



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

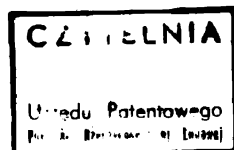
Zgłoszono: 02.03.78 (P. 205075)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1984

Int. Cl.⁸ C01B 21/40



Twórcy wynalazku: Werner Kuszka, Zygmunt Rost, Józef Hensel,
Józef Pieprzyca, Jan Cichowski, Lech Wyrwa,
Janusz Terlecki

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera,
Chorzów (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu azotowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu azotowego, korzystnie pod zwiększonym ciśnieniem 2—10 at, zwłaszcza 6 at.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu azotowego, obejmujący stadium katalitycznego utleniania amoniaku nadmiarem powietrza, ewentualnie wzbogaconego w tlen, w temperaturze 680—980°C w wyniku którego otrzymuje się gaz nitrozowy, zawierający duże ilości tlenu azotu, który poddaje się wielostopniowemu chłodzeniu przeponowemu, oraz stadium dotleniania i chemisorpcji ochłodzonego gazu nitrozowego, w którym zachodzi wielostopniowa reakcja utleniania tlenu azotu do dwutlenku azotu i wielostopniowo reakcja dwutlenku azotu z wodą w wyniku czego otrzymuje się wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu około 68% wagowych oraz gaz nitrozowy o obniżonej zawartości tlenu azotu.

Wadą znanego sposobu jest znaczna zależność przebiegu procesów technologicznych od obciążenia instalacji. Zmiana obciążenia w warunkach przemysłowych może wystąpić samorzutnie w wyniku różnego rodzaju zakłóceń, jak również wprowadzona może być celowo ze względów techniczno-eksploatacyjnych. Odstąpienie od nominalnych warunków obciążenia instalacji, np. przez zmianę ilości mieszaniny amoniaku z powietrzem i/lub zmianę stosunku amoniaku do powietrza, dopuszczalne jest w praktyce jedynie w określonych granicach.

Zmiany obciążenia w stosunku do nominalnego, wywołują między innymi takie niekorzystne skutki jak zmniejszenie zawartości tlenu azotu w otrzymywanym gazie nitrozowym, prowadzące do wytwarzania kwasu azotowego

2

o niższym stężeniu oraz przyspieszenie reakcji ubocznych, wiążące się ze wzrostem jednostkowego zużycia surowców i energii na tonę produktu.

5 Dokładne ustalenie przyczyn negatywnego wpływu zmian obciążenia na efektywność pracy instalacji jest utrudnione złożonym charakterem procesu utleniania NH_3 do NO w warunkach przemysłowych. Prawdopodobnie zwiększenie obciążenia powoduje niepełne przereagowanie substratów ze względu na krótki czas kontaktu, zaś lokalne przegrzanie katalizatora jest przyczyną częściowego rozkładu NO i przyspieszenia reakcji ubocznych.

10 Natomiast zmniejszenie obciążenia wydłuża czas pobytu reagentów i produktów w strefie wysokich temperatur. Dłuższy ich kontakt z katalizatorem właściwym (najczęściej pakiet siatek ze stopu Pt), z katalizatorem uniesionym, obecnym w śladowych ilościach w gorącym gazie nitrozowym oraz z katalizatorem wtórnym, będącym składnikiem warstwy nalotowej dużych powierzchni instalacji, w strefie wysokotemperaturowej, których istotnym fragmentem jest pierwszy stopień przeponowego chłodzenia gorących gazów nitrozowych, może być przyczyną zmniejszenia zawartości NO w otrzymywanym gazie w wyniku jego częściowego katalitycznego rozkładu lub innych reakcji ubocznych. Ponieważ w praktyce przemysłowej nie jest możliwe całkowite oczyszczenie substratów od śladowych ilości zanieczyszczeń różnego pochodzenia, np. z procesu wytwarzania NH_3 , mgły olejowej ze sprężarek, produktów korozji i erozji stosowanej aparatury itp., część reakcji ubocznych może być wywoływana innymi przyczynami.

