



(19) **UA** (11) **78 150** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ**

(21), (22) Заявка: а200509129, 13.02.2004

(24) Дата начала действия патента: 15.02.2007

(30) Приоритет: 27.03.2003 DE 103 14 492.7

(46) Дата публикации: 15.02.2007 **B01D 3/34**
20070101CFI20070115RMUA
C01B 21/14
20070101ALI20070115RMUA

(86) Заявка PCT:
PCT/DE2004/000301, 20040213

(72) Изобретатель:

Лееч Норберт, DE,
Штреккер Томас, DE,
Кречмар Манфред, DE,
Зайдлер Йохим, DE

(73) Патентовладелец:

ДОМО КАПРОЛЬОЙНА ГМБХ, DE

(54) способ получения водного раствора гидроксилamina

(57) Реферат:

Изобретение касается способа получения водного раствора свободного гидроксилamina (ГА), в котором используют одновременно обработку противотоком соли ГА аммиаком или аммиачной водой, дистилляционное разделение и концентрирование водного раствора ГА в присутствии среды отгона. В соответствии с изобретением, в качестве среды отгона используют смесь водяного пара и неконденсируемого инертного газа, температуру процесса регулируют

при установленном давлении количеством неконденсируемого инертного газа, который вводят в колонну. В качестве неконденсируемого инертного газа преимущественно используют азот.

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 2, 15.02.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 7 8 1 5 0 C 2

У А 7 8 1 5 0 C 2



(19) **UA** (11) **78 150** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200509129, 13.02.2004

(24) Effective date for property rights: 15.02.2007

(30) Priority: 27.03.2003 DE 103 14 492.7

(46) Publication date: 15.02.2007 **B01D 3/34**
20070101CFI20070115RMUA
C01B 21/14
20070101ALI20070115RMUA

(86) PCT application:
PCT/DE2004/000301, 20040213

(72) Inventor:

Leech Norbert, DE,
Schtrekker Thomas, DE,
Krechmar Manfred, DE,
Seidler Joachim, DE

(73) Proprietor:

DOMO CAPROLEUNA GMBH, DE

(54) **method for producing aqueous solution of hydroxylamine**

(57) Abstract:

The invention relates to a method for producing an aqueous solution of free hydroxylamine (HA) by simultaneously treating an HA salt with ammonia or ammonia water in a countercurrent and separating by distillation and concentrating the aqueous HA solution in the countercurrent by means of a stripping medium. According to the invention, a mixture of water vapor and a noncondensable inert gas is used as a stripping medium while the temperature of the process at a defined pressure is regulated by

means of the quantity of noncondensable inert gas provided at the inlet of the column. Preferably, nitrogen is used as a noncondensable inert gas, whereby the method for producing aqueous solutions of free HA is made safer and losses are reduced.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 2, 15.02.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 78 150 C2

UA 78 150 C2



(19) **UA** (11) **78 150** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) **ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ**

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200509129, 13.02.2004

(24) Дата набуття чинності: 15.02.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 27.03.2003 DE 103 14 492.7

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.02.2007B01D 3/34
20070101CFI20070115RMUA
C01B 21/14
20070101ALI20070115RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/DE2004/000301, 20040213

(72) Винахідник(и):
Лееч Норберт , DE,
Штреккер Томас , DE,
Кречмар Манфред , DE,
Зайдлер Йоахім , DE

(73) Власник(и):
ДОМО КАПРОЛЬОЙНА ГМБХ, DE

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДНОГО РОЗЧИНУ ГІДРОКСИЛАМІНУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання водного розчину вільного гідроксиламіну (ГА), де використовують одночасно обробку протитечею солі ГА аміаком або аміачною водою, дистиляційний поділ і концентрування водного розчину ГА в присутності відгінного середовища.

Відповідно до винаходу, як відгінне середовище використовують суміш водяної пари й інертного газу, що не конденсується, температуру процесу регулюють при встановленому тиску кількістю інертного газу, що не конденсується, який вводять в колону. Як інертний газ, що не конденсується, переважно використовують азот.

UA 78150 C2

UA 78150 C2

Опис винаходу

Винахід стосується способу одержання водного розчину вільного гідроксиламіну (ГА) використовуючи одночасно обробку солі ГА протитечею аміаку або аміачної води, розділення шляхом ректифікації з наступним концентруванням водного розчину ГА. Згідно з винаходом це приводить до підвищення безпеки і скорочення втрат способу одержання водних розчинів вільного ГА.

