



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.07.1973 (P. 164032)

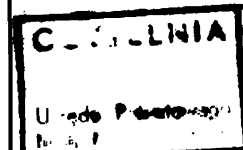
Pierwszeństwo: 25.07.1972 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.1974

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1977

MKP C01b 21/26

Int. Cl.² C01B 21/26



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Friedrich Uhde GmbH, Dortmund
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania tlenku azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku azotu o wysokiej czystości ze strumienia gazu zawierającego tlenki azotu, zwłaszcza z utlenienia amoniaku, przy czym otrzymane kondensaty kwasowe przerabia się na kwas azotowy o średnim stężeniu i na kondensat wodny.

Tlenek azotu o wysokiej czystości zawiera powyżej 90% NO i ślady NO₂. Kwas azotowy o średnim stężeniu stanowi kwas o stężeniu około 50—65% wagowych. Otrzymany kondensat wodny może zawierać kwas w ilości maksimum 0,5% wagowych.

W procesie produkcji tlenku azotu wymaga się, aby substancja wyjściowa, w danym przypadku amoniak, którą poddaje się reakcji z tlenem na katalizatorze w obecności pary wodnej jako gazu obojętnego, w jak najwyższym stopniu uległa przemianie na produkt końcowy, poza tym, aby uzyskać wysokie stężenie ostatecznego produktu końcowego albo produktów końcowych i aby ściśle przekazywane do otoczenia w ogóle nie zawierały albo tylko minimalne ilości szkodliwych substancji.

Wytwarzanie tlenku azotu o wysokiej czystości przeprowadza się w ten sposób, że jako środek utleniający do katalizycznego utleniania amoniaku stosuje się możliwie czysty tlen, a w celu kontrolowania temperatury oraz uniknięcia niebezpieczeństwa eksplozji mieszaninę amoniaku i tlenu dodaje się do pary. Para ta ulega potem kondensacji razem z wodą z utleniania. Nie można uzyskać do-

2

brych wydajności, jeżeli do amoniaku doda się dokładnie stechiometryczną ilość tlenu potrzebną do wytworzenia tlenku azotu. Tlen musi występować w pewnym nadmiarze, ale na skutek tego powstają także tlenki azotu wyżej wartościowe niż NO, które później należy z gazu usunąć. Tlenki te, aby straty amoniaku były możliwie nieznaczne, najkorzystniej jest przeprowadzić w kwas azotowy, to znaczy w najwyższej wartościowej postaci utlenienia azotu i następnie oddzielić je.

Kwasu azotowego, pary i wody pochodzącej z utleniania nie otrzymuje się oddzielnie, tylko jako mieszaninę dającą się z trudem zużytkować technicznie. Dlatego pożądane jest z jednej strony otrzymanie kwasu azotowego możliwie o stężeniu nadającym się do handlu, a z drugiej strony odprowadzanie możliwie czystej, mało obciążającej otoczenie, wody.

Znany jest z opisu patentowego RFN DAS 1 224 715 sposób wytwarzania wysokoprocenowego tlenku azotu. Według opisu tego oprócz wysokoprocenowego tlenku azotu otrzymuje się jeszcze kwas azotowy o stężeniu poniżej 1% wagowych i kwas o stężeniu powyżej 15% wagowych, zwłaszcza 18—21% wagowych. Znaczną część odczuwalnego ciepła gazu i całość ciepła kondensacji odprowadza się do wody chłodzącej. Otrzymany jako produkt uboczny kondensat kwasowy o nieznacznym stężeniu wymaga dalszej przeróbki przy zastosowaniu

energii obcej albo musi istnieć zakład przetwórczy wykorzystujący dużą część wody. Energię obcą nie zawsze ma się do dyspozycji albo otrzymanie jej przedstawia koszt z punktu widzenia ekonomicznego. Przy sprzężeniu z nakładem przetwórczym występuje dodatkowo zapotrzebowanie energii, a w przypadku przerwania produkcji konieczne jest także przerwanie produkcji tlenu azotu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę złożoną z tlenków azotu i pary rozdziela się w ten sposób, że uzyskuje się produkty handlowe, a mianowicie wysokoprocentowy tlenek azotu i kwas azotowy o średnim stężeniu, a otrzymany kondensat o bardzo niskim stężeniu kwasu azotowego można odprowadzić jako nieszkodliwy.

