

ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛЬТЕТІ

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Химиялық технологияның негіздері» курсы бойынша

«Аммиакты тотықтырып азот қышқылын өндіру технологиясы»

зертханалық жұмысына әдістемелік нұсқау

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының
мәжілісінде қарастырылды және бекітілді
«21» маусым 2023 ж., хаттама №14

Кафедраның меңгерушісі _____ х.ғ.д., профессор Е.А. Өубәкіров

(қолы)

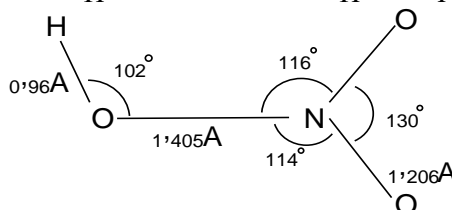
Алматы 2023

Теориялық бөлім. Азот қышқылы – маңызды минералды қышқылдардың бірі болып табылады. Химия өнеркәсібінде өндіріс көлемі бойынша күкірт қышқылынан кейін екінші орынды алады. Азот қышқылы өнеркәсіп салалары мен ауыл шаруашылығында қолданылатын көптеген өнімдердің өндірісінде кеңінен қолданылады. Өндірілген қышқылдың 40%-ы, күрделі және азотты минералды тыңайтқыштарды алуға, синтетикалық бояғыштар, жарылғаш заттар, нитролактар, пластмасса, дәрілік синтетикалық заттар өндірісі үшін және темірді пассивтеу мен коррозиядан қорғауға және т.б. мақсаттарға жұмсалады.

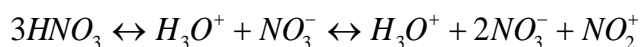
Зертханалық тәжірибелерде көбінесе құрамында 65% HNO_3 бар азот қышқылы пайдаланылады. Өнеркәсіпте азот қышқылының екі түрі қолданылады: құрамы 50-60% сұйылтылған HNO_3 және 96-98 % концентрлі HNO_3 .

Азот қышқылы $t_{\text{балқу}} = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайнау}} = -82,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Тығыздығы $1,552 \text{ г/см}^3$. Сумен азеотропты қоспа түзіп кез-келген қатынаста араласады (68,4 % HNO_3 массасы бойынша $t_{\text{қайнау}} = 121,9 \text{ }^\circ\text{C}$).

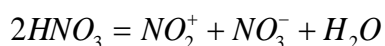
Газ фазасында азот қышқылының молекуласы жазық құрылысты. Молекула құрамындағы $-\text{OH}$ тобының жазықтықта айналуы, $-\text{NO}_2$ тобымен салыстырғанда қиындау жүреді. Жалпы түрде молекуланың құрылысын келесі түрде көрсетуге болады:



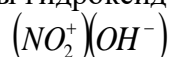
Құрамында су жоқ азот қышқылы сусыз болып табылады. Сусыз қышқылда келесі процесс жүреді:



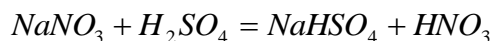
Төмен температурада $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ -та әрбір бөлшектің мольдік концентрациясы $0,51 \text{ моль/л}$ тең болғандықтан таза азот қышқылы өздігінен иондалады:



Қатты жағдайда қышқыл молекуласы гидроксид нитроний түрінде болады:



Азот қышқылы өндірісінің даму тарихы. Темір купоросы немесе кварцпен тыңайтқыш қоспасын қыздыру арқылы азот қышқылын алу әдісі алғаш рет VIII ғ. зерттелген. Соңынан тыңайтқышқа концентрлі күкірт қышқылымен әсер еткенде азот қышқылы түзілетіндігі анықталды, бұл әдіс XX ғ. дейін қолданылды:



Француз ғалымы Кюльман 1839 жылы кеуекті платинада аммиакты контактілі тотықтыру арқылы азот оксидін алды. Түзілген азот оксидін салқындатқанда азотты және азот қышқылдары түзілді. Қазіргі кезде өндірісте платинада аммиакты тотықтыру арқылы алынған азот оксидінен азот қышқылын алу синтезі кеңінен қолданылады.

Жай заттардан 1913 жылы аммиактың өндірістік синтезі қалыптасып, кең түрде таралды. Соңынан аммиактан азот қышқылын алу әдісі жасалды.

Катализатор платина қатысында аммиакты тотықтыру арқылы алынған азот оксидінен азот қышқылын алу әдісі бір-бірінен тәуелсіз екі ғалым В. Оствальд және И.И. Андреев ойлап тапты. Атмосфералық қысымда өнімділігі 8000 т/жылына жұмыс жасайтын азот қышқылы өндірісінің алғашқы зауыты 1916 ж. Юзовка қаласында салынды. Бұл әдістің

негізі, орыс ғалымы И.И. Андреев ұсынған кокс газынан алынған аммиакты тотықтыру болып табылады. Катализатор ретінде платина торы қолданылды.

