

опис до патенту по з. 2003043773

формула - 1 арк.
опис - 10 арк.
креслення - 1 арк.
резюме - 1 арк.

МПК C01B21/40.

Спосіб виробництва азотної кислоти.

Запропонований винахід відноситься до хімічної галузі, зокрема, до виробництва 58-60%-ної азотної кислоти в процесі окислювальної абсорбції водою та азотною кислотою оксидів азоту з нітрозного газу, отриманого в процесі каталітичного окислювання аміаку.

Відомий спосіб виробництва азотної кислоти, який включає каталітичне окислювання аміаку, утилізацію тепла нітрозних газів, що утворилися в результаті окислювання аміаку, виділення реакційної води в швидкісних холодильниках і холодильниках-конденсаторах і кислотоутворення при поглинанні оксидів азоту водою в абсорбційних колонах. Для кращого окислювання монооксиду азоту та кислотоутворення в холодильник-конденсатор та в абсорбційну колону вводять додаткове повітря.(1).

Відомий спосіб характеризується низьким ступенем абсорбції (переробки) оксидів азоту в абсорбційній колоні - 97-98,5%, високим вмістом оксидів азоту 0,15-0,30% у вихлопному газі, що відходить з колони, та низькою концентрацією продукційної азотної кислоти - до 48% мас. Це обумовлене тим, що введення додаткового повітря в холодильник-конденсатор, збільшує ступінь окислювання та переробки оксидів азоту в холодильнику-конденсаторі, але зменшує загальну кількість оксидів азоту в нітрозних газах, що переробляються в колоні, тобто знижує продуктивність колони по виробництву продукційної азотної кислоти і зовсім не сприяє збільшенню ступеня переробки оксидів азоту в верхній частині абсорбційної колони, що обумовлює підвищений вміст оксидів азоту - 0,15-0,30% в газі, що відходить. Недоліком відомого способу є також низька концентрація продукційної азотної кислоти.

Відомий також спосіб виробництва азотної кислоти в якому збільшення загального ступеня переробки оксидів азоту та зниження їх вмісту в вихлопному газі, здійснюють шляхом збільшення до 60-65% ступеня переробки оксидів азоту в холодильнику-конденсаторі за рахунок послідовного введення додаткового повітря

та води в нітрозний газ, що знаходиться на ділянці між котлом-утилізатором і холодильником-конденсатором. У відомому способі, як і попередньому, одержують продукційну азотну кислоту з концентрацією не вище 48% мас.

Спосіб дозволяє зменшити вміст оксидів азоту у вихлопному газі на виході із колони до 0,05-0,07% при збереженні низької концентрації продукційної азотної кислоти 48%мас; або підвищити концентрацію азотної кислоти, чи збільшити продуктивність колони по кислоті, при високій концентрації оксидів азоту 0,1%об. у вихлопних газах на виході із колони. (1).

Недоліком способу, як і попереднього, є низька концентрація продукційної азотної кислоти - не вище 48% мас, та низька продуктивність колони, обумовлені зменшенням загальної кількості оксидів азоту в нітрозних газах, що переробляються в колоні. У випадку здійснення процесу з одержанням азотної кислоти більш високої концентрації, ніж 48% мас., або зі збільшенням продуктивності колони по 48%-ній кислоті, недоліком способу є висока концентрація оксидів азоту у вихлопному газі на виході із колони, яка становить 0,1% об., що обумовлено низьким ступенем переробки оксидів азоту у збідненому нітрозному газі у верхній частині колони.

Відомий спосіб (2) одержання азотної кислоти, який характеризується високим загальним ступенем переробки оксидів азоту з нітрозних газів та низькою концентрацією оксидів азоту у вихлопному газі на виході з колони. Спосіб включає стадії:

- окислювання аміаку,
- охолодження нітрозних газів з утворенням кислого конденсату із загальною кислотністю 43-48%мас і подачу його на стадію абсорбції водою разом з охолодженими нітрозними газами з одержанням розчину азотної кислоти,
- абсорбцію оксидів азоту з нітрозних газів в абсорбційній колоні, при зрошуванні нітрозних газів кислим конденсатом та водою з одержанням продукційної азотної кислоти,
- відбілювання (продувка) розчину продукційної кислоти повітрям в продувній колоні з метою виділення з кислоти фізично розчинених в ній оксидів азоту,

- рідкофазну переробку оксидів азоту з продувних газів, які виходять зі стадії відбілювання (продувки), шляхом їх обробки розчином кислоти, що виходить з абсорбційної колони,

- наступну рідкофазну переробку оксидів азоту з продувних газів, які виходять з попередньої стадії рідкофазної переробки оксидів азоту, шляхом їх обробки кислим конденсатом, з поверненням продувних газів і кислого конденсату в абсорбційну колону.