Stwierdzono, że zadanie to rozwiązuje się w ten sposób, że zgodnie z wynalazkiem gorącą, o temperaturze 150–200°C, mieszaninę tlenków azotu i pary chłodzi się w pośrednim wymienniku ciepła do temperatury 50–80°C, zwłaszcza do temperatury 60–70°C, za pomocą kwasu azotowego o średnim stężeniu, strumień gazu kieruje się następnie do pośredniego wymiennika ciepła z medium chłodzącym, po czym przemywa się go kondensatem z destylacji kwasu azotowego, uzyskując czysty tlenek azotu, a połączone kondensaty kwasowe z pierwszego i drugiego stopnia chłodzenia oraz kondensat z przemycia odgazowuje się i uzyskany gaz zawraca się do cyklu produkcyjnego przed przemywaniem gazu; odciek z odgazowania destyluje się, aż uzyska się kwas azotowy o stężeniu 50–65% wagowych, a składniki gazowe, które nie uległy kondensacji, odciąga się z kondensatora destylacji kwasu azotowego i wprowadza się je do gorącego strumienia gazu przed pierwszym stadium procesu.

Korzyści sposobu według wynalazku polegają na tym, że tlenki azotu strumienia gazu po wykorzystaniu znacznej części ciepła utleniania przeprowadza się w prosty sposób w wysokoprocentowy tlenek azotu i w kwas azotowy o średnim, stosowanym w handlu, stężeniu. Niespodziewanie sposób ten nie wymaga specjalnych nakładów aparaturowych i energetycznych, a część amoniaku nie utlenioną do tlenu azotu przekształca się w znajdujący odbiorców produkt uboczny bez konieczności istnienia dodatkowego zakładu produkcyjnego.

W przypadku, gdy w procesie na podstawie technicznego bilansu kondensat musi być odciągany, zawiera on mniej niż 0,5% wagowych kwasu. Kondensat ten można po odpowiedniej neutralizacji zarówno wykorzystać jako wodę zasilającą kocioł parowy, jak też odprowadzać jako ścieki. Para napędowa doprowadzana do ejektora (smoczka) parowego w celu wytworzenia podciśnienia przy destylacji wpływa na to, że bilans cieplny jest dodatni.

Schemat procesu technologicznego objaśnia przykładowo bliżej wynalazek. Gazy z utleniania, to znaczy mieszanina składająca się zasadniczo z tlenków azotu i pary, zwłaszcza z utlenienia amoniaku, o temperaturze około 150–200°C wchodzi przewodem 1 do chłodnicy gazu 2, zaraz po oddaniu w nieprzedstawionym kotle na ciepło odpadowe części swego ciepła utleniania do wytworzenia pary.

W chłodnicy gazy z utleniania oddają drogą pośredniej wymiany znaczną część jeszcze odczuwalnego, będącego do dyspozycji swego ciepła i ciepła kondensacji do ogrzania kwasu azotowego o średnim stężeniu. Chłodzenie w chłodnicy przeprowadza się korzystnie w ten sposób, że kondensat można odciągać dwustopniowo. Uzyskuje się na przykład pierwszy strumień kwasu azotowego o stężeniu poniżej 0,5% wagowych, a drugi strumień zawiera około 10% wagowych kwasu. Gazy ochłodzone do temperatury około 50–80°C po opuszczeniu chłodnicy przepływają do końcowej chłodnicy 3 i zostają tu ochłodzone na przykład za pomocą wody chłodzącej do temperatury o kilka stopni wyższej od temperatury wody chłodzącej, na przykład do 25–30°C. W końcowej chłodnicy skrapla się dalsza część pary zawartej w gazie i otrzymuje się kondensat zawierający około 5% wagowych kwasu azotowego.

Gaz NO uwolniony już w wysokim stopniu od wyżej utlenionych tlenków azotu spręża się w sprężarce z pierścieniem wodnym 4 do około 1,5 atm i oczyszcza się go w płuczce wieżowej 5 przy użyciu kondensatu aż do śladów NO₂. Otrzymany w ten sposób gaz NO odbiera się przewodem 6 jako produkt końcowy.