1906 ж. электр доғасының жалынында атмосфералық азотты фиксациялау әдісі ұсынылды. Бұл әдіс күрделі процесті және жасанды шикізатты талап етпейді, бірақ электр энергиясы көп жұмсалатындықтан экономикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады. Уақыт өте келе атмосфералық азотты фиксациялаудың доғалық әдісінің орнына синтетикалық аммиакты контактілік тотықтыру әдісі ұсынылды. Сонымен қысқа уақыттың ішінде азот қышқылын алудың екі әдісі жасалды:

–атмосфералық азотты азот оксидіне тура тотықтырудың доғалық әдісі;

–аммиакты тотықтырудың контактілік әдісі.

Бұл әдіс бойынша азот ең алдымен сутекпен әрекеттеседі, алынған аммиак азот оксиді және азот диоксидіне дейін тотықтырылып, азот қышқылы түзілгенге дейін сумен абсорбцияланады.

Қазіргі кезде электр доға әдісі арқылы азот қышқылын алу жолы жеткілікті зерттелуде. Болашақта арнайы конструкциясы бар электр пештерінде азот қышқылын алудың уақытша ұмыт болған әдістері қолданылады (1907-1909 жж. Горбов А.И. және Миткевич В.Ф.).

Азот қышқылы өндірісінің шикізаты. Азот қышқылын алудың шикізаты аммиак, су және ауа болып табылады. Синтетикалық аммиак бөгде қоспалармен жоғары немесе төмен дәрежеде ластанған. Бұл қоспаларға катализатор шаңы, майлаушы майлар (поршенді компрессорды сыққан кездегі) жатады. Таза газ түріндегі аммиакты алуда сұйық аммиактың дистилляциялық бөлгіштері және буландырғыш станциялар жұмыс жасайды.

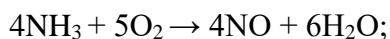
Азот қышқылы өндірісінде қолданылатын атмосфералық ауа зауыт территориясынан немесе соған жақын жерден алынады. Бұл ауа газтәрізді қоспалармен және шаңдармен ластанған. Сондықтан тотықтырудың катализаторын уланып қалмау үшін аммиакты процеске дейін мұқият тазалаудан өткізеді. Ауа алдымен скрубберде, содан кейін екі сатылы фильтрде тазаланады.

Технологиялық қажеттіліктерге қолданылатын су құрамындағы механикалық қоспаларды тұндыру, судағы еріген тұздарды химиялық тазарту және фильтрлеу сияқты арнайы дайындаудан өтеді. Реагент ретінде қолданылатын азот қышқылын алу үшін таза бу конденсаты қажет.

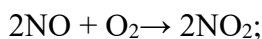
Сұйылтылған азот қышқылын алу әдістері. Сұйылтылған және концентрлі азот қышқылы өндірісінің бір-бірінен айырмашылықтары бар. Сұйылтылған азот қышқылы негізінен құрамында азот бар минералды тыңайтқыштарды алу үшін, ал концентрлі азот қышқылы жарылғыш заттар өндірісі үшін, бояғыштар, пластикалық массалар, нитролактар, киноүлдірлер және басқа да маңызды өнімдер алуда қолданылады. Азот қышқылын аммиактан өндіреді.

Сұйылтылған азот қышқылы өндірісінің процесі үш сатыдан тұрады:

1) азот оксидін алу үшін аммиактың конверсиясы:



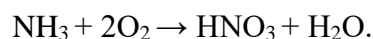
2) азот оксидін азот диоксидіне дейін тотықтыру:



3) азот диоксидінің сумен абсорбциясы:



Азот қышқылын алуда жүретін қосымша реакция:



Аммиакты тотықтыру процесінің катализаторлары. Аммиактың тотығу реакциясына металдар және оның қосылыстары жақсы түсетіні белгілі, бірақ олардың көпшілігі жоғары шығымды NO (90 % жоғары) көрсете алмайды. В.Оствальд 1902 жылы басқа катализаторлармен салыстырғанда активтілігі мен селективтілігі бойынша платина катализаторының артықшылықтарын көрсетті. Жоғары активтілік және селективтілік көрсететін платинаның тұтану температурасы (200 °С) төмен, иілгіштік қасиеті жоғары. Платинаның кемшілігі – жоғары температурада реагенттер мен катализатор уларының әсерінен құрылымының жылдам бұзылуы болып табылады. Бұл қымбат катализатордың шығынына және NO-ның шығымының төмендеуіне әкеледі.