Відомий спосіб дозволяє збільшити загальний ступінь переробки оксидів азоту та зменшити концентрацію оксидів азоту в газах, що відходять з абсорбційної колони до 0,04-0,05%. шляхом зменшення навантаження абсорбційної колони по оксидам азоту, що переробляються в кислоту.

Недоліком способу є складність процесу, який потребує введення двох додаткових стадій рідкофазної переробки оксидів азоту із газу, що відходить зі стадії відбілювання продукційної кислоти, шляхом рідкофазної обробки цього газу кислотою та кислим конденсатом. Спосіб також потребує використання додаткового устаткування.

Відомий також спосіб (3) одержання азотної кислоти шляхом абсорбції нітрозних газів конденсатом азотної кислоти, що подається з холодильника-конденсатора в середню частину абсорбційної колони, при додатковій подачі азотної кислоти, яку відбирають з відбійної тарілки, регенерують від оксидів азоту, змішують з конденсатом до отримання концентрації 5-10%мас. і подають в абсорбційну колону двома потоками, один з яких спрямовують в^вверх колони, а другий – під відбійну тарілку.

Спосіб характеризується високим загальним ступенем переробки оксидів азоту з нітрозних газів та низькою концентрацією оксидів азоту у вихлопному газі на виході з колони. Недоліком способу, як і попереднього, є складність процесу, який потребує введення додаткових стадій та додаткового обладнання.

Найбільш близьким по технічній сутності до технічного рішення, що заявляється, є спосіб виробництва азотної кислоти абсорбцією оксидів азоту з нітрозних газів азотною кислотою та водою в абсорбційній колоні, в яку воду подають в^вверх

колони, а нітрозний газ та повітря подають вніз колони назустріч азотній кислоті та воді, що стікають вниз по тарілках колони.

Нітрозний газ, що містить оксиди (монооксид та діоксид) азоту, необхідні для виробництва азотної кислоти, одержують в процесі каталітичного окислювання аміаку за комбінованою схемою з тиском на стадії окислювання аміаку 0,45МПа. Одержаний нітрозний газ спочатку охолоджують в котлі-утилізаторі, виділяють з нього реакційну воду в холодильниках-конденсаторах з утворенням кислого (45-48% -ного) конденсату, стискають у турбокомпресорі до 1,1 МПа і доокислюють в порожньому окислювачі, або в зональному абсорбері азотною кислотою з концентрацією вище рівноважної. В процесі охолодження та доокислювання нітрозного газу здійснюється безперервне окислювання монооксиду азоту в діоксид азоту по реакції:



Для утворення 60%-ної азотної кислоти необхідно досягти ступінь окислюваності оксидів азоту 94-96%.

Далі нітрозний газ подають на стадію переробки оксидів азоту в азотну кислоту в абсорбційній колоні, яка працює під тиском – 0,85-1,1 МПа., при температурі 30-20оС, з отриманням продукційної 60%-ної азотної кислоти.

В абсорбційній колоні діоксид азоту взаємодіє з водою з утворенням продукційної азотної кислоти та вторинного оксиду азоту по сумарній реакції:



Монооксид азоту, що утворюється при взаємодії діоксиду азоту з водою, потребує додаткового окислювання і, як наслідок, додаткового реакційного об'єму. Процес окислювання вторинного оксиду азоту протікає в основному в міжтарілчаному просторі в гомогенних умовах. По мірі зниження концентрації оксидів азоту по ходу газу швидкість реакції окислювання вторинного оксиду азоту знижується і вона далі контролює весь процес кислотоутворення та обумовлює високий вміст оксидів азоту в газі, що відходить.

З метою забезпечення достатнього часу для гомогенного окислювання монооксиду азоту, лінійну швидкість нітрозного газу в абсорбційній колоні підтримують в межах 0,3-0,4 м/с.