Połączone kondensaty z chłodnicy 2, z chłodnicy końcowej 3 i z kolumny wodnej 5 kieruje się przewodem 7 do odgazowywacza 8, gdzie odgazowuje się rozpuszczone w nich tlenki azotu. Zależnie od wydajności kondensatu w chłodnicy 2 można także odciągnąć przewodem 9 kondensat zawierający mniej niż 0,5% wagowych kwasu i odprowadzić go jako ścieki. Uwolnione w odgazowywaczu 8 składniki gazowe prowadzi się przewodem 10 do przewodu łączącego końcową chłodnicę gazu 3 i sprężarkę z pierścieniem wodnym 4. Odgazowany w odgazowywaczu kondensat zbiorczy kieruje się przewodem 11 do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 12. Za pomocą ciepła uzyskiwanego w chłodnicy oddestylowuje się część kondensatu kwasowego w ten sposób, że z fazy błotnej kolumny destylacyjnej odciąga się przewodem 13 kwas azotowy o stężeniu około 50–65% wagowych. Przewód 14 pokazuje schematycznie techniczne ciepłone sprzężenie chłodnicy gazu 2 i kolumny destylacyjnej 12. W chłodzonym wodą kondensatorze 15 otrzymuje się praktycznie czysty kondensat zawierający mniej niż 0,3% wagowe kwasu azotowego oraz gaz obojętny składający się z tlenków azotu i azotu. Otrzymany tu kondensat prowadzi się przewodem 16 do płuczki wieżowej 5 albo odprowadza się jako ścieki. Ejektor parowy 17 odciąga z kondensatora 15 gazy obojętne, utrzymuje zatem w kolumnie destylacyjnej obniżone ciśnienie wymagane do destylacji w temperaturach około 60–70°C oraz kieruje gazy obojętne przewodem 18 do przewodu 1.

W przypadku, gdy w produkcji gazowym udział NO₂ powinien być szczególnie mały, korzystnie dzieli się płuczkę wieżową 5 i zaopatruje ją w oddzielny obieg środka płuczącego.

Przykład. Do katalitycznego utleniania stosuje się mieszaninę 190 kg/godz. amoniaku, 1690 kg/godz. tlenu i pary wodnej. Gazy ochłodzone w kotle na

ciepło odpadowe do temperatury 190°C chłodzi się w wymienniaczu ciepła do temperatury 75°C. Otrzymuje się przy tym 1430 kg/godz. około 1% kwasu azotowego. Za pomocą odprowadzonego ciepła i ciepła kondensacji ogrzewa się aparat do destylacji kwasu azotowego. W dalszej chłodnicy gazu oziębia się gaz zawierający tlenek azotu do temperatury 30°C, przy czym otrzymuje się 160 kg/godz. około 15% kwasu azotowego. Wreszcie spręża się gaz do około 1,9 atm i w płuczce wieżowej wymywa resztę dwutlenku azotu przy użyciu 400 kg/godz. skroplonych oparów aż do około 2,5 g/NO₂/Nm³. Kwas azotowy 1% i 15% oraz ciecz myjąca o zawartości kwasu azotowego około 8% prowadzi się na kolumnę destylacyjną i destyluje pod ciśnieniem około 60 tor. Jako produkt z utleniania w fazie błotnej otrzymuje się 120 kg/godz. kwasu azotowego o stężeniu 60% wagowych. Z kondensatora odciąga się około 1870 kg/godz. skroplonych oparów, praktycznie czystej wody. Część tej wody prowadzi się jako ciecz myjącą na płuczkę wieżową, część jako wodę zasilającą kocioł na ciepło odpadowe, a resztę można bez rozcieńczania odprowadzać jako ścielki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tlenku azotu o wysokiej czystości i kwasu azotowego o średnim stężeniu ze strumienia gazu zawierającego tlenki azotu, zwłaszcza z utlenienia amoniaku, przy czym strumień gazu wstępnie chłodzi się do temperatury około 150—200°C, **znamienny tym**, że strumień gazu o temperaturze około 150—200°C, zwłaszcza 200°C, chłodzi się pośrednio kwasem azotowym o średnim stężeniu do temperatury 50—80°C, zwłaszcza 60—70°C, następnie strumień gazu chłodzi się pośrednio za pomocą medium chłodzącego, po czym płucze się konsensatem z destylacji kwasu azotowego, uzyskując czysty tlenek azotu, a połączone kondensaty kwasowe z pośredniego chłodzenia i kondensat myjący odgazowuje się, przy czym uzyskany gaz zwraca się do cyklu produkcyjnego przed przemywaniem gazu, a odciek z odgazowywacza destyluje się do uzyskania stężenia kwasu azotowego 50—65% wagowych, przy czym nie skraplające się składniki gazowe odciąga się z kondensatora destylacji kwasu azotowego i wprowadza się je do gorącego strumienia gazu przed pierwszym etapem procesu.