Жүргізілген өндірістік тәжірибелер қорытындысы палладий қосылған платина, сонымен қатар үш қабатты Pt-Rh-Pd катализаторының тұрақты жұмыс жасайтындығын көрсетті. Катализатор ретінде платиноидты катализаторлар (Pt, Pt-Rh және құрамында 81-92 % платина бар Pt-Pd-Rh-балқымасы) қолданылады.

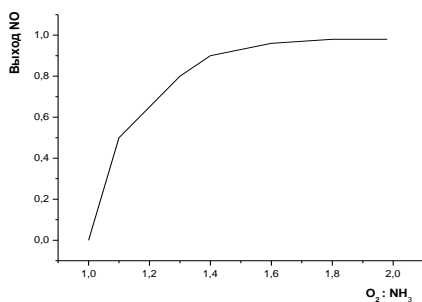
Аммиакты контактілі тотықтыруда қолданылатын катализаторлар тор түрінде жасалады. Катализатордың осындай түрі металдың минималды жұмсалыуына байланысты пайдалануға ыңғайлы болып табылады, эксплуатация кезінде қарапайым және ыңғайлы контактілі аппарат түрін қолдануға мүмкіндік береді. Ресейде диаметрі 0,09 мм (ГОСТ 3193-74), ұяшық жағындағы өлшемі 0,22 мм, 1 см ұзындықтағы ұяшықтар саны – 32 тең болатын, 1 см² – 1024 тор бар катализатор қолданылады.

Платина-родийлі (ГИАП-1) және платина-родий-палладийлі (№ 5 балқыма) катализаторлары аммиак және ауадағы қоспалар қатарына қолайлы болып табылады. Мұндай қоспаларға фосфор мен мышьяк гидридтері, фтор және оның қосылыстары, дихлорэтан, минералды майлар, ацетилен, күкірт диоксиді, күкіртсутек және т.б. жатады. Катализатордың күшті уларына күкірт және фтор қосылыстары жатады. Катализатор құрамындағы қоспалар платина шығынын арттырып, катализатордың селективтілігін төмендетеді. Аммиак конверсиясының тұрақты дәрежесін ұстап тұру үшін аммиакты-ауалы қоспаны мұқият тазалау қажет, әсіресе темір оксидімен, аммиак синтезіндегі темір катализаторы шаңдарынан тазарту керек. Катализатор торына түскен шаңдар және темір оксидтері катализатор бетіне газдың келу мөлшерін азайтып, бітелуге әкеледі.

Аммиактың тотығу процесінде платина торының беті күшті қопсытылып, тордың эластикалық жіптері берік түрге ауысады. Нәтижесінде тор беті шамамен 30 есеге артады. Сонда алдымен катализатордың катализдік активтілігі артып, кейіннен торлар бұзылады. Тәжірибенің 0,73 МПа қысымында катализатор торлары 8-9 ай жұмыс істейді.

Процестің физика-химиялық негіздері

Қосымша реакцияға аз мөлшерде әсер етіп аммиактан азот оксидіне дейін жанаса тотығатын катализатордың пайда болуынан азот қышқылы көп дәрежеде бөлінеді. Негізгі реакция диффузиялық сыртқы аймақта тез жүреді, сонымен қатар процесс катализатордың бетінде оттектің диффузиялануымен шектеледі. Бұл катализатор бетінде оттектің аммиакпен салыстырғанда концентрациясының жоғары болуымен және азот пен азоттың шала оксидінің қосымша реакцияда меншікті салмағының түзілуімен шартталады. Сондықтан аммиакты шығару үшін катализатор бетінде артық мөлшерде оттеқ қажет. Сонда NO-ға дейін тотығу тереңірек жүреді. Процесс барысында NO-ның түзілуі кезіндегі O₂ : NH₃ қатынасы 1-суретте көрсетілген.



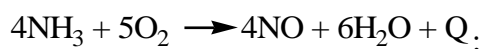
Сурет 1- Ағындағы NO шығымына $O_2:NH_3$ қатынасының әсері

$O_2 : NH_3$ қатынасының 1,8-ден артық мәнінде NO-ға қатысты селективтілік 100 % - ға жақын максималды мәнге жетеді және іс жүзінде мүлдем өзгермейді.

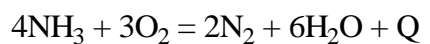
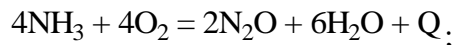
Жұмыстың мақсаты: аммиакты тотықтыру арқылы сұйылтылған азот қышқылын алу процесін қарастыру және процесті жүргізудің тиімді шарттарын жасау.