Одержання ГА потребує особливих умов технологічної безпеки, тому що однією з властивостей ГА є термічна нестабільність, тобто він розкладається з вибухом, особливо в присутності іонів металів, у сильно лужних середовищах, а також при високих температурах і концентраціях. Термічне розкладання ГА призводить до необоротних втрат і знижує вихід продукту.

Основними напрямками вдосконалення способу одержання ГА є: одержання ГА високої чистоти, особливо для електронної промисловості; підвищення рентабельності способу одержання ГА і підвищення безпеки способу одержання ГА.

З німецького патенту DE 19936594 A1 відомий спосіб одержання стабілізованого водного розчину вільного ГА високого ступеню чистоти за допомогою обробки водного розчину вільного ГА, що містить аніони, аніонообмінною смолою в основній формі, змішаною зі стабілізатором ГА. Основну форму аніонообмінної смоли отримують шляхом її попередньої обробки будь-якою основою, найчастіше - аміаком.

Недоліком цього відомого способу є його висока вартість, обумовлена високою вартістю аніонообмінної смоли. До того ж спосіб не є високопродуктивним, особливо коли його застосування обмежується використанням розчинів для електронної промисловості.

У патенті США 5472679 описаний спосіб одержання водного розчину ГА шляхом реакції розчину сірчаноокислого гідроксиламіну (СГА) із придатною основою при температурі близько 60°C. Отриману суміш потім переганяють при зниженому тиску при температурі нижче 65°C. При більш високій температурі виникають значні втрати ГА внаслідок його термічного розкладу. Одержують твердий кубовий залишок (сіль, утворену при вивільненні ГА) і дистилат - водний розчин, що містить від 16 до 23мас.% ГА.

Цей спосіб має недостатню технологічну безпеку: при випаровуванні відбувається відділення води, що спричиняє підвищення концентрації ГА. Відомо, що схильність до розкладання ГА збільшується, коли його концентрація перевищує 70мас.%. Зростає небезпека того, що в зв'язку з високою концентрацією ГА ініціюється процес його розкладання з вибухом.

Крім того, даний спосіб одержання водного розчину ГА характеризується недостатньою надійністю експлуатації промислової установки, тому що одержуваний у способі твердий залишок (наприклад, сульфат натрію) осаджується на внутрішніх стінках апарата й утворює відкладення, що важко видаляються і порушують функції апарата, а також створюють умови для виникнення технологічної аварії. До недоліків способу також варто віднести його недостатню рентабельність, оскільки для перегонки при зниженому тиску потрібні вакуумні насоси або пристрої для відсмоктування пари, що підвищує як енергетичні, так і виробничі витрати способу.

З патентної публікації WO 97/22551 відомий спосіб одержання водного розчину вільного ГА шляхом обробки солі ГА основою, дистиляційного розділення одержаного розчину на водну фракцію ГА і сольову фракцію при температурі вище 80°C, а також наступного концентрування водного розчину ГА за допомогою відгону з парою у ректифікаційній колоні.

Недоліком цього способу у випадку використання гідроокису натрію як основи є забруднення розчину ГА іонами натрію. Присутність іонів металу в продукті викликає небезпеку розкладання ГА з вибухом, що характеризує низьку технологічну безпеку відомого способу. Крім того, в кубі дистиляційної колони може утворюватись відкладення солі (тобто сульфату натрію), що знижує експлуатаційну надійність промислової установки в способі, потребує ретельного контролю технологічних параметрів і істотно підвищує вартість способу.

Недоліком відомого способу у випадку використання аміаку як основи є недостатньо високий вихід ГА, а саме 60-70%. Це обумовлено тим, що аміак є більш слабкою основою, ніж, наприклад, гідроокис натрію, який цілком витісняє ГА із сульфату ГА. У відомому способі понад 30% ГА у формі СГА виводиться у вигляді стічних вод з куба дистиляційної колони, що цілком виключає його подальше застосування. Істотні втрати ГА зі стічними водами і необхідність їхньої обробки значно підвищують витрати (вартість) відомого способу, що робить його промислове використання нерентабельним.

З патентної публікації DE 10004818 A1 відомий спосіб обробки розчинів, що містять ГА, за допомогою відгону ГА з водяною парою. Недоліком цього відомого способу є високе споживання енергії, оскільки він потребує дистиляції у вакуумі. Використання власних енергоресурсів у відомому способі відсутнє.

З публікації патентної заявки WO 99/07637 відомий спосіб одержання водного розчину вільного ГА використовуючи одночасно обробку розчину солі ГА протитечею основи у вигляді аміаку або аміачної води, поділ отриманого розчину на водний розчин ГА і сольову фракцію за допомогою дистилювання, концентрування водного розчину ГА за допомогою перегонки з парою у реакційній дистиляційній колоні. Аналогічними заявками є DE 19733681 A1 і EP 1012114.