25 30 Ponieważ w procesach przemysłowych na pierwszym

stopniu przeponowego chłodzenia gorących gazów nitrozowych, gazy te chłodzi się za pomocą kotła utylizatora pracującego przy stałym ciśnieniu roboczym, lub za pomocą odlotowego gazu nitrozowego o obniżonej zawartości tlenu azotu, zmiana natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem na katalizator, wywołuje w przybliżeniu proporcjonalne zmiany intensywności wymiany ciepła na tym stopniu chłodzenia.

Zgodnie z wynalazkiem, w stadium katalitycznego utleniania amoniaku, przy zamierzonych lub przypadkowych zmianach obciążenia katalizatora polegających na wzroście lub spadku natężenia przepływu kontaktowanej z nim mieszaniny powietrza z amoniakiem, dokonuje się w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnych zmian intensywności wymiany ciepła na pierwszym stopniu przeponowego chłodzenia gorących gazów nitrozowych. W tym celu w procesach, w których stosowany jest na tym stopniu wymiany ciepła kocioł utylizator, przeprowadza się zmianę ciśnienia roboczego, a tym samym intensywności odparowywania w tym kotle w zależności od natężenia przepływu powietrza z amoniakiem. W procesach, w których stosowana jest na tym stopniu chłodzenia przeponowa wymiana ciepła z odlotowym gazem nitrozowym, do gazu tego przed wymiennikiem ciepła dodaje się powietrza, jako czynnika chłodzącego w ilości zależnej od natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem.

W instalacjach do wytwarzania kwasu azotowego pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie 2–10 at, zwłaszcza 6 at, dla kompensacji szerokiego zakresu zmian obciążenia katalizatora można utrzymywać stosunek ilości powietrza mieszanego z amoniakiem do ilości powietrza podawanego jako uzupełniający czynnik chłodniczy z gazem odlotowym w granicach od 5:1 do 1:5, zwłaszcza około 1:1. Mieszanie gazu odlotowego z powietrzem korzystnie jest przeprowadzać z wykorzystaniem znanej zasady działania pompy strumieniowej, stosując powietrze o ciśnieniu, co najmniej o 1 at wyższym od ciśnienia gazu. Dla zwiększenia zarówno masy jak i pojemności cieplnej uzyskanej w wyniku tej mieszaniny, należy ją, przed wykorzystaniem do chłodzenia, nasycić parą wodną, np. przez zraszanie wodą o temperaturze powyżej 80°C. Uzyskana drogą przeponowej wymiany energia cieplna, pochodząca z gorących gazów nitrozowych może być następnie w znany sposób zamieniona na energię mechaniczną, przez skierowanie ogrzanej mieszaniny gazu odpadowego z powietrzem, np. na turbinę ekspansyjną.

Wynalazek umożliwia uzyskanie gazu nitrozowego o zwiększonej zawartości tlenu azotu, a tym samym produkcję bardziej stężonego kwasu azotowego, zmniejszenie jednostkowego zużycia NH_3 i energii na tonę produktu oraz efektywne prowadzenie procesu przy dużych zmianach obciążenia, nawet przy obciążeniu poniżej 50% wartości nominalnej. Wynalazek wyjaśniono bliżej w przykładach wykonania.

Przykład I. W instalacji do produkcji rozcieńczonego kwasu azotowego pod ciśnieniem atmosferycznym, powietrze wymagane do procesu poddaje się wstępnie dokładnemu oczyszczeniu od zanieczyszczeń mechanicznych i chemicznych, za pomocą płuczki pianowej i filtru z węglem aktywnym. Amoniak pobierany ze zbiorników magazynowych, również oczyszcza się z zanieczyszczeń mechanicznych i oleju, za pomocą filtru zawierającego warstwę koksu i warstwę węgla aktywnego. Amoniak miesza się następnie z powietrzem w warunkach zapewniających otrzymanie suchej mieszaniny gazowej zawierającej oprócz powietrza, amoniak w ilości około 11% objętości-