Процесті жүргізудің әдістемесі: сұйылтылған азот қышқылын алу үшін түзілген нитрозды газды сумен еріте отырып атмосфералық қысымда аммиакты азот оксидіне дейін тотықтырудың катализдік реакциясын жүргізеді. Процесс негізгі үш сатыдан тұрады:

1. *Газ тәрізді аммиакты ауадағы оттектен тотықтыру арқылы азот (II) оксидін алу:*

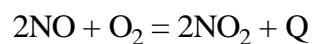


Аммиактың тотығуы газ фазасында ванадий (V) оксиді, марганец (IV) оксиді немесе хром (III) оксиді негізіндегі катализатор қатысында гетерогенді тип бойынша жүреді. Реакция қайтымсыз және экзотермиялық. Негізгі процестер қатарында азот (I) оксиді және молекулалық азот түзілетін қосымша реакциялар да жүреді:

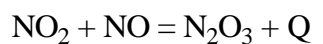
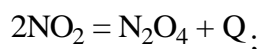


Негізгі реакция катализатор қатысында селективті түрде жылдам жүреді. Реакция жылдамдығы $800\text{ }^\circ\text{C}$ температура кезінде және байланысуы секундтың мыңнан бір бөлігі уақытында жүреді.

2. *Азот (II) оксидінің азот (IV) оксидіне дейін тотығу реакциясы:*



Тотығуға дейінгі реакция газ күйінде гомогенді фазада жүреді. Бұл қайтымды және экзотермиялық реакция. Реакцияның жылдамдығы температураға қатысты өзгеріп отырады; төменгі температурада жылдамдық жоғары болады. Сол сияқты жүйенің тепе-теңдігі температура төмендеуімен оң бағытқа ығысады, реакция қыздырусыз жүреді. Жүйеде тотығу реакциясымен қатар нәтижесінде әр түрлі азот оксидінің қоспасын, құрамында оттегі, молекулалық азот бар нитрозды газ түзетін азот оксидінің димерлену және азот (III) оксидінің түзілу реакциялары жүреді:

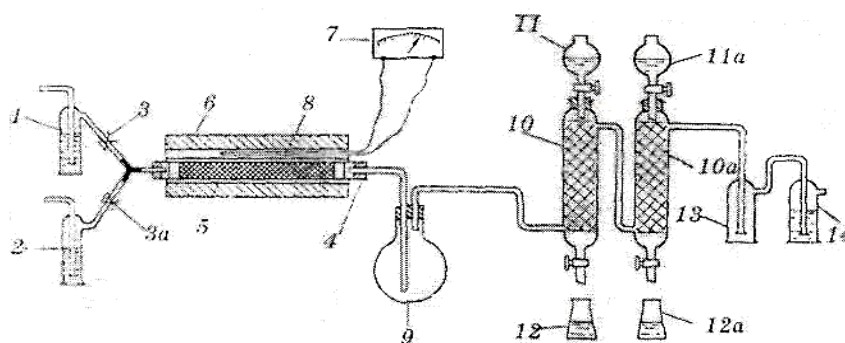


3. *HNO_3 түзілетін азот (IV) оксидінің сумен абсорбциясы:*



Бұл «газ-сұйықтық» жүйесінде жүретін хемосорбцияның қайтымды экзотермиялық реакциясы болып табылады. Нитроза газы құрамындағы азот (IV) оксидінің абсорбция дәрежесі мен азот қышқылының жұтылуы кезіндегі концентрация бір-бірімен функционалды түрде байланысты. Құрамында азот (IV) оксиді 0,11 үлес болатын нитроза газынан атмосфералық қысымда және 25°C температурада концентрациясы 0,52 массалық үлестен жоғары азот қышқылын алу мүмкін емес.

Аппараттар және аспаптар. Өлшеуіш цилиндр, 0,90-1,00 г/мл тығыздық аралығына арналған ареометр, көлемі 250 мл өлшеуіш, 200 мл конусты колбалар, азот қышқылын алуға арналған қондырғы. Аммиакты тотықтыру арқылы азот қышқылын алу қондырғысы (2-сурет) аммиакты және суды жіберу жүйесінен, контактілі аппараттан, тотықтырғыш колбасынан және нитрозды газдар абсорбциясы жүйесінен тұрады. Жіберу жүйесі аммиактың сулы ерітіндісінен тұратын жуғыш құралды және ауаның жіберілу жылдамдығын бақылайтын суға толы (2) жуғыш құралды қосады. Қысқыштардың (3) және (3а) көмегімен контактілі аппаратқа жіберілетін аммиактың және ауаның ағысы реттеледі.



