

Винахід відноситься до технології одержання неконцентрованої азотної кислоти і може бути використаним також в виробництвах концентрованої азотної кислоти, яїтрит-нітратних солей та калійних добрив.

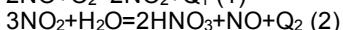
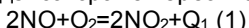
Відомий [1] спосіб одержання азотної кислоти, що містить каталітичне окислення аміаку киснем повітря до оксиду азоту (II) з утворенням нітрозного газу, гомогенне окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) киснем повітря, охолодження нітрозного газу до 160-180°C з досяганням ступеню окислення (в частках одиниці), що дорівнює 0.85-0.88, конденсацію реакційної вологи з нітрозного газу з охолодженням газу до 45-55°C, доокислення оксиду азоту (II) нітрозного газу киснем додаткового повітря з досяганням перед абсорбційною колоною вмісту оксидів азоту (NO<sub>2</sub> та NO) в нітрозному газі, який дорівнює 6,0-6,5%об., та ступеню окислення - 0.75÷0.78, і подальшу абсорбцію оксидів азоту конденсатом водяної пари в колоні абсорбції з утворенням продукційної азотної кислоти, що містить 56-59%мас. HNO<sub>3</sub>.

Процес переробки оксиду азоту (II), отриманого окисленням аміаку киснем повітря, в азотну кислоту являє собою складну сукупність паралельно-послідовних фізико-хімічних перетворень, що є функціями багатьох технологічних параметрів, таких як температура, тиск, концентрація реагентів, час контактування.

Відомий спосіб забезпечує одержання цільового продукту - неконцентрованої азотної кислоти, однак характеризується зниженою концентрацією продукційної азотної кислоти, що дорівнює 56-59%мас.

Зазначені недоліки відомого способу одержання азотної кислоти обумовлені такими причинами:

- зниженням вмістом оксидів азоту (NO та NO<sub>2</sub>) в нітрозному газі на вході в колону абсорбції (6,0-6,5%об.), внаслідок інтенсивного кислотоутворення в процесі виділення реакційної вологи в холодильниках-конденсаторах з переокисленого нітрозного газу, по екзотермічних реакціях:



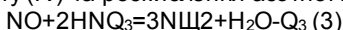
зниженням ступенем окислювання нітрозного газу (0,75-0,78) на вході в абсорбційну колону, внаслідок утворення вторинного оксиду азоту (II) в процесі кислотоутворення за реакцією (2), що йде під час конденсації реакційної вологи;

доокислення нітрозного газу киснем додаткового повітря безпосередньо перед колоною абсорбції не забезпечує потрібний ступінь окислення через малий окислювальний об'єм та підвищену температуру нітрозного газу в кубовій частині абсорбційної колони.

Таким чином, знижений вміст оксидів азоту в нітрозному газі на вході в колону абсорбції, низький ступінь окисленості та підвищена температура нітрозного газу в кубовій частині абсорбційної колони ведуть до зниження концентрації продукційної азотної кислоти, зниження ступеню абсорбції оксидів азоту,

Найбільш близьким до способу, що заявляється, за технічною суттю та досягненням ефектом є спосіб одержання азотної кислоти, який включає каталітичне окислення аміаку киснем повітря з утворенням нітрозного газу, каталітичне окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) киснем повітря, виділення реакційної вологи з нітрозного газу в присутності продукційної азотної кислоти, доокислення оксиду азоту (II) нітрозного газу киснем повітря в присутності продукційної азотної кислоти після закінчення інтенсивного виділення реакційної вологи, подальшу абсорбцію оксидів азоту водою та регенерацію азотної кислоти, яку використовують в рециклі азотної кислоти. При цьому охолоджений до 250°C нітрозний газ направляють в реактор каталітичного окислення оксиду азоту (II), де його пропускають через шар каталізатору, доокислюючи киснем повітря. Окислений за реакцією (1) та охолоджений до 175°C нітрозний газ має ступінь окисленості, що дорівнює 0.88-0.90. Виведення реакційної вологи з нітрозного газу здійснюють в барботажному холодильнику-конденсаторі за рахунок зрошення нітрозного газу продукційною азотною кислотою при температурі 45°C. Ступінь окислення нітрозного газу на виході з холодильника-конденсатора зменшується і дорівнює 0,78-0,80, внаслідок процесу кислотоутворення за реакцією (2).

