加压时增加网数的原因就在于此。一般接触时间在10-4s左右。

另外，催化剂的生产强度与接触时间有关。在其他条件一定时，铂催化剂的生产强度与接触时间成反比，即与气流速度成正比。从提高设备的生产能力考虑，采用较大的风速是适宜的。尽管此时氧化率比最佳风速（一定温度、压力催化剂及起始组成条件下，氧化率最大时所对应的气速）时稍有减小，但从总的经济效果衡量时有利的。工业上选取的生产强度多控制在600~800kgNH₃/(m²·d)，见图1

(4) 混合气体的组成 选择混合气体的组成时，最主要的是氨的初始组成c₀。同时还应考虑初始氨含量和水蒸气存在的影响。氨氧化成一氧化氮，理论上的氨氧化比可由反应式



4NH₃+5O₂=4NO+6H₂O来确定，即氨氧化比为1.25

若采用氨空气混合物，最大氨含量为：

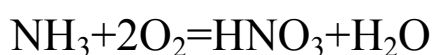
$$\text{NH}_3\% = \left(\frac{21}{100 \times \frac{1.25}{1}} \right) \times 100\% = 14.4\%$$

实践证明，氨浓度为14.4%（即O₂/NH₃=1.25），氨的氧化率只有80%左右，而且有发生爆炸的危险。氧含量增加，有利于一氧化氮的生成，但也不能无限制地增加。要增加混合气体中氧含量，加入空气量就多，带入氨气也多，使混合气体中氨浓度下降，炉温下降，生产能力降低，动力消耗增加。当O₂/NH₃比值为1.7~2.0范围内，氨氧化率最高。此时混合气体中氨浓度为9.5%~11.5%。

混合气体组成对氨氧化率的影响见图2。氧化率与氧氨比曲线是根据900°C所得出的数据绘制而成。当曲线1表示完全按式(1)反应进行的理想状态，曲线2表示实际情况。由图2可知，当氧氨比值小于1.7时，随着氧氨比增大，氧化率急剧上升。氧氨比大于2时，氧化率随氧氨比增大而增大极小。

考虑到一氧化氮还要进一步氧化生成二氧化氮，并用水吸收制成硝酸。故在氮氧化物混合气体中必须要有足够的氧，一般在透平压缩机或吸收塔入口补充二次空气。若吸收后为其中含氧保持在3%~5%，则氧化氮(NO₂)吸收率最高。这说明控制氨空气混合气体中的组成，不仅考虑到氨氧化，而且还应考虑到硝酸生产的其他过程。

理论上需氧量由下式可知



此时O₂/NH₃=2。则混合气体中

氨浓度为：

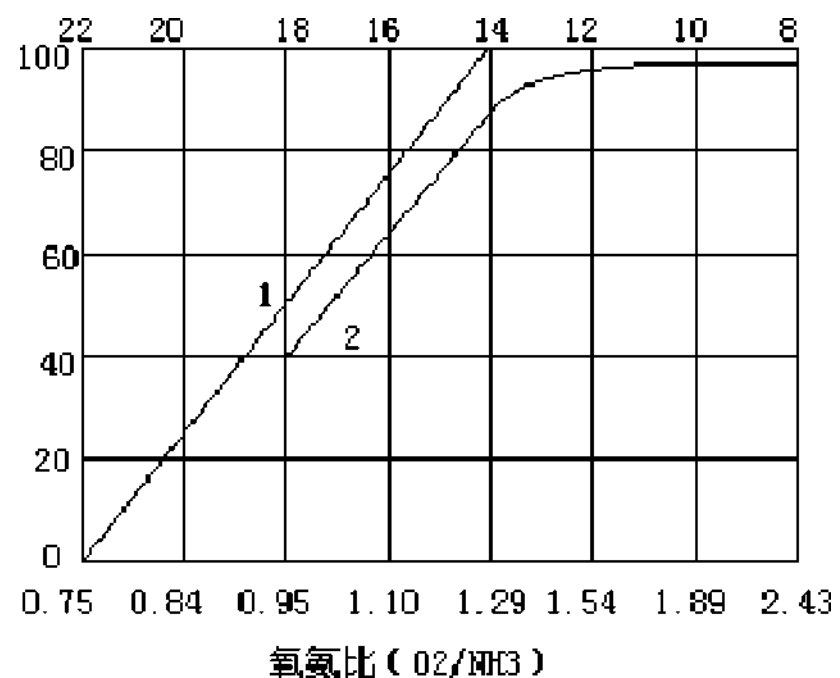
$$\frac{21}{2} \times 100\% = 9.5\%$$

这说明氨空气中氨浓度超过9.5%时，透平压缩机入口或吸收塔入口必须补充二次空气。

若不降低氧氨比，又要提高混合气体中氨含量，以满足高氧化率和高生产能力，可采用氨富氧空气混合物。但

氨浓度不能超过12.5%~13.0%，否则，就会形成爆炸气体。

(5)爆炸及其防止 氨-空气混合气体和其他可燃气体一样，当氨浓度在一定范围内，能着火爆炸，这一范围的上下限成为爆炸极限。当氨空气混合气体中



图E 氧化率于氧化比的关系

1-理论层况 E实际情况

氨浓度大于14%,温度在800°C以上具有爆炸危险.影响爆炸的因素又以下七点。

① 爆炸前的温度 由表2可知，当温度增高时，爆炸极限变宽。即温度升高爆炸危险性增大。

表2氢-空气混合气的爆炸极限

气体火焰方向	爆炸极限 (NH ₃ 含量) %				
	18 C	140C	250 C	350 C	450 C
向上	16.1 ~26.6	15~28.7	14~30.4	13~32.2	12.3~33.0
水平	18.2~25.6	17~27.5	15.9~29.0	14.7~31.0	9
向下	不爆炸	19.9~26.3	6	1	13.5~33.1
			17.8~28.2	16~30	13.4~32.0