wych. Mieszaninę tę poddaje się dokładnej homogenizacji, po czym wprowadza ją do reaktora zawierającego gorący katalizator, złożony z pakietu drobnotkanych siatek platynowo-palladowych i warstwy granulowanego katalizatora żelazowo-chromowego, w kształcie tabletek o średnicy 8 mm i wysokości 6 mm, otrzymując gaz poreakcyjny w postaci gazu nitrozowego, zawierającego około 11,5% objętościowych tlenu azotu. Gaz nitrozowy, którego początkowa temperatura wynosi 790°C, schładza się przeponowo w kotle utylizatorze do temperatury 250°C, otrzymując produkt uboczny w postaci pary wodnej o ciśnieniu około 4,5 at. Następnie gaz nitrozowy schładza się przeponowo w ociekowym wymienniku ciepła do temperatury około 30°C.

W wyniku dotlenienia części zawartego w gazie tlenu azotu do dwutlenku azotu i jego chemisorpcji w częściowo skondensowanej parze wodnej w wymienniku ociekowym tworzy się rozcieńczony kwas azotowy, który pompuje się do obiegu zraszania właściwego stadium dotleniającego-chemisorpcyjnego, przeprowadzanego w układzie siedmiu wież absorpcji kwaśnej, w wieży dotleniającej i w układzie dwóch wież absorpcji alkalicznej. Ochłodzony gaz nitrozowy przechodzi kolejno przez powyższe wieże, z których każda za wyjątkiem wieży dotleniającej, zaopatrzona jest w zespół półek sitowych oraz w własny obieg zraszania z przeponowym chłodzeniem cieczy.

W układzie absorpcji kwaśnej, ciecz przepływa przelewami między poszczególnymi obiegami zraszania kolejno z wieży ostatniej do pierwszej w przeciwnym kierunku do gazu nitrozowego w którym zawartość tlenków azotu stopniowo się zmniejsza. W wyniku czego u dołu pierwszej wieży układu absorpcji kwaśnej otrzymuje się produkt w postaci wodnego roztworu kwasu azotowego o stężeniu 46% wagowych. Zasadniczą część wody potrzebnej w procesie chemisorpcji wprowadza się jako dodatek do cieczy zraszającej wpływającej góra co kolumny ostatniej, zaś gaz odlotowy z tej kolumny przechodzi do wieży dotleniającej, gdzie w temperaturze około 40°C zachodzi utlenianie większości pozostałego tlenu azotu do dwutlenku azotu w wyniku czego wykrapla się jeszcze, nieco rozcieńczonego kwasu azotowego, który grawitacyjnie przepływa przelewem do obiegu zraszania ostatniej wieży absorpcji kwaśnej. Z wieży dotleniającej gaz nitrozowy przechodzi do dwóch szeregowo połączonych wież absorpcji alkalicznej, gdzie poddaje się zraszaniu roztworem wodnym, zawierającym węglan sodu, otrzymując gaz odpadowy o niskiej zawartości tlenu azotu i roztwór azotanu i azotynu sodowego, który przerabia się następnie na krystaliczną saletrę sodową w innej instalacji. Zgodnie z wynalazkiem na przewodzie doprowadzającym mieszaninę amoniaku z powietrzem do reaktora zabudowuje się zwężkę pomiarową, zaś na przewodzie odprowadzającym parę z kotła utylizatora zawór regulacyjny o charakterystyce stałoprocentowej. Zwężkę łączy się z zaworem regulacyjnym za pośrednictwem pneumatycznego przetwornika różnicy ciśnień o zakresie pomiarowym odpowiadającym odchyłkom natężenia przepływu od normalnego w granicach $\pm 25\%$ oraz pneumatycznego regulatora o działaniu proporcjonalno-całkująco-różniczkującym.