Доокислення оксиду азоту (II) нітрозного газу здійснюють киснем додаткового повітря та продукційною азотною кислотою в барботажному окислювачі при температурі 60-80°C. При цьому за рахунок протікання рідинного окислення оксиду азоту (II) азотною кислотою йде збагачення нітрозного газу вторинним оксидом азоту (IV) та розкислення азотної кислоти за ендотермічною реакцією (3):



Ступінь окисленості нітрозного газу перед абсорбційною колоною становить 0.93-0.95, при цьому вміст оксидів азоту (NO та NO<sub>2</sub>) в газі становить 7.5-8.0%об.

Підвищений вміст оксидів азоту в нітрозному газі та високий ступінь окисленості газу перед абсорбційною колоною забезпечують одержання продукційної азотної кислоти концентрацією 50-70%мас. HNO<sub>3</sub>.

Досягання цього ефекту забезпечують поданням продукційної кислоти на зрошення барботажного конденсатора в кількості 100-150кг/т HNO<sub>3</sub>, що відповідає 10-15% від загальної кількості продукційної кислоти, а також завдяки доокисленню нітрозного газу киснем додаткового повітря в присутності продукційної кислоти в барботажному окислювачі. Розкислений розчин азотної кислоти, що містить 37-56%мас. HNO<sub>3</sub> та 1,0-1,5% мас. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> спрямовують в абсорбційну колону. Кількість азотної кислоти в рециклі, нижча за 10%, не забезпечує протікання процесу зовсім, а більша за 15% - економічно недоцільна через значні енергетичні витрати на циркуляцію продукційної кислоти по великому контуру.

Зазначений спосіб одержання азотної кислоти в порівнянні з вищеописаним дозволяє підвищити вміст оксидів азоту в нітрозному газі та ступінь окисленості його перед абсорбційною колоною, що призводить до підвищення ступеню абсорбції та концентрації продукційної азотної кислоти.

До недоліків зазначеного технічного рішення треба віднести:

- значні енергетичні витрати на створення циркуляційного контуру продукційної азотної кислоти, який однак забезпечує високий ступінь окисленості нітрозного газу та підвищений вміст оксидів азоту перед абсорбційною колоною,\*

- витрати готового продукту .продукційної кислоти, в циркуляційному контурі;

- недостатнє використання теплової енергії нітрозного газу, частину якої втрачають, відводячи в водообіговий цикл з охолоджуючою водою, що витрачається.

Крім того, потенційної теплової енергії нітрозного газу з температурою 60-80°C недостатньо для

розкислення більше за 100кг/т моногідрату азотної кислоти за ендотермічною реакцією (3) та підвищення вмісту оксидів азоту в нітрозному газі більше 8%об.

В основу винаходу поставлено задачу одержання азотної кислоти шляхом здійснення додаткового рідинного окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) де початку інтенсивного виділення реакційної вологи з нітрозного газу при визначеній температурі за рахунок використання теплової енергії нітрозного газу та здійснення абсорбції оксидів азоту в присутності десорбованої та розкисленої до 10-30%мас. азотної кислоти, щоб забезпечити підвищення економічності способу, завдяки зменшенню матеріальних та енергетичних витрат виробництва за рахунок скорочення кількості одиниць обладнання в технологічній схемі процесу (реактор каталітичного окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV), насоси для циркуляційного контуру продукційної кислоти), економії матеріалів (каталізатор, охолоджуюча вода) та ефективному використанню низькопотенційної теплової енергії нітрозного газу, підвищуючи при цьому вміст оксидів азоту перед абсорбційною колоною та зберігаючи на відомому рівні (або поліпшуючи) концентрацію продукційної азотної кислоти.