Основними недоліками цього способу є недостатня технологічна безпека і підвищені втрати ГА внаслідок його термічного розкладання. Недостатня безпека способу обумовлена як фізичними властивостями ГА, так і технологічними особливостями способу його одержання. Крім того, умови безпеки відомого способу не забезпечуються за межами загальної області тисків нижче (під вакуумом) і вище атмосферного. При використанні відомого способу під вакуумом термічне розкладання ГА і його втрати незначні, але існує небезпека, що у випадку зменшення тиску в реакційній дистиляційній колоні туди засмоктується повітря з навколишнього

середовища, і в реакційній колоні може виникнути вибухонебезпечна суміш аміак - повітря. Крім того, внаслідок реакції ГА з киснем повітря утворюються нітрити, які підвищують ризик вибуху.

Небезпека локального утворення вибухонебезпечної суміші аміак - повітря в умовах зниження тиску в колоні, яка експлуатується під вакуумом, виникає не тільки в реакційній, але й у ректифікаційній частині колоні. Таким чином, при використанні відомого способу в умовах надлишку аміаку (для виключення втрат СГА) у реакційній частині колоні відбувається його відгін і відведення у газовій фазі з голови ректифікаційної частини колоні. Присутність аміаку, як у реакційній, так і в ректифікаційній частині колоні істотно знижує технологічну безпеку відомого способу при експлуатації під вакуумом.

Застосування відомого способу при тиску вище атмосферного (тобто при підвищеному тиску) виключає утворення вибухонебезпечної суміші аміак - повітря (у випадку зниження тиску в колоні), однак існує наступна небезпека: при підвищенні температури процесу вище 100°C значно збільшуються втрати ГА відповідно до умов рівноваги пара-рідина, і підвищується ризик виникнення вибуху при термічному розкладанні ГА. Використання у відомому способі тиску водяної пари приблизно 1,5бар (температура близько 130°C) приводить до локальних перегрівів розчину ГА в реакційній частині колоні, що веде до підвищеного розщеплення ГА, і надалі знижує вихід ГА. Це зменшує продуктивність і рентабельність способу одержання ГА, оскільки пара переходить у стан термодинамічної рівноваги з розчином. Області локальних перегрівів розчину ГА можуть поширюватися на значну висоту реакційної частини колоні. Таким чином зменшення безпеки відомого способу одержання ГА веде до наступних недоліків:

- Підвищення термічного розкладання ГА з ризиком вибуху внаслідок підвищеної температури процесу при тиску вище атмосферного.

- Скорочення виходу ГА через підвищене термічне розкладання.

- Небезпека утворення вибухонебезпечної суміші аміак - повітря і нітритів при зниженні тиску колоні, що експлуатується при тиску нижче атмосферного (під вакуумом).

Тому завдання винаходу полягає в підвищенні безпеки способу одержання водних розчинів вільного ГА і підвищенні виходу вільного ГА.

Поставлена задача вирішується способом одержання водного розчину вільного ГА використовуючи одночасно обробку розчину солі ГА протитечею аміаку або аміачної води, дистиляційний поділ отриманого розчину на водні розчини ГА та сольової фракції при тиску вище атмосферного, ректифікаційне концентрування водного розчину ГА у протитечії із відганяльним середовищем у реакційній дистиляційній колоні з випарником рідкої фази, причому відповідно до винаходу як відганяльне середовище використовується суміш водяної пари й інертного газу, що не конденсується, а температуру процесу при встановленому тиску регулюють кількістю (в масових %, в розрахунку на кількість розчину СГА) інертного газу, що не конденсується, який вводять в колону.

У якості інертного газу, що не конденсується, переважно використовують азот.

Регулювання температури процесу відбувається за таким принципом: підвищення частки інертного газу, що не конденсується, приводить до зниження температури, відповідно зниження частки цього газу веде до підвищення температури.

Найкращі результати отримують здійснюючи процес при області тисків в колоні від 1,05 до 2,5бар, переважно - від 1,1 до 1,8бар.

Вагове співвідношення інертного газу, що не конденсується, до кількості введеного розчину СГА повинне бути від 0,44 до 5,8-кратним, переважно від 1,8 до 5,4 кратним.

Характер відмітних ознак представленого рішення і його вплив на розв'язання поставленої задачі полягає в наступному:

Процес у реакційній дистиляційній колоні проводять, як відомо, при тиску вище атмосферного. Таке технічне рішення забезпечує високу безпеку способу в умовах зниження тиску в реакційній дистиляційній колоні.