Zakres proporcjonalności regulatora oraz wartość zadana nastawia się w ten sposób by zakres regulacji odpowiadał wartości ciśnienia w kotle w granicach 4 at ± 1 at, zaś kierunek działania taki, aby ciśnienie w kotle utylizatora, stanowiącym pierwszy stopień przeponowego chłodzenia gorących gazów nitrozowych, zmieniało się wprost propor-

cyjonalnie do natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem. W powyższym układzie temperatura w kotle będzie się zmieniała, mianowicie przy dużym natężeniu przepływu powietrza z amoniakiem będzie wysoka, a tym samym chłodzenie gorących gazów nitrozowych na pierwszym stopniu przeponowej wymiany ciepła będzie mniej intensywne. Przy zmniejszeniu się natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem, nastąpi obniżenie ciśnienia w kotle, co wywoła zwiększone odparowanie wody, wzrost turbulencji, przy równoczesnym obniżeniu temperatury, czyli bardziej intensywne chłodzenie gorących produktów reakcji utleniania amoniaku.

W wyniku tak prowadzonego procesu wytwarzania kwasu azotowego uzyskuje się wysoki stopień przemiany amoniaku w tlenek azotu wynoszący około 97,5% oraz zawartość sumy tlenków azotu w odpadowym gazie z instalacji poniżej 0,05% objętościowych, nawet przy waha- niach obciążenia w granicach $\pm 15\%$.

Przykład II. W instalacji do wytwarzania kwasu azotowego pod zwiększonym ciśnieniem, powietrze oczysz- czone poddaje się sprężaniu w ilości około 14 000 m³ na godzinę za pomocą wielostopniowej odśrodkowej turbo- sprężarki, uzyskując powietrze o ciśnieniu 6 at i tempera- turze 140°C. Powietrze opuszczające turbosprężarkę dzieli się na dwa strumienie, z których większy o natężeniu około 12 000 m³ na godzinę miesza się w nadmiarze stechiom- etrycznym z amoniakiem, przy czym część zawartego w tym strumieniu ciepła wykorzystuje się do przeponowego odparowania ciekłego, uprzednio oczyszczonego amoniaku oraz do osuszania przez przegrzewanie tak uzyskanego strumienia par amoniaku. Powietrze przed wymieszaniem z amoniakiem poddaje się następnie filtrowaniu, celem usunięcia ewentualnie wykroplonej wilgoci, oraz przepo- nowemu ogrzaniu do temperatury 130°C gorącymi gazami nitrozowymi. Mieszanie powietrza z amoniakiem przepro- wadza się w specjalnym urządzeniu zapewniającym uzy- skanie jednorodnej mieszaniny gazowej, w której zawartość amoniaku utrzymuje się w granicach 10,0–10,8% obję- tościowych.

Utlennianie amoniaku przeprowadza się na ogrzonym do temperatury około 870°C katalizatorze w postaci pakietu 25 siatek wykonanych ze stopu Pt Rh-10. Temperaturę reguluje się przez odpowiednią korektę zawartości amoniaku w mieszaninie z powietrzem. Gorące gazy nitrozowe za katalizatorem kieruje się na pierwszy stopień przeponowego chłodzenia, za pomocą odpadowego gazu nitrozowego, następnie gazy filtrowane są przez watę szklaną celem odzysku części porwanych cząstek katalizatora, po czym przechodzą one na drugi stopień przeponowego chłodzenia, w wyniku którego następuje wyżej opisane ogrzanie po- wietrza do temperatury 130°C, przed jego mieszaniami z amoniakiem. Gazy nitrozowe są chłodzone dalej wodą w kondensatorze wstępnym, w postaci płaszczowo-rurko- wego wymiennika ciepła, oraz w kondensatorze ociekowym, za którym osiągają one temperaturę około 40°C, po czym przechodzą do poziomu reaktora rurowego w którym zachodzi głównie proces utleniania tlenku azotu do dwu- tlenku azotu. Z reaktora rurowego gaz nitrozowy wprowa- dzany jest na trzecią półkę od dołu, pionowej kolumny dotleniająco-chemisorpcyjnej, wyposażonej w 30 dzwono- wych półek z przelewami. Wykroplona w obu kondensa- torach i w reaktorze rurowym niewielka ilość rozcieńczo- nego kwasu azotowego wprowadzana jest na piątą półkę od góry, powyżej kolumny, zasilanej z góry wodą zde- mineralizowaną.