Абсорбційна колона обладнана 47 - 50 ситчатими тарілками, які забезпечують максимальну ступінь досягнення рівноваги. Продукційна азотна кислота із абсорбційної колони поступає в продувну колоду, де проходить десорбція фізично розчинених оксидів азоту повітрям. Далі азотну кислоту направляють на склад, а продувні гази повертають вниз абсорбційної колони. Ступінь абсорбції (переробки) оксидів азоту в колоні становить 99%, а вміст оксидів азоту в газі, що відходить з колони – 0,1% об. (4).

У виробничих умовах, де здебільшого використовують нітрозні гази із значно меншим ступенем окислюваності оксидів азоту в нітрозних газах (86-87%), а температуру води змушені витримувати не нижче 28-30°C, ступінь абсорбції (переробки) оксидів азоту в колоні становить менше 99%, вміст оксидів азоту в газі, що відходить з колони, становить (0,1 – 0,15)% об. а концентрація продукційної кислоти не перевищує 58%мас.

Недоліком відомого способу є недостатньо високий ступінь абсорбції (переробки) оксидів азоту в колоні, який не перевищує 99%, та високий вміст оксидів азоту в газі, що відходить з колони – (0,1 – 0,15)% об.

Це обумовлено значним зменшенням швидкості реакції окислювання вторинного оксиду азоту по ходу нітрозного газу по мірі зниження концентрації оксидів азоту а також розосередження процесу кислотоутворення в діапазоні концентрацій кислоти від 40 до 10% мас, що відповідає нітрозному газу з окислюваністю 50%. Саме в цих умовах складно підвищити ступінь переробки оксидів азоту в кислоту, тому що в цій системі в рідкій фазі є стійка концентрація азотистої кислоти, яка легко утворюється в результаті гідролізу двооксиду азоту водою в слабкій азотній кислоті, а в газовій фазі є $\text{NO} + \text{NO}_2$, які потребують додаткового реакційного об'єму і/або часу для гомогенного окислювання монооксиду азоту, швидкість якого контролює весь процес кислотоутворення.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу виробництва азотної кислоти, в якому шляхом зміни умов відомого способу, забезпечується можливість підвищення швидкості окислювання вторинного монооксиду азоту в гомогенних умовах міжтарілкового простору у верхній частині колони і зосередження процесу кислотоутворення в нижній частині колони в діапазоні

концентрацій від 40 до 60% з високим ступенем окислювання та абсорбції оксидів азоту.

Поставлена задача досягається тим, що у способі виробництва азотної кислоти абсорбцією оксидів азоту з нітрозних газів азотною кислотою та водою в абсорбційній колоні, в яку воду подають вверх колони, а нітрозний газ та повітря подають вниз колони назустріч азотній кислоті та воді, що стікають вниз по тарілках колони, згідно з запропонованим винаходом, воду в колону подають двома потоками: перший потік води подають вверх колони, а другий потік - в середню частину колони; повітря в колону також подають двома потоками: перший потік - вниз колони, а другий потік - в середню частину колони нижче вводу другого потоку води.

Поставлена задача вирішується тим, що вверх колони подають 70-80%мас. води від її загальної кількості, а її залишок 30-20%мас. подають в середню частину колони.

Поставлена задача вирішується також тим, що вниз колони подають 30-70%об. повітря від його загальної кількості, а його залишок подають в середню частину колони нижче вводу другого потоку води.

Поставлена задача вирішується тим, що азотну кислоту подають в середню частину колони та на нижчерозташовані тарілки.

Поставлена задача вирішується тим, що отриману в абсорбційній колоні азотну кислоту продувають повітрям, яке після продування направляють в абсорбційну колону.

Зміна умов введення в колону води та повітря, забезпечує можливість зосередження процесу кислотоутворення в нижній частині колони в діапазоні концентрацій від 40 до 60% з високим ступенем окислювання та абсорбції оксидів азоту, з одночасним зменшенням навантаження по кислотоутворенню у верхній частині колони та збільшенням у цій частині колони окислювального реакційного об'єму і концентрації повітря в гомогенних умовах міжтарілчаного простору, що спричинює підвищення швидкості окислювання вторинного оксиду азоту та абсорбції водою оксидів азоту в збіднених оксидами азоту нітрозних газах.