Сурет 2 - Аммиакты катализдік тотықтыру арқылы азот қышқылын алу қондырғысының сызба-нұсқасы

Контактілі аппараттың қызметін катализатор массасы толтырылған (5) горизонталді бағытта орналасқан фарфорлы түтікше (4) атқарады. Түтікше электропешке (6) орналастырылған. Контактілі аппараттағы температура пирометрлік милливольтметрмен (7) және термобу (8) көмегімен берілген дәрежеде ұсталып отырады. Түтікше (4) соңында пештен шығатын тығында орнатылған шыны түтікше арқылы контактілік аппарат тотықтырғыш колба (9) және жіберу жүйесімен байланысады. Нитрозды газдар абсорбциясының жүйесі шыны түтікшеден қиылған шыны құбыр түріндегі насадқадан тұратын сатылай жалғанған абсорберлерден (10), (10а) тұрады. Абсорберлер тамшылатқыш шөлмектермен (11), (11а) және колба тәрізді қабылдағыштармен (12), (12а) байланыстырылған. Газдың жіберілуі бойынша екінші абсорбер (10а) сатылы түрде бос жуғыш ыдыспен (13) және 20 %-тік натрий гидроксиді ерітіндісімен толтырылған жуғыш ыдыспен (14) жалғанған. Ыдыс (14) ауа айдалатын жүйе арқылы су ағынды насоспен қосылған.

Реактивтер: Аммиак (20 %-тік сулы ерітіндісі), СВД немесе БАВ маркалы катализатор. Дайын катализатор болмаған жағдайда ванадий (V) оксиді немесе аммоний ванадаты, аммоний бихроматы; натрий гидроксиді (20 %-тік ерітіндісі); натрий гидроксиді (1 моль/л); фенолфталеин (спирттегі ерітіндісі).

Жұмыстың орындалу әдістемесі. Жұмыстың орындалуы келесі кезеңдерден тұрады: катализаторды дайындау; реакциялық түтікшені толтыру; бастапқы ерітіндідегі аммиактың құрамын анықтау; аппаратты құрастыру; реакцияны жүргізу; азот қышқылының құрамын анықтау; реакциядан кейін ерітінді құрамындағы аммиакты анықтау; нәтижелерді есептеп, өңдеу.

Катализаторды дайындау. СВД және БАВ өндірістік катализаторынан басқа жұмыста алдын ала дайындалған ванадий оксидті және хром оксидті катализаторларды

қолдануға болады. Ванадий катализаторын дайындау үшін ұнтақталған асбест концентрілі аммоний ванадаты ерітіндісімен сіңіріледі, 500-600 °С температурада муфель пешінде күйдіріліп, салқындатылады, ұсақтағаннан кейін шаңдардан тазартылады. Хром катализаторын дайындау үшін аммоний бихроматын ыдырағанға дейін қыздырады (**ТАРТҚЫШ ШКАФТА!**), түзілген хром (III) оксиді шаңдардан тазартылып, ірілеу түрдегі ұнтақ күйінде қолданылады. Өндірістік катализатор болмаған жағдайда асбесттегі ванадий оксидті катализатор дайындалады. Катализатор дайындау үшін 5 г ванадий (V) оксидін 50 г ұнтақталған асбестпен мұқият араластырады, 0,5 %-тік күміс нитраты және барий нитраты ерітіндісін сіңіріп, ауада кептіреді. Құрғақ катализаторды 650-700 °С температурада муфель пешінде күйдіреді.

Реакциялық түтікшені толтыру. Реакциялық түтікшені жүйеден ажыратып, пештің ішінде түтікшенің барлық ұзындығына сәйкес келетіндей катализатормен толтырылады. Ол үшін түтікшеге жұқа болат тор орнатып, қозғалмайтындай етіп бекітеді, содан кейін шомполдың көмегімен асбест мақтадан жасалған томпонды кіргізеді, катализатор сеуіп, толғаннан кейін екінші томпонды орнатады. Түтікшеге көлденең күйде салып, катализатор қабатының үстінен газдың үрленуіне жағдай туғызылады. Егер өндірістік катализатор қолданылса (катализаторлы масса бірнеше рет қолданылуына байланысты) бірінші және екінші операциялар жасалмауы мүмкін.

Бастапқы ерітіндідегі аммиактың құрамын анықтау. Аммиактың сулы ерітіндісін өлшегіш цилиндрге құйып, су астында салқындата отырып 20°С температураға дейін жеткізеді және ареометрмен ерітінді тығыздығын анықтайды.

Аппаратты жинау. Қондырғыны 2-суретке сәйкес етіп жинайды. Шыны сауытқа (2) 40 мл және тығыздығы алдын ала есептелген 40 мл аммиак ерітіндісін құяды. Абсорбердің тамшылатқыш құйғысына (11) және (11а) 15 мл-ден дистелденген су, ал шыны сауытқа (14) 15 мл 20%-тік натрий гидроксиді ерітіндісін құяды. Пирометрлік вольтметрдің датчигін (7) 800-820°С температураға жеткізіп, электропеш қыздырғышын қосады.