Na półkach kolumny oraz w przestrzeni międzypółkowej kontynuowany jest wielostopniowy proces utleniania tlenku azotu do dwutlenku azotu oraz odbywa się zasadnicza część chemisorpcyjnej reakcji dwutlenku azotu z wodą w wyniku czego u dołu kolumny otrzymuje się roztwór o zawartości 55% wagowych kwasu azotowego, który przed opuszczeniem kolumny poddaje się na jej dolnych półkach przedmuchiwaniu, drugim strumieniem powietrza opuszczającego turbosprężarkę, które w ilości około 2 000 m³ wprowadza się pod najniższą półkę kolumny dotleniająco- chemisorpcyjnej. Odbierany u góry kolumny gaz nitro- zowy o niewielkiej zawartości tlenków i temperaturze około 40°C, poddaje się następnie zraszaniu wodą zde- mineralizowaną o temperaturze około 100°C.

W wyniku powyższego uzyskuje się wzrost masy i pojem- ności cieplnej odpadowego gazu nitrozowego i wzrost jego temperatury do 90°C oraz rozcieńczony roztwór kwasu azotowego, który wykorzystuje się jako woda za- silająca kolumnę dotleniająco-chemisorpcyjną. Odpadowy gaz nitrozowy po oddzieleniu kropel porwanej z nim wody wprowadza się jako czynnik chłodniczy pierwszego stopnia przeponowego chłodzenia gorących produktów utleniania amoniaku, w następstwie którego gaz ten ogrzewa się do temperatury 420°C. Ogrzany odpadowy gaz nitro- zowy o ciśnieniu 4,1 at wykorzystuje się następnie w gazo- wej turbinie ekspansyjnej turbosprężarki, co umożliwia znaczne obciążenie silnika elektrycznego napędzającego zespół sprężania powietrza. Zużyty gaz odpadowy odpro- wadzany do komina zawiera jeszcze około 0,2% objętościo- wych sumy tlenków azotu. W przypadku konieczności zmniejszenia obciążenia instalacji do wartości równej 50% obciążenia nominalnego, co ze względu na koniecz- ność zachowania zbliżonych ciśnień w instalacji, wymaga zwiększonego dławienia w pobliżu wylotu z instalacji, obserwuje się znaczne pogorszenie wskaźników zużycia energii na kilogram wytworzonego amoniaku. Występuje ono szczególnie niekorzystnie w przypadku układów sprę- żania powietrza nie wyposażonych w regulację wydajności. Wynika to zwłaszcza ze znacznego zmniejszenia energii kinetycznej odpadowego gazu nitrozowego przy niezmi- nionym zużyciu energii wymaganej do sprężania powietrza. Dodatkową niedogodnością na tym odcinku jest wzrost intensywności drgań akustycznych szkodliwych zarów- no dla otoczenia jak i dla samej instalacji. Ponadto w wyniku zmniejszenia szybkości przepływu gorącego gazu nitrozo- wego za katalizatorem i na pierwszym stopniu jego prze- ponowego chłodzenia, przy równoczesnym zmniejszeniu natężenia przepływu czynnika chłodzącego, którym na tym stopniu jest odpadowy gaz nitrozowy, obserwuje się zwiększony rozkład tlenku azotu spowodowany zbyt długim jego przetrzymywaniem w wysokich tempera- turach.

Zgodnie z wynalazkiem w warunkach zmniejszonego obciążenia instalacji do wartości 50% otrzymane na wylocie turbosprężarki powietrza o ciśnieniu 6 at i temperaturze 140°C, dzieli się na trzy strumienie, z których pierwszy o natężeniu 6 500 m³, odpowiadający ponadstechiome- trycznej ilości tlenu wykorzystuje się w stadium katali- tycznego utleniania amoniaku do tlenku azotu, a następnie do wielostopniowego utleniania tlenku azotu do dwu- tlenku azotu w półkowej kolumnie dotleniająco-chemisorp- cyjnej, w której zachodzi również powstawanie zasadniczych ilości kwasu azotowego w wyniku reakcji dwutlenku azotu z wodą, przy czym drugi strumień gorącego, sprężonego powietrza wykorzystuje się w ilości 1000 m³ na godzinę