Інакше кажучи, процес переробки оксидів азоту в абсорбційній колоні умовно розділяють на дві стадії: на першій стадії, у нижній частині колони, здійснюють переробку нітрозних газів, додатково розбавлених повітрям, з поданням на їх зрошення розчину азотної кислоти концентрацією 30-40%мас, яку одержують змішуванням в колоні другого потоку води, азотної кислоти, яка стікає з верхньої частини колони з концентрацією 5-10%, і кислоти, яку подають з холодильника-конденсатора з концентрацією 45-47%мас. Таким чином, процес кислотоутворення зосереджують в діапазоні концентрацій кислоти 40-60%мас. з високим ступенем окислювання та абсорбції нітрозного газу. На другій стадії, тобто у верхній частині колони, здійснюють переробку збіднених оксидами азоту нітрозних газів, що виходять з нижньої частини колони, які додатково збагачують повітрям. Абсорбцію оксидів азоту на цій стадії здійснюють меншою кількістю води, тому що частину води (другий потік) уже використано на першій стадії. Таким чином, верхня частина колони працює з меншим навантаженням по кислотоутворенню, маючи при цьому достатній окислювальний об'єм в гомогенних умовах міжтарілчаного простору, підвищену концентрацію повітря, і рідку фазу, ненасичену азотистою кислотою. Такі умови роботи верхньої частини колони забезпечують збільшення швидкості реакції окислювання вторинного монооксиду азоту в гомогенних умовах міжтарілчаного простору, що, в свою чергу спричинює збільшення швидкості реакції поглинання (абсорбції) діоксиду азоту, дозволяє приблизитись до еквімолекулярної суміші кількість NO, що окислюється, до кількості NO₂, що поглинається, та обумовлює зменшення концентрації оксидів азоту на виході з колони.

В порівнянні з прототипом (4) запропонований спосіб дозволяє:

- збільшити ступінь переробки оксидів азоту з 99,0 до 99,5 – 99,7%,
- зменшити вміст оксидів азоту, що відходять з вихлопним газом після абсорбційної колони – до (0,06%-0,09)%мас

Запропонований спосіб зовсім не потребує ніяких додаткових витрат, зокрема, води, повітря та додаткового обладнання, тому що поліпшення зазначених показників процесу досягається за рахунок перерозподілу загальних витрат води та повітря, які використовуються в способі-прототипі. Здійснення процесу у

виробничих умовах дозволить майже повністю переробляти оксиди азоту в азотну кислоту і, таким чином, зменшити витрати основної сировини, аміаку, який використовується для одержання азотної кислоти, та значно зменшити витрати на каталітичне очищення нітрозних газів, що виходять з колони.

Запропонований спосіб також забезпечує можливість інтенсифікації процесу абсорбції шляхом поліпшення або всіх зазначених показників (підвищення ступеня переробки оксидів азоту та концентрації продукційної азотної кислоти, зниження вмісту оксидів азоту в нітрозному газі на виході з колони), або двох при одному незмінному, або одного при двох незмінних.

Запропонований спосіб включає стадію абсорбції (переробки) оксидів азоту з нітрозного газу в абсорбційній колоні, обладнаній ситчатими тарілками. Нітрозний газ подають вниз колони назустріч азотній кислоті та воді. Причому воду в колону подають двома потоками: вверху та на нижчерозташовані тарілки колони в середню частину колони. Кислоту з концентрацією 45-47% мас. подають в середню частину колони та на нижчерозташовані тарілки. Повітря подають двома потоками: перший потік - вниз колони разом з нітрозними газами, а другий потік - нижче вводу другого потоку води в середню частину колони.

Азотну кислоту 58-60%-ної концентрації відводять з куба колони і, при необхідності, направляють в продувну колону для виділення з неї фізично розчинених в ній оксидів азоту повітрям, яке подають вниз продувної колони. З куба продувної колони відводять продукційну азотну кислоту, а повітря, що містить оксиди азота, відводять зверху продувної колони і подають вниз абсорбційної колони разом з нітрозними газами.

Запропонований спосіб пояснюється кресленням.

На кресленні приведена схема послідовно з'єднаних між собою колон: абсорбційної 1 та продувної 2. Абсорбційна колона 1 обладнана ситчатими тарілками з розміщеними в нижній та середній частині колони теплообмінними елементами – змієвиками, в які подають воду для відводу тепла реакції. Нітрозний газ подають вниз колони назустріч азотній кислоті та воді. Воду подають двома потоками: вверху та – в середню частину колони 1. Кислоту з концентрацією 45-47% мас подають в середню частину колони та на нижчерозташовані тарілки.