Реакцияны жүргізу. Пештегі берілген температураға жеткеннен кейін (**ЕРТЕ ЕМЕС!**) қысқыш (3) көмегімен су ағынындағы насосты абайлап қосады және жуғыш ыдыс (1) арқылы өтетін ауа тогын (3а), бөлінетін көпіршіктер бірдей болатындай (1 секундта 2-3 көпіршік) етіп орнатады. Аммиак пен ауаның дұрыс қатынасы болған кезде тотықтырғыш колба (9) сары газ – азот (IV) оксидімен толады, сары газдың бөлінгенін ақ қағаз арқылы оңай байқауға болады. Егер колбада аммоний нитраты мен нитритінің кристалдарының түзілуінен ақ түтін пайда болса, онда жүйеде оттегі жетіспейтінің білдіреді, аммиакпен (1) ыдыс арқылы өтіп жатқан ауаны азайту керек. Тамшылатқыш құйғы (11) және (11а) крандары мен абсорбер (10) және (10а) крандарын ақырын аша отырып, 5 секундта 1 тамшы болатындай жылдамдықпен жай абсорберге суды жібереді. Қабылдағышқа (12) және (12а) ағатын сұйықтықты азот қышқылы қатысында конго-индикатор қағазы арқылы тексеріп тұрады және тамшылатқыш құйғыға қайтадан жіберіп, процесті қайталап тұрады. 40-45 минут өткеннен кейін қысқышты (3) жауып, контакт аппаратына аммиактың жіберілуін тоқтатады және колбада (9) сары түсті газ жоғалғанға дейін қондырғы арқылы ауаны жіберіп отырады. Сосын электр пешін өшіріп, қондырғыны аммиак ерітіндісі бар жуғыш ыдыстан (1), тотықтырғыш колбадан (9) және абсорберлерден (10) және (10а) айырады.

Азот қышқылын анықтау. Реакция өніміндегі азот қышқылының құрамын анықтау үшін абсорберден қабылдағышқа (12) және (12а) сұйықтықты аққызып, онымен тотықтырғыш колбаны (9) шаяды. Ерітіндіні 250 мл өлшеуіш колбаға құяды. Абсорберді тамшылатқыш құйғыдан дистелденген сумен тамшылатып, ақырын жуады. Қабылдағыш пен тотықтырғыш колбаны 10 мл-ден төрт рет дистелденген сумен шаяды, жуатын суда азот қышқылының болуын конго-индикатор қағазымен бақылап отырады. Барлық жуу сулары өлшеуіш колбадағы азот қышқылы ерітіндісімен жалғанады және белгіге дейін жеткізіліп, араластырылады. Өлшеуіш колбадан 25 мл ерітіндіні 100 мл конусты колбаға құйып, фенолфталеин ерітіндісінен бірнеше тамшы қосады және натрий гидроксиді ерітіндісімен титрлейді.

Аммиак құрамын анықтау. Жуғыш ыдыстағы (1) аммиак ерітіндісін өлшеуіш цилиндрге құйып, жоғарыда көрсетілгендей ерітінді тығыздығын анықтайды.

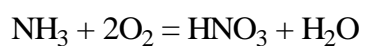
Нәтижелерді есептеу және өңдеу. Аммиактың тотығуы арқылы азот қышқылын алу процесінің сандық көрсеткіші ретінде теориялық шығымнан бірлік үлестегі шығымы болып табылады. Шығым келесі формуламен анықталады:

$$\eta = \frac{m_m}{m_r}, \quad (1)$$

m_m – жұмыста алынған азот қышқылының массасы, г;

m_r – тәжірибе кезінде реакциялық түтікше арқылы жіберілген аммиактың эквиваленттік массасы бойынша азот қышқылының массасы, г.

m_r массасы аммиактың тотығу процесі келесі реакция бойынша жүреді деген болжаммен есептеледі:



ал аммиактың шығыны синтез кезінде болмайды. Сонда:

$$m_r = \frac{63 \cdot m_{\text{аммиак}}}{17} = 3,7m_{\text{аммиак}}; \quad (2)$$

Реакцияға түскен аммиактың массасы $m_{\text{ам}}$ реакцияға дейін және реакциядан кейінгі ерітінді көлемі мен тығыздығын өлшеу нәтижелері бойынша анықталады:

$$m_{\text{ам}} = A_1V_1 - A_2V_2, \quad (3)$$

V_1 - реакцияға дейін ыдыстағы ерітінді көлемі (40 мл); V_2 - реакциядан кейін ыдыстағы ерітінді көлемі, мл; A_1 және A_2 - 15⁰С температура кезінде осы ерітіндідегі аммиактың құрамы.