Як відганяльне середовище використовують суміш водяної пари й інертного газу, що не конденсується. Це є істотним для винаходу. Оскільки спосіб проводять у суміші з інертним газом, що не конденсується, це забезпечує зниження температури процесу, збільшує вихід ГА внаслідок зниження його втрат в результаті термічного розкладання і підвищує безпеку способу за рахунок зниження ризику вибуху внаслідок термічного розкладання ГА.

Присутність інертного газу, що не конденсується, в паровій фазі при реалізації процесу масообміну (обробка розчину солі ГА основою, дистиляційний поділ отриманого розчину на водний розчин ГА і сольову фракцію, ректифікаційне концентрування водного розчину ГА шляхом ректифікації) породжує новий технологічний ефект, а саме зниження температури при проведенні процесу в реакційній дистиляційній колоні при однаковому тиску. Фізична сутність зниження температури в технологічному процесі завдяки присутності інертного газу, що не конденсується, ґрунтується на зміні складу парової фази внаслідок зміни парціальних тисків її компонентів. У рішенні відповідно до винаходу парова фаза складається з газу, що не конденсується, водяної пари і ГА. Розширення складу парової фази за рахунок компонента, що не конденсується, викликає зниження парціальних тисків інших компонентів (тобто водяної пари, ГА й аміаку при використанні його надлишку). Таким чином, при однаковому тиску процесу присутність в паровій фазі компонента, що не конденсується, зменшує парціальні тиски водяної пари і ГА і забезпечує завдяки цьому зниження температури процесу масообміну. Зниження температури процесу безпосередньо впливає на розв'язання поставленої задачі:

Втрати ГА, обумовлені його термічним розкладанням, знижуються, що підвищує вихід ГА і збільшує безпеку способу шляхом відхилення технологічних параметрів процесу в реакційній дистиляційній колоні від умов появи небезпечного впливу - термічного розкладання ГА.

Оскільки газ, що не конденсується, одночасно є інертним газом, тобто не вступає ні в які хімічні реакції

з речовинами, що беруть участь у хімічному процесі, це забезпечує технологічну надійність і безпеку нового способу. Підведення нового компонента - інертного газу, що не конденсується, у відому систему виключає протікання в колоні будь-яких реакцій, обумовлених присутністю нового компонента, що забезпечує необхідну чистоту кінцевого продукту - розчину ГА. Оскільки газ є таким, що не конденсується, цей спосіб запобігає розчиненню гідної уваги його частки в компонентах рідкої фази і тому виключає забруднення продукту.

У якості інертного газу, що не конденсується, можуть використовуватись в принципі всі і не зазначені тут інертні гази, наприклад, благородні. У виробництві, однак, з економічних міркувань переважно використовують азот. Азот відповідає необхідним технологічним вимогам: він не вступає в жодні хімічні реакції з окремими компонентами (тобто з водою, ГА, СГА, аміаком і сульфатом амонію) і практично не розчиняється в них. Азот також має такі властивості, як доступність і низька вартість.

Процес проводять при тиску в колоні в області від 105 до 250кПа, переважно від 110 до 180кПа. Пропонована область тиску оптимально відповідає умовам безпеки процесу. Вона запобігає можливому проникненню повітря в процес при зниженні тиску в колоні або за рахунок зниження температури процесу. Зниження температури процесу підвищує вихід ГА за рахунок скорочення втрат ГА внаслідок термічного розкладання.

Температуру процесу регулюють при заданому тиску за допомогою кількості або частки інертного газу, що не конденсується, який вводять в колоні. Така методика викликає в даному рішенні новий ефект - можливість зміни температури процесу при сталості тиску процесу. Це дозволяє з'єднати у винаході переваги технологічного процесу, проведеного під вакуумом (знижена температура процесу, скорочення втрат ГА внаслідок термічного розкладання, високий рівень безпеки), з перевагами процесу при атмосферному тиску (висока експлуатаційна надійність установки і низькі витрати, оскільки процес не потребує наявності установок для створення вакууму). Поява нової технологічної властивості описаної системи (можливість зміни температури процесу при постійному тиску) вказує на його принципову відмінність і відповідність критеріям патентоспроможності.

Можливість зміни або регулювання температури при постійному тиску за рахунок варіювання кількості введеного інертного газу, що не конденсується, впливає зі зміни складу парової фази за рахунок додаткового компоненту - інертного газу, що не конденсується, який знижує парціальні тиски звичайних компонентів парогазової суміші. Цей фізичний взаємозв'язок приводить до зниження температури кипіння розчину солі в кубі колоні пропорційно кількості введеного інертного газу, що не конденсується, і, таким чином, до відповідного зниження температури у всій системі колоні.