w dolnej części powyższej kolumny do przedmuchiwania otrzymanego, surowego roztworu kwasu azotowego w celu usunięcia z niego rozpuszczonych, nieschemisorbowanych tlenków azotu, zaś gaz odlotowy z tej kolumny o temperaturze 40°C i niewielkiej zawartości tlenków azotu miesza się z trzecim strumieniem powietrza z turbosprężarki o ciśnieniu 6 at, temperaturze 140°C i natężeniu przepływu około 6000 m³ na godzinę. Strugę sprężonego gorącego powietrza wprowadza się w zgodnym kierunku ruchu, współosiowo do wnętrza strugi odlotowego gazu nitrozowego z kolumny, u której szczytu panuje ciśnienie 4,6 at. W celu zmniejszenia związanych z tym oporów przepływu powietrze wprowadza się do gazu w miejscu kolankowego wygięcia rurociągu gazu o 90°. Równocześnie nastawia się organ dławiący u wylotu z instalacji na położenie odpowiadające nominalnemu obciążeniu. Otrzymaną mieszaninę gazową zrasza się wodą zdemineralizowaną o temperaturze około 100°C, otrzymując rozcieńczony roztwór kwasu azotowego, który wykorzystuje się zgodnie ze znanymi rozwiązaniami do zasilania kolumny dotleniająco-chemisorpcyjnej. Zwiększoną ilość bardziej sprężonego gazu odlotowego wykorzystuje się jako intensywniejszy środek do przeponowego chłodzenia gorących produktów utleniania amoniaku oraz do zamiany odzyskanej tą drogą zwiększonej ilości energii cieplnej na energię mechaniczną w ekspansyjnej części turbosprężarki.

W wyniku tak prowadzonego procesu utleniania amoniaku i dotleniania oraz chemisorpcji gazu nitrozowego, otrzymuje się odpadowy gaz nitrozowy o zmniejszonej sumarycznej zawartości tlenków azotu z 0,2% do 0,03% objętościowych, oraz produkt zawierający ponad 62% wagowych kwasu azotowego, przy zmniejszeniu jednostkowego zuży-

cia amoniaku na kilogram wyprodukowanego kwasu azotowego o 2%.

Zastrzeżenia patentowe

- 5 1. Sposób wytwarzania kwasu azotowego, korzystnie pod zwiększonym ciśnieniem 2—10 at, zwłaszcza 6 at, obejmujący stadium katalitycznego utleniania amoniaku nadmiarem powietrza, ewentualnie wzbogaconego w tlen, w temperaturze 680—980°C, zwłaszcza 850°C, w wyniku
 - 10 którego otrzymuje się gaz nitrozowy zawierający duże ilości tlenku azotu, który poddaje się wielostopniowemu chłodzeniu przeponowemu, oraz stadium dotleniania i chemisorpcji ochłodzonego gazu nitrozowego, w którym zachodzi wielostopniowo reakcja utleniania tlenku azotu
 - 15 do dwutlenku azotu i wielostopniowo reakcja dwutlenku azotu z wodą, w wyniku czego otrzymuje się wodny roztwór kwasu azotowego o stężeniu do około 68% wagowych oraz gaz nitrozowy o obniżonej zawartości tlenku azotu,
 - 20 znamienny tym, że przy zmianach natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem doprowadzonej na katalizator, na którym następuje utlenianie amoniaku, dokonuje się w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnych zmian intensywności wymiany ciepła na pierwszym stopniu przeponowego chłodzenia gorących gazów nitrozowych.
 - 25 2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zmianę intensywności wymiany ciepła osiąga się przez zmianę ciśnienia roboczego w kotle utylizatorze w zależności od natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem.
 - 30 3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zmianę intensywności wymiany ciepła osiąga się przez dodatek do odlotowego gazu nitrozowego powietrza w ilości zależnej od natężenia przepływu mieszaniny powietrza z amoniakiem.