Аммиак ерітіндісінің анықталған тығыздығы бойынша A_1 және A_2 анықтау үшін 1-кестеден ізделінетін шаманы табады. Тығыздықтың аралық мәндері үшін сәйкес интерполяцияны жүргізеді.

Кесте 1 – 15⁰С температурада аммиактың судағы ерітіндісінің құрамы

Ерітінді тығыздығы, г/мл	NH ₃ құрамы, г/мл	Ерітінді тығыздығы, г/мл	NH ₃ құрамы, г/мл	Ерітінді тығыздығы, г/мл	NH ₃ құрамы, г/мл
0,994	0,014	0,964	0,085	0,942	0,141
0,992	0,018	0,962	0,090	0,940	0,147
0,990	0,023	0,960	0,095	0,938	0,152
0,986	0,032	0,958	0,100	0,936	0,157
0,982	0,042	0,954	0,111	0,934	0,163
0,980	0,047	0,952	0,116	0,932	0,168
0,794	0,061	0,950	0,121	0,930	0,173
0,970	0,071	0,948	0,126	0,926	0,184
0,968	0,076	0,946	0,131	0,922	0,195
0,966	0,080	0,944	0,136	0,920	0,200

Жұмыс барысында алынған азот қышқылының массасы m_n тотықтырғыш колба мен абсорберде жиналған сұйықтық сынамасын титрлеу нәтижесі бойынша анықталады және келесі формуламен есептеледі:

$$m_n = \frac{0,0063 \cdot V \cdot v_1}{v}, \quad (4)$$

v_1 - титрлеуге жіберілген натрий гидроксиді ерітіндісінің көлемі, мл; $v=25$ мл – титрлеу үшін сынама көлемі, мл; $V=250$ мл – өлшеуіш колба көлемі, мл; 0,0063 – концентрациясы 0,1 моль/л эквивалентті 1 мл натрий гидроксиді ерітіндісі бойынша азот қышқылының массасы. Сонда (1) теңдеден азот қышқылының шығымы анықталады:

$$\eta = \frac{0,0063 \cdot V \cdot v_1}{3,7v(A_1V_1 - A_2V_2)} \quad (5)$$

Әдістемеді көрсетілген шама мәндерін (5)-ке қою арқылы азот қышқылы шығымын анықтау үшін есептейтін формуланы аламыз:

$$\eta = \frac{0,0063 \cdot v_1}{3,7(40A_1 - A_2v_2)} = \frac{1,7v_1}{49A_1 - A_2v_2} \quad (6)$$

Алынған мәліметтер 2-кесте түрінде сипатталады:

Аммиак енгізілді					Түзілген азот қышқылы			η , масс.бірлік.
v_1 , МЛ	v_2 , МЛ	A_1 , г/мл	A_2 , г/мл	$m_{ам}$, Г	m_m , Г	v_1 , МЛ	m_n , Г	

Тест тапсырмалары

1. Аммиакты тотықтыру катализаторы:

- A) Pt-Pd-Rh.
- B) V_2O_5 .
- C) Ni-Pd-Rh.
- D) Fe_2O_3 .
- E) Al_2O_3 .

2. Аммиактың тотығу реакциясы:

- A) $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$.
- B) $2NO + O_2 = 2NO_2$.
- C) $2NO_2 = N_2O_4$.
- D) $NO + NO_2 = N_2O_3$.
- E) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$.

3. Аммиакты тотықтыру катализаторы:

- A) Fe_2O_3 .
- B) Al_2O_3 .
- C) Pt.
- D) $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$.
- E) $Fe_2O_3 - CoO$.

4. Катализатор қатысында NH_3 тотығу реакциясы келесі қосылыстың түзілуімен жүреді:

- A) N_2O_5 .
- B) NH_4NO_3 .

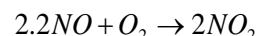
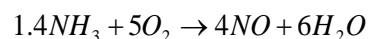
- C) HNO_3 .
 D) N_2 .
 E) NO .

6. Бұл өндірістің сатылары келесі реакциядан тұрады: $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$:

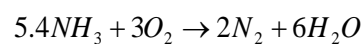
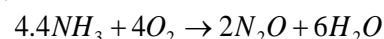
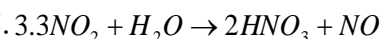
- A) күкірт қышқылын алудың нитрозалық әдісінің 2-сатысы.
 B) аммиакты алудың 1-сатысы.
 C) азот қышқылы өндірісінің 3-сатысы.
 D) азот қышқылы өндірісінің 1-сатысы.
 E) аммиак өндірісінің азотсутекті қоспаны тотықтыру сатысы.