Співвідношення вагових кількостей інертного газу, що не конденсується, до введеної кількості розчину СГА є, загалом, 0,44-5,8-кратним, переважно 1,8-5,4-кратним. Таке рішення забезпечує оптимальне співвідношення параметрів зниження температури процесу і збільшення габаритів колоні. Присутність інертного газу, що не конденсується, в відганяльному середовищі дещо послаблює рушійну силу процесу масообміну внаслідок зменшення концентрації речовин у паровій фазі, тому необхідне збільшення контактної поверхні фаз, яке зазвичай досягається за рахунок збільшення розмірів апарата для масообміну. Однак, збільшення розмірів апарата є відносно невеликим (10-20%).

Використовуваний інертний газ, що не конденсується, повертають в технологічний процес, що зводить до мінімуму додаткові матеріальні витрати нового способу і забезпечує ресурсозбережувальне здійснення процесу.

Парогазову суміш, що підлягає рециркуляції, охолоджують при утворенні рідкої фази з наступним поділом фаз у розділовому приймачі. Охолодження парогазової суміші, що підлягає рециркуляції, приводить до зменшення абсолютного вмісту вологи за рахунок конденсації основної кількості рідини. Цей варіант способу веде до осушування інертного газу, що не конденсується, і тому підвищує ефективність випаровування й забезпечує більш значне зниження температури процесу після його введення в колоні.

Рециркуляцію інертного газу, що не конденсується, переважно реалізують за допомогою його переведення в стан термічної рівноваги з відганяльною водяною парою. Переведення інертного газу, що не конденсується, в стан термічної рівноваги з відганяльною водяною парою забезпечує вирівнювання температур компонентів відганяльного середовища. Це запобігає локальному перегріву розчину в реакційній частині колоні і виключає втрати ГА, що обумовлені його термічним розкладанням внаслідок локальних перегрівів.

Переведення інертного газу, що не конденсується, в стан термічної рівноваги з відганяльною водяною парою реалізують, наприклад, шляхом введення інертного газу, що не конденсується, в потік рідини кубового простору колоні перед випарником, розташованим на дні колоні. Цей варіант способу дозволяє щонайкраще використовувати теплоту кубового розчину, що відводять з колоні. При цьому способі інертний газ, що вводиться в рециркуляцію, в результаті контакту з рідкою фазою насичується водяною парою, що знижує температуру в кубі колоні, і одночасно нагрівається відганяльною водяною парою.

При надлишку аміаку в потоці, що подається, доцільно проводити очищення інертного газу, що не конденсується, від аміаку в абсорбері з наступним нагріванням відганяльним середовищем, що використовується. Цей варіант способу забезпечує відведення надлишкового аміаку з технологічного процесу, що спрощує систему регулювання процесу одержання ГА. Це відкриває можливість використання відведеного аміаку, наприклад, в установці для одержання аміачної води.

Наступне нагрівання очищеного інертного газу, що не конденсується, з використанням відганяльним середовищем забезпечує істотне підвищення потенціалу випаровування газу, що не конденсується, і тому сприяє більш сильному зниженню температури в кубі реакційної колоні. У такий спосіб досягається підвищення безпеки процесу і збільшення виходу ГА.

Оскільки відомий технологічний спосіб відповідно до заявок DE 19733681 A1 або WO 99/07637 був вирішально змінений додатковим елементом, а саме інертним газом, що не конденсується, утворення вибухонебезпечної суміші аміак - повітря уникають за допомогою реалізації способу при тиску вище атмосферного, і це з самого

початку зменшує термічне розкладання ГА завдяки зниженню температури процесу. Це не було очевидним, тому дане технічне рішення відповідає особливому винахідницькому рівневі.

У відомому способі існує лише єдина можливість змінити (знижити) температуру процесу, а саме за допомогою зміни (зменшення) номінального тиску в колоні. Цей спосіб регулювання температури процесу висуває підвищені вимоги до технологічної і технічної надійності функціонування системи регулювання тиску в колоні (тобто системи одержання і підтримування вакууму), яка потребує складного устаткування. При цьому промислові витрати й енергетичні потреби системи одержання і підтримування вакууму тим вище, чим більшою є необхідна область зміни температури процесу, тому що область оптимальних умов експлуатації в таких системах є дуже вузькою.