Повітря подають двома потоками: перший потік - вниз колони під першу тарілку разом з нітрозними газами та продувним повітрям з колони 2 для відбілювання (продувки), і другий потік повітря подають нижче вводу другого потоку води в середню частину колони.

Продукційну азотну кислоту виводять з куба колони 2, а нітрозні гази виводять зверху абсорбційної колони 1.

Запропонований спосіб пояснюється прикладом здійснення способу та роботи схеми колони. Спосіб включає стадію абсорбції (переробки) оксидів азоту з нітрозного газу в абсорбційній колоні, обладнаній 47 ситчатими тарілками. Нітрозний газ подають вниз колони 1 назустріч азотній кислоті та воді. Причому воду подають двома потоками: на верх колони на 47 тарілку та на нижчерозташовану 20 тарілку в середню частину колони. Кислоту з концентрацією 45-47% мас подають в середню частину колони - на 20-у тарілку та на 12 тарілку. Повітря подають двома потоками: перший потік - вниз колони під першу тарілку разом з продувним повітрям з колони 2, та другий потік - нижче вводу другого потоку води в середню частину колони 1. Отриману кислоту з куба колони 1 направляють в продувну колону 2. Продукційну кислоту виводять з куба колони 2, а очищені нітрозні гази виводять зверху колони 1.

Приклад.

50 тис. м³/г нітрозного газу під тиском 0,6-0,7 МПа з температурою 55-65°C, концентрацією оксидів азоту 5,5-5,0% об., кисню 4,0-5,0% об., залишок - азот, подають вниз під першу тарілку абсорбційної колони 1. Воду (конденсат) в колону 1 подають з температурою 28-30°C двома потоками: в верх колони 1 на 47 тарілку подають 3,75-4,5 м³/г води (перший потік 75 % від загальної її кількості), а другий потік - 1,25-1,5 м³/г (25%) подають в середню частину колони на 20 тарілку. На 20-ту та 12 тарілки подають 12,0 т/г 47%-ної азотної кислоти. В колону 1 подають 10 тис. м³/г повітря під тиском 0,9 МПа двома потоками: перший потік 4 тис. м³/г (40%) подають вниз колони 1, із них 3 тис. м³/г - продувне повітря з колони 2; другий потік - 6,0 тис. м³/г (60%) подають в середню частину колони нижче вводу другого потоку води та кислоти (під 20 тарілку). Воду в змієвики подають з температурою 30-27°C..

Процес переробки оксидів азоту з нітрозного газу здійснюють при температурі 28-50°C, тиску 0,85 МПа. На першій стадії (1-20 тарілки) здійснюють переробку нітрозних газів, додатково розбавлених повітрям, з поданням на їх зрошення розчину азотної кислоти концентрацією ~40%мас, яку одержують змішуванням в колоні другого потоку води, азотної кислоти, яка стікає з верхньої частини колони з концентрацією 5-10%, і кислоти, яку подають з концентрацією 47%мас. Таким чином, процес кислотоутворення зосереджують в діапазоні концентрацій кислоти від 40 до 60%мас з високим ступенем окислювання нітрозного газу. З куба колони виводять 25т/годину 58%-ної азотної кислоти, яку направляють в продувну колону 2, куди подають 3 тис.м3/годину повітря. Продукційну кислоту виводять з куба колони 2. Продувне повітря зверху колони 2 направляють в колону 1.

На другій стадії, тобто у верхній частині колони (22-47 тарілки), здійснюють переробку збіднених оксидами азоту нітрозних газів, які виходять з нижньої частини колони, додатково збагачених та розбавлених другим потоком повітря. Абсорбцію оксидів азоту на цій стадії здійснюють меншою кількістю води (75%), тому що 25% води (другий потік) уже використано на першій стадії. Таким чином, верхня частина колони працює з меншим навантаженням по кислотоутворенню, маючи при цьому достатній окислювальний об'єм в гомогенних умовах міжтарілчаного простору, та підвищену концентрацію кисню, і рідку фазу, ненасичену азотистою кислотою. Концентрація оксидів азоту на виході колони – 0,06% об, ступінь абсорбції або переробки оксидів азоту - 99,5%.

В.О.нач.патентного відділу



Н.Д.Гончарова