7. Өндірісте азот қышқылын алу сызбанұсқасы:

- A) $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$
 B) $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$; $NO + 0,5O_2 \rightleftharpoons NO_2$; $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$
 C) $Ca(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2HNO_3$
 D) $NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3$
 E) $2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$



8. HNO_3 өндірісінің каталитикалық реакциялары:



- A) 3.
 B) 2,3.
 C) 1,3.
 D) 1,2,4,5.
 E) 1,3,4,5.

9. Сұйылтылған азот қышқылы өндірісінің сатылары:

- A) Катализатор қатысында аммиакты бөлу.
 B) Азот оксидінің гидратациясы.
 C) Азот оксидін сумен абсорбциялау.
 D) Азот оксидін азот пентаоксидіне дейін тотықтыру.
 E) Аммиакты азот пен сутекке дейін бөлу.

10. Аммиак пен оттегінің арасындағы реакция:

- A) $4NH_3 + 8O_2 = 2N_2O_5 + 6H_2O$.
 B) $2NH_3 + O_2 = 2NO + 3H_2$.
 C) $4NH_3 + O_2 = 2N_2O + 6H_2$.
 D) $2NH_3 + 3O_2 = N_2 + 3H_2O_2$.
 E) $4NH_3 + 4O_2 = 2N_2O + 6H_2O$.

Тапсырмалар

1. Синтез колоннасына $30000 \text{ м}^3/\text{с}$ жылдамдықпен азот-сутекті қоспа келіп түседі. Егер аммиактың концентрациясы түскен кезде 4 % (көлем бойынша), шыққанда 16 % (көлем бойынша) болса, онда бір циклда қанша (кг) аммиак түзілетінің есептеңіз.

2. Егер 1 сағатта 40000 м^3 (қ.ж.) азотсутекті қоспа келсе, аммиак синтезі колоннасының

өнімділігін т/сағ бойынша анықтаңыз. Катализатор көлемі 1 сағат колоннаға түскен азотсутекті қоспаның $5,2 \cdot 10^{-5}$ құрайды. Колонна жұмысының қарқындылығы $4,0 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{сағ})$.

3. Егер колоннаға көлем бойынша құрамында 9% азот (IV) оксиді және 0,24 % су буы бар $27916 \text{ м}^3/\text{сағ}$ нитроза газы мен 1821 кг су келіп түссе, абсорбционды колоннаның бірінші тәрелкесінен ағатын азот қышқылының концентрациясын анықтаңыз. Бірінші тәрелкедегі NO_2 абсорбция дәрежесі 98 %.

4. Аммиак синтезі колоннасының өнімділігі 60 т/сағ. Катализатордың өнімділігі $1400 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сағ})$. Газдың колоннаға кіруінің көлемдік жылдамдығы 20000 сағ^{-1} . Катализатор көлемі мен газдық қоспаның сағаттық шығынын анықтаңыз.

5. Азот қышқылы өндірісіне 1 сағатта $1,18 \cdot 10^4$ кг аммиак, $3,63 \cdot 10^4$ кг оттегі, $11,30 \cdot 10^4$ кг азот жіберіледі. Аммиакты-ауалы қоспаның пайыздық құрамын (көлем бойынша) анықтаңыз.

6. 1000 кг аммиакка есептелген аммиак тотығуының контактілік аппаратының материалдық балансын құрыңыз. Аммиакты-ауалы қоспада аммиактың концентрациясы 11,5% (көлем бойынша), 98% аммиак NO дейін, қалған бөлігі N_2 дейін тотығады. Ауа құрамы: 79% азот және 21% оттегі.

7. Аммиакты тотықтырудың контактілік аппаратына құрамында 9,75% аммиак бар аммиакты-ауалы қоспа жіберіледі. Егер аммиактың 97%-ы азот (II) оксидіне дейін, қалған масса бос азотқа дейін тотықса, онда контактілік аппараттан шығатын нитроза газының шығымын анықтаңыз. Ауа құрамы 21% O_2 , 79% N_2 .

Әдебиеттер

1. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты.-М.: Химия, 1970
2. Соколов Р.С. Химическая технология.-М.: Владос, 2000
3. Кутепов М.М., Бондарева Т.И. и др. Общая химическая технология.- М.:Наука, 2003
4. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии.-М.: Владос, 2004
5. Мухленов И.П. Основы химической технологии.-М.: ВШ, 1991
6. Мухленов И.П. Практикум по общей химической технологии.-М.: ВШ, 1973
7. Мельников Е.Я. «Справочник азотчика» - М.: Химия, 1987 г.
8. Мельников Е.Я., Салтынова В.П., Наумова А.М., Блинова Ж.С. «Технология неорганических веществ и минеральных удобрений» - М.: Химия, 1983 г.