Суттєві ознаки способу, що заявляється:

- додаткове окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) здійснюють азотною кислотою з одночасним збагаченням нітрозного газу оксидом азоту (IV) до початку інтенсивного виділення реакційної вологи з нітрозного газу;

- рідинне окислення оксиду азоту (II) азотною кислотою та її одночасне розкислення здійснюють при температурі 90-120°C за рахунок використання теплової енергії нітрозного газу;

- абсорбцію оксидів азоту здійснюють в присутності десорбованої та розкисленої до 0-30%мас. азотної кислоти, що утворюється після додаткового окислення;

- додаткове окислення оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) здійснюють азотною кислотою, що утворюється на стадії конденсації реакційної вологи.

Рідинне окислення оксиду азоту (II) зазначеною азотною кислотою в зазначених вище умовах (температура 90-120°C призводить до різкого прискорення реакції (3). При цьому підвищується вміст оксидів азоту в нітрозному газі перед абсорбційною колоною до 8,5-9,5%об., ступінь окисленості газу становить 0.93-0.95, а вміст азотної кислоти зменшується до 0-30% мас. (вона розкислюється).

Рідинне окислення оксиду азоту (II) азотною кислотою за реакцією (3) здійснюють в попередконденсаторі (він же окислювач), звичайному насадочному апараті, при безпосередньому контактуванні гарячого малоокисленого нітрозного газу та. розчину 40-50%-ної кислоти, що утворюється на стадії конденсації реакційної вологи в холодильнику-кояденсаторі.

Сукупність технологічних прийомів дозволяє отримати неочікуваний ефект - досягти високого ступіня збагачення нітрозного газу оксидом азоту (IV) при температурі, що відповідає точці роси цього газу - 90-120°C. Подальше виділення реакційної вологи з нітрозного газу, що поступає при температурі 90-120°C на охолодження в холодильник-конденсатор, здійснюють в умовах скоростної конденсації вологи та зниженої швидкості кислотоутворення,

Крім зазначеного вище окислення, в попередконденсаторі нітрозний газ збагачується оксидами азоту (NO та NO<sub>2</sub>) завдяки їхній десорбції з 40-50%-ного розчину азотної кислоти від контактування його з гарячим нітрозним газом. Десорбований та розкислений розчин азотної кислоти вміщує 10-30%мас. HNO<sub>2</sub>. його спрямовують в абсорбційну колону.

Спосіб, що заявляється, забезпечує:

- одержання підвищеного вмісту оксидів азоту в нітрозному газі перед абсорбційною колоною (8,5-9,5%, за прототипом - 7,5-8,0 %);

- досягання основних технологічних показників способу на відомому рівні: ступеню окисленості нітрозного газу перед абсорбційною колоною (0,93-0,95) та концентрації азотної кислоти (до 70%мас., за прототипом — 50-70%мас.) та вмісту оксидів азоту в "хвостових" газах" після абсорбційної колони до 0.08% об. за умов одночасного одержання азотної кислоти підвищеної концентрації. При цьому зменшуються матеріальні та енергетичні витрати виробництва за рахунок усунення з технологічної схеми циркуляційного контуру продукційної азотної кислоти та реактора каталітичного окислення оксиду азоту (II) з каталізатором, поліпшується економічність процесу в цілому.

Порівняння технічного рішення, що заявляється з прототипом показує, що запропонований спосіб відрізняється новим порядком технологічних операцій та прийомами, що дозволяють вести процес в іншому апараті та за умов, що відрізняються від умов ведення процесу за відомим способом. Таким чином, спосіб, що заявляється, відповідає критерію "новизна".

Технічне рішення, що заявляється, ілюструє принципова технологічна схема одержання азотної кислоти, вузол якої зображено на фігурі, та приклад, що підтверджує наявність позитивного ефекту. На фігурі схематично зображено вузол підготовки та переробки нітрозного газу в виробництві азотної кислоти в апаратах:

- 1 - попередконденсатор;
- 2 - холодильник - конденсатор;
- 3 - абсорбційна колона;
- 4 - продувочна колона.