У способі відповідно до винаходу існує нова можливість - зміна температури процесу в умовах сталого тиску. Це дозволяє в даному винаході з'єднати переваги технологічного процесу, проведеного під вакуумом (знижена температура процесу, скорочення втрат ГА внаслідок термічного розкладання), з перевагами процесу, проведеного при атмосферному тиску і вище (висока експлуатаційна надійність установки і підвищена безпека способу).

Винахід пояснюється наступним описом способу, але не обмежується ним.

У якості солі ГА найчастіше використовується водний розчин сірчанокислового гідроксиламіну (СГА). До нього може бути доданий стабілізатор. Як летку основу для обробки протитечії солі ГА у водному розчині використовують аміачну воду або аміак, особливо при проведенні процесу в промислових масштабах.

Кількість рідкої основи повинна забезпечити повне переведення солі ГА у вільний ГА, або бути у мінімальному надлишку. При використанні надлишку аміаку процес може проводитись періодично або безперервно в області температур переважно від 10°C до 95°C. В результаті одержують водний розчин, що містить вільний ГА і розчин солі, позбавлений ГА - розчин сульфату амонію. Парова фаза містить аміак, що не брав участі в реакції утворення ГА. Апаратна реалізація способу для вивільнення ГА і поділу отриманого розчину на водний розчин ГА і сольову фракцію відбувається в реакційній дистиляційній колоні за допомогою обробки розчину солі ГА протитечею аміаку і відганяльного середовища, у формі суміші водяної пари й інертного газу, що не конденсується. У якості інертного газу, що не конденсується, переважно використовують азот, тому що він найкраще відповідає необхідним технологічним вимогам. Реакційна частина колони (реакційна колона) може бути обладнана або тарілками для масообміну (сітчасті тарілки, ковпачкові тарілки) або насадними елементами (драгелеподібні гранули (Sulzer), кільця Рашига, кільця Палячи). Кількість теоретичних тарілок знаходиться в області від 5 до 30. Розчин солі ГА (вихідний розчин) подається у головну частину реакційної частини колони (на саму верхню або на одну з верхніх тарілок, або у верхню частину насадних елементів). При необхідності над тарілкою на яку подається вихідний розчин встановлюється сепаратор та демістер для розпилення крапель. У реакційній колоні протікає нейтралізація і поділ розчину таким чином, що сольову фракцію відводять з куба колони, а водний розчин ГА - з рівня тарілки на яку подають вихідний розчину або вище неї.

Реакційна колона обладнана випарником з примусовою циркуляцією, виконаним у вигляді однопотокового кожухотрубного теплообмінника. Рециркуляційний розчин надходить у трубний простір теплообмінника, а теплоносій (пара або гаряча вода) - у міжтрубний простір теплообмінника. Температура теплоносія складає 120-130°C. Азот вводять у потік рециркуляційного розчину перед випарником рідкої фази. Температура в реакційній колоні визначається величиною тиску і співвідношення кількості інертного газу, що не конденсується, до кількості вхідного розчину і знаходиться в області від 65 до 94 °C. Тиск у реакційній колоні є вищим за атмосферний (нормальний тиск) і знаходиться в основному в області від 1,05 до 2,5бар, переважно від 1,1 до 1,8бар. Реалізація способу в реакційній колоні при тиску вище атмосферного забезпечує високу безпеку процесу в умовах зменшення тиску всередині реакційної дистиляційної колони. Регулювання тиску вищого за атмосферний в реакційній колоні відбувається за допомогою зміни кількості введеної парогазової суміші, яка видаляється з верхньої частини реакційної дистиляційної колони.

При концентрації солі ГА від 20 до 30мас.% у формі СГА у введеному розчині СГА, кількість води в кубі реакційної колони є 3-8-кратним, переважно 4-6-кратним відносно до кількості введеного розчину. Кількість азоту, підведена в куб колони, складає 0,44-5,8-кратне, переважно 1,8-5,4-кратне значення від кількості живильного розчину. Кількість введеного азоту знаходиться в області від 50 до 85°C.

Пароподібна або рідка фракція ГА, який відбирають у верхній частині реакційної колони, може бути сконцентрована в ректифікаційній колоні будь-якої технічної форми виконання. Підведений потік пароподібної фракції ГА подають у ректифікаційну частину колони під нижню тарілку або під нижню частину насадних елементів. Якщо введений потік знаходиться у вигляді розчину ГА, його подають на такий рівень ректифікаційної частини колони, де кількість тарілок у частині, що випаровує відноситься до кількості тарілок у частині, що концентрує, як 1:3. При дистиляції у верхній частині ректифікаційної колони одержують суміш з водяної пари, інертного газу, що не конденсується, й аміаку у випадку використання його надлишку, і в кубі - розчин ГА з концентрацією, що залежить від умов дистилювання.