② 混合气体的流向 由表2可以看出，气体自上而下通过氨氧化炉时爆炸极限变窄。

③ 氧含量 由表3可以看出，含氧量越多，爆炸极限越宽。

表3 NH₃-O₂-N₂混合其他的爆炸极限

(O ₂ +N ₂) 混合气中的氧含量 %		20	30	40	50	60	80	100
极限爆炸	最低	22	17	18	19	19	18	13.5
NH ₃ 含量 %	最高	31	46	57	64	69	77	82

④ 压力 对氨氧混合气体，压力越高，越容易爆炸。如在0.1MPa压力时爆炸极限下限为13.5%,在0.5MPa压力时，为12%.但对氧-空气混合物则压力影响不大，在0.1~1MPa之间，下限均为15%。

⑤ 容器的表面积如容积之比比值也大，散热越快,越不易爆炸。

⑥ 可燃气体的存在可燃气体的存在会增加爆炸威力,例如氨空气混合气体中由2.2%的氢气，便会使混合气体中氨爆炸极限下限从16.1%降至6.8%。

⑦ 水蒸汽的存在 在混合气体中由大量水蒸汽存在时，氨的爆炸极限边窄。因此在氨空气混合气体中加入一定量的水蒸气可减少爆炸危险。

综上所述，为防止爆炸，在生产重应严格控制操作条件，设计上应保证氧化

炉节结构合理, 使气流均匀通过伯网。

2.1. 4氨氧化炉的结构和技术特性

氨氧化炉使氨催化氧化过程的主要设备。对它的基本要求是:氨空气混合气体能均匀通过催化剂层; 为了减少热量损失, 应保证最大接触面积下尽可能缩小体积;结构简单, 便于拆卸、检修。过去, 氧化炉多采用上下两个圆锥体中间为圆柱体组成的炉型。锥体角度一般为 $67^{\circ} \sim 70^{\circ}$, 如图3所示:

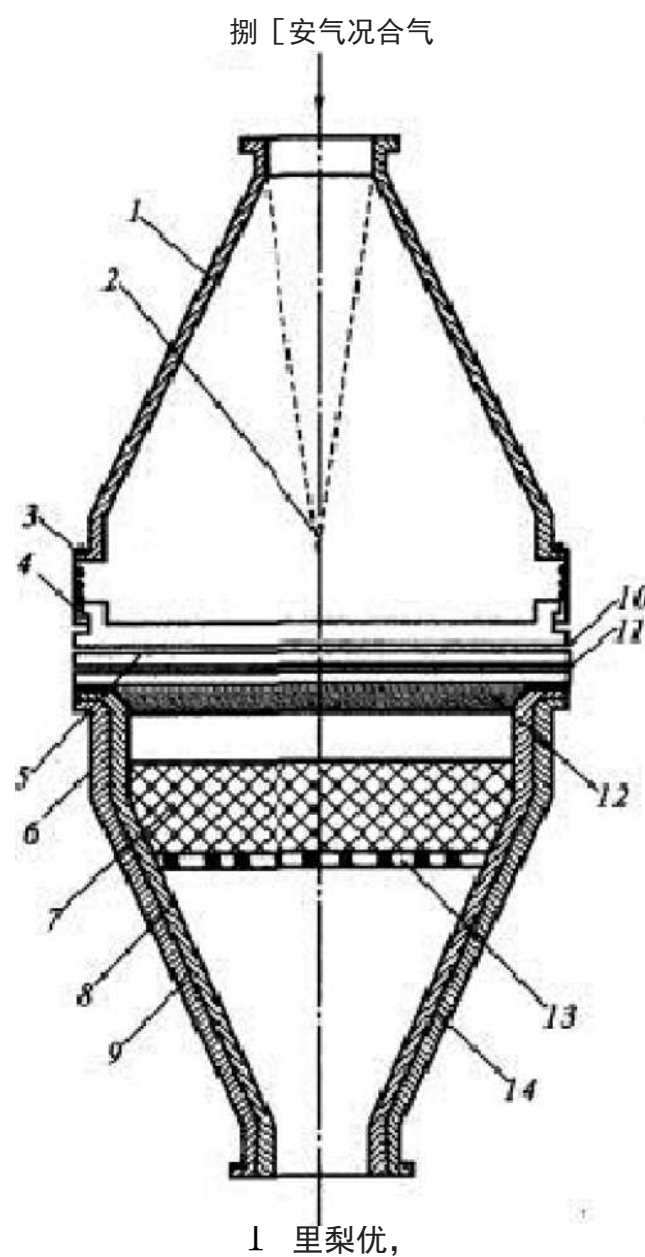


图3氧化炉

1. 上锥体 2. 锥形气体分布器 3. 视孔 [HJ*4]

4. 上圆柱体 5、12. 铂催化剂层 6. 下圆柱体

7. 消音杯 8. 绝热材料 9. 耐火砖 10. 压网圈 11. 托网梁 13. 花板 14. 下锥体

近年来多采氧化炉—废热锅炉联合机组, 可有效地回收热量。其结构如图4所示。图4为一大型氧化炉—废热锅炉联合装置。氧化炉直径为3米, 采用5张Pt-Rh网和1张纯铂网组成催化剂层, 在 $0 \sim 35\text{MPa}$ 压力下操作, 氧化率 α_{NO} 可达98%。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/167030151016006055>