Спосіб, що заявляється здійснюють таким чином (див. фіг.): малоокислений нітрозний газ (ГН) з ступенем окисленості 0,65-0,75 та температурою 160-170°C спрямовують в нижню частину попередконденсатора 1, в який зверху самопливом поступає з холодильника - конденсатора 2 розчин Р1, що містить 40-50%мас. азотної кислоти. В попередконденсаторі 1 здійснюють охолодження нітрозного газу до точки роси 90-120°C та відновлення азотної кислоти до оксиду азоту (IV) за рахунок використання теплової енергії нітрозного газу за умов прямого контактування гарячого газу з розчином 40-50% -ної азотної кислоти.

Нітрозний газ (ГН) з попередконденсатора 1 з температурою 90-120°C спрямовують в холодильник - конденсатор 2, де здійснюють його змішування з додатковим повітрям (П) та відданими оксидами азоту з

продувочної колони 4, та остаточне охолодження нітрозного газу (ГН) до 40-50°C з утворенням розчину, що містить 40-50%мас. азотної кислоти. Цей розчин після десорбції та розкислення в попередконденсаторі 1 спрямовують в абсорбційну колону 3. Нітрозний газ (ГН) після холодильника - конденсатора 2, вміщуючий 8,5-9,5%об. оксидів азоту, з температурою 40-50°C та ступенем окислення 0,93-0,95 теж спрямовують в абсорбційну колону 3.

Внаслідок протипливної взаємодії нітрозного газу (ГН) та абсорбенту — конденсату водяної пари (КВП) в присутності розкисленого й десорбованого водного розчину Р2, що містить 10-30% азотної кислоти, в колоні 3 утворюється продукційна азотна кислота концентрацією до 70% мас., при цьому хвостові гази (ГХ) містять до 0,08%об. остатніх оксидів азоту. продукційну азотну кислоту спрямовують в продувочну колону 4, де здійснюють десорбцію розчинених в азотній кислоті оксидів азоту повітрям, і далі - на склад готової продукції.

Запропонований спосіб пояснюється прикладом.

Приклад. Нітрозний газ в кількості 3790м<sup>3</sup>.т, вміщуючий 360м<sup>3</sup>.т (або 9,5%об.) оксидів азоту з ступенем окисленості 0,72 (температура 170°C, тиск - 0,7МПа) подають в нижню частину попередконденсатора 1. В верхню його частину подають 400кг т азотної кислоти (моногідрату) у вигляді водного розчину, що вміщує 48%мас. азотної кислоти. Внаслідок цього при температурі 105°C, що відповідає точці роси для наведених параметрів нітрозного газу та є величиною, що саморегулюється, йде інтенсивне окислення азотною кислотою оксиду азоту (II) до оксиду азоту (IV) із збагаченням нітрозного газу до 46м<sup>3</sup>.т (або 13,5%об.) оксидів азоту, підвищенням ступеню окислення до 0,94 та розкисленням водного розчину азотної кислоти до 25%мас. На подальшій стадії скоростної конденсації реакційної вологи в холодильнику- конденсаторі 2 з введенням додаткового повітря в кількості 600 м3 т йде часткова втрата оксиду азоту (1У) з утворенням розчином, що містить 48%мас. азотної кислоти. Нітрозний газ з холодильника-конденсатора 2 поступає в абсорбційну колону 3 в кількості 3400м<sup>3</sup>.т. Він вміщує 310м<sup>3</sup>.т (або 9,1%об.) оксидів азоту. Розкислений та десорбований водний розчин, що містить 25%мас. азотної кислоти, з попередконденсатора 1 самопливом поступає в куб абсорбційної колони 3. Нітрозний газ взаємодіє з конденсатом водяної пари в абсорбційній колоні 3 з утворенням продукційної азотної кислоти концентрації 70%мас. та вмістом оксидів азоту в "хвостових" газах після абсорбційної колони 0,08%об.