Пароподібну суміш з головної частини ректифікаційної частини колони стискають і охолоджують доцільним способом до 50-60°C, з конденсуванням основної кількості рідини. Апаратна реалізація процесу охолодження парогазової суміші до температури нижчої за температуру конденсації водяної пари відбувається у парціальному конденсаторі.

Якщо в способі одержання ГА використовують надлишок аміаку, який подають у реакційну колону, то відганяльне середовище, яке відбирають у вигляді пароподібної суміші водяна пара - азот - аміак у головній

частині ректифікаційної частини колони, стискають, належним чином охолоджують і проводять очищення від аміаку, після чого очищений газ нагрівають теплом відведеного відганяльного середовища. Апаратна реалізація охолодження відведеного відганяльного середовища і нагрівання очищеного газу відбувається в кожухотрубному теплообміннику-рекуператорі.

Очищення відведеного відганяльного середовища від аміаку відбувається за допомогою абсорбції. Апаратна реалізація процесу очищення відбувається в абсорбційній колоні, яка може бути обладнана або тарілками для масообміну (сітчасті тарілки, ковпачкові тарілки) або насадними елементами (драгелеподібні гранули (Sulzer), кільця Рашига, кільця Палячи). Число теоретичних тарілок може бути від 5 до 12. Охолоджене відведене відганяльне середовище, що містить аміак, підводиться під нижню тарілку для масообміну в куб колони. Як абсорбент використовують воду, яку подають у головну частину колони (на саму верхню або на одну з верхніх тарілок, або у верхню частину насадки). У разі потреби над самою верхньою тарілкою встановлюють сепаратор та демістер для розпилення крапель. В абсорбційній колоні відбувається поглинання аміаку водою й утворення аміачної води, яку відбирають з дна колони, а очищений від аміаку інертний газ, що не конденсується, відводять з верхньої частини колони. Останній надходить для нагрівання в кожухотрубний теплообмінник-рекуператор, що обігривається відведеним відганяльним середовищем.

Інертний газ, що не конденсується, надходить після парціального конденсатора або теплообмінника-рекуператора в розділовий приймач, у якому відбувається регулювання тиску газової фази і, у разі потреби, відділення газової фази від рідкої. Розділовий приймач представляє собою апарат у вигляді ємності, верхня частина якого може мати демістер для якнайбільш можливо повного відділення крапель рідини від газової фази. Рідка фаза з розділового приймача може використовуватися як зворотний потік у ректифікаційній частині колони й у якості підживлювального водного потоку для одержання водяної пари в кубі реакційної колони.

У розділовому приймачі забезпечують сталість тиску парогазової суміші на встановленому рівні за допомогою автоматизованого підведення-відводу інертного газу, що не конденсується, від зовнішнього джерела. Апаратну реалізацію процесу підтримування тиску парогазової суміші на встановленому рівні проводять за допомогою системи впускних і випускних клапанів, що розташовані за розділовим приймачем і приєднані до нього в його верхній частині разом з датчиком тиску. Якщо тиск парогазової суміші нижче, ніж попередньо встановлена величина тиску, відкривається впускний клапан, і здійснюється подача інертного газу, що не конденсується, аж до моменту досягнення попередньо встановленої величини тиску. Якщо тиск парогазової суміші перевищує попередньо встановлену величину тиску, відкривається випускний клапан, і здійснюється вихід надлишкової кількості інертного газу, що не конденсується, в зовнішню систему аж до моменту досягнення попередньо встановленої величини тиску.

Регулювання температури в реакційній дистиляційній колоні здійснюють за допомогою регулювання підведення інертного газу, що не конденсується, на вході в колону. Зміну підведеної кількості інертного газу, що не конденсується, переважно реалізують в залежності від кількості введеного 25-30%-ного розчину СГА. Підведена кількість інертного газу, що не конденсується, може також змінюватись в залежності від температури в реакційній частині колони. Апаратна реалізація процесу регулювання кількості підведеного газу відбувається за допомогою клапана, розташованого на лінії для інертного газу, що не конденсується, на вході в колону. Тиск у лінії перед клапаном підтримується на постійному рівні за допомогою регульованого підведення або відведення інертного газу, що не конденсується.

З описаного методу регулювання температури в колоні за рахунок кількості підведеного інертного газу, що не конденсується, в залежності від кількості введеного розчину СГА, впливає, наприклад, що при постійній температурі в колоні 91°C для підвищення тиску процесу від 1,1 до 1,8бар необхідне збільшення підведення інертного газу, що не конденсується, від 4,2 до 10,4кг на кілограм введеного розчину СГА.