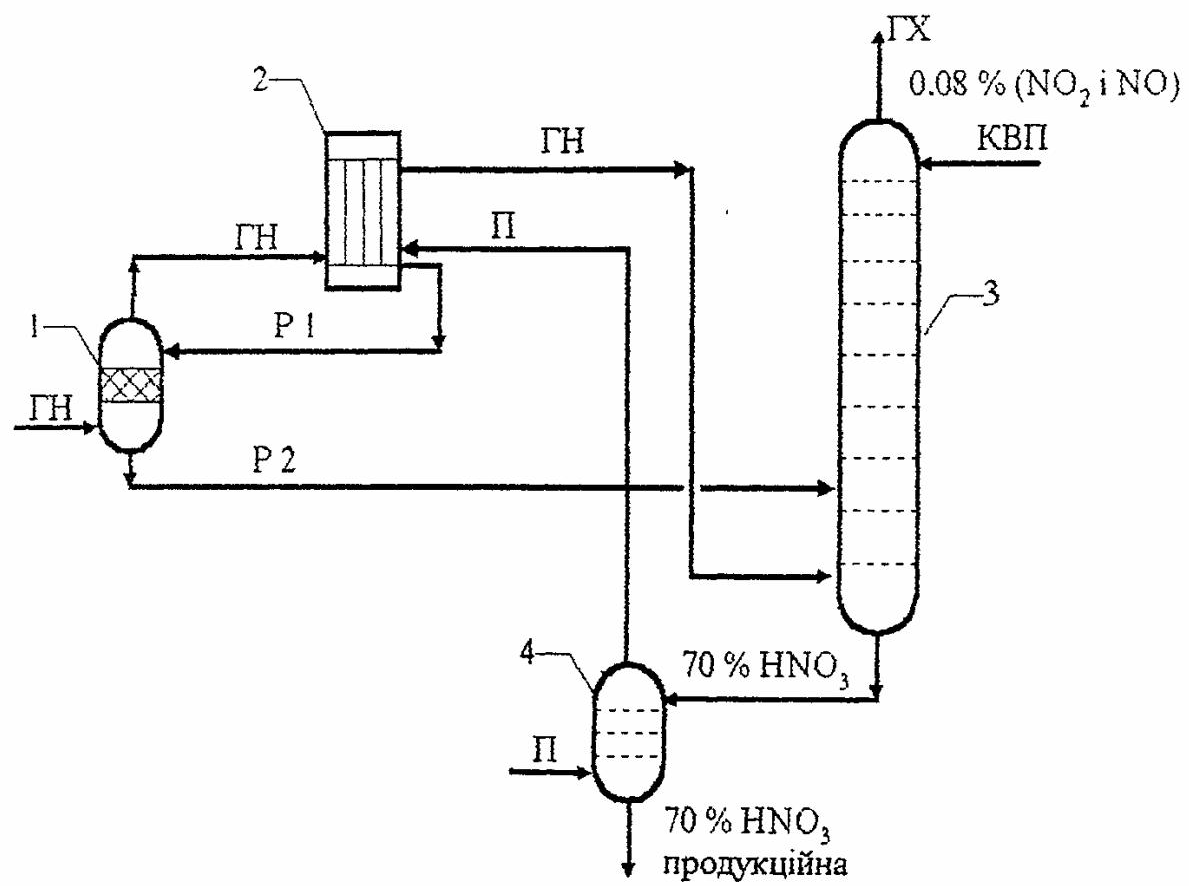
Як видно з прикладу, запропонований спосіб одержання азотної кислоти забезпечує підвищення вмісту оксидів азоту в нітрозному газі перед абсорбційною колоною та збереження на відомому рівні таких технологічних показників, як ступінь окислення нітрозного газу перед абсорбційною колоною, концентрації продукційної азотної кислоти та одночасно з цим вмісту оксидів азоту в "хвостових" газах після абсорбційної колони.

Запропонований спосіб застосовано в умовах дослідно-промислових випробувань на агрегаті виробництва азотної кислоти УКЛ-7. Очікуваний річний економічний ефект від впровадження запропонованого способу на одному агрегаті УКЛ становить 50тис. доларів США.

Джерела інформації.

1. Бонне М., Заячко НД. Дараваев М.М. и др. .Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности. М. Химия, 1985, с.94-104,136

2. Авт. свід. СРСР №1685866, МПК С 01В 21/40,1991 (прототип).



Фіг.