Реалізація способу в реакційній колоні при тиску вище атмосферного забезпечує високу безпеку процесу при зниженні тиску в реакційній дистиляційній колоні. Оскільки процес проводять у суміші з інертним газом, що не конденсується, це уможливорює зниження температури процесу, що підвищує вихід ГА за допомогою зменшення його втрат внаслідок термічного розкладання, і підвищує безпеку способу за рахунок зниження ризику вибуху внаслідок термічного розкладання ГА. Зміна кількості інертного газу, що не конденсується, на вході в колону веде в представленому рішенні до досягнення нового технологічного ефекту - зміни температури процесу при встановленому тиску в колоні. Так, наприклад, при попередньо заданому тиску в колоні 1,1бар підвищення кількості підведеного азоту з 2,1 до 4,2кг на кілограм введеного розчину СГА викликає зниження температури в колоні від 99 до 91°C.

Рециркуляція інертного газу, що не конденсується, включає повернення використаного інертного газу, що не конденсується, в технологічний процес, що зводить до мінімуму додаткові матеріальні витрати нового способу і забезпечує здійснення ресурсозберігального процесу.

Переведення інертного газу, що не конденсується, в стан термічної рівноваги з відганяльною водяною парою у кубі колони забезпечує вирівнювання температур компонентів відганяльного середовища перед контактом з розчином, що містить ГА. Це виключає локальний перегрів розчину, що містить ГА, у реакційній колоні, що виключає втрати ГА, обумовлені його термічним розкладанням внаслідок локального перегріву.

Подача інертного газу, що не конденсується, в кубовий розчин перед випарником рідкої фази, розміщеним в кубі, забезпечує використання тепла відведеного розчину при одночасному зниженні температури в кубі колони за рахунок насичення газу, що не конденсується, водяною парою.

Перевага способу відповідно до винаходу полягає в тому, що підвищується безпека, процес проводять у м'яких температурних умовах і частково використовують тепло технологічних потоків, що відводяться.

Приклад способу описаний і наведений на фігурі 1, однак не обмежує його. При цьому використовують

наступні позначення:

- A - реакційна дистиляційна колона, реакційна частина (реакційна колона)
- B - реакційна дистиляційна колона, ректифікаційна частина (ректифікаційна колона)
- C - випарник (в кубі реакційної колони)
- D - компресор
- E - клапан
- F - клапан

Підведення розчину СГА

Підведення аміаку

Підведення води

Підведення рециркуляційної парогазової суміші

Підведення водяної пари або гарячої води

Потік, що виходить з куба колони (кубовий потік)

Підведення суміші пара-рідина через випарник

Розчин солі

Підведення циркулюючого потоку колони

Відведення розчину ГА

Відведення парогазової суміші

Підведення або відведення інертного газу, що не конденсується.

На Фіг. представлений спосіб вивільнення і відділення ГА в реакційній дистиляційній колоні (A+B) при використанні рециркуляційної парогазової суміші як відганяльного середовища. Нижня частина колони є реакційною частиною (A = реакційна колона), і верхня частина - ректифікаційною частиною (B = ректифікаційна колона). Куб реакційної колони обладнаний випарником (C).

Розчин СГА (1) подають у верхню частину реакційної колони. З низу реакційної колони вводять аміак (2), воду (3) і рециркуляційну парогазову суміш (4), що складається з інертного газу, що не конденсується, водяної пари і, у разі потреби, надлишкової кількості аміаку у випадку використання його (2) надлишку.

Цю парогазову суміш вводять у потік рециркуляційного кубового розчину перед випарником (C). Кількість парогазової суміші, яка надходить у колону змінюють в залежності від кількості введеного розчину СГА і від обраної температури в колоні за допомогою клапана регулювання тиску (F) таким чином, що величину масового співвідношення парогазова суміш: розчин СГА, що вводиться, підтримують постійною. Випарник (C) нагрівається водяною парою або гарячою водою (5) таким чином, що основна частина кубового потоку (6) циркулює через випарник і повертається в куб колони у вигляді суміші пара-рідина (7). Вивільнення і відділення ГА відбувається в реакційній колоні таким чином, що з куба колони відводять розчин солі (8), наскільки можливо звільнений від ГА (розчин сульфату амонію), і з головної частини цієї колони відводять вільну від солі парогазову суміш. Остання складається з водяної пари, інертного газу, що не конденсується, ГА і залишку аміаку у випадку використання його (2) надлишку.

Ця парогазова суміш з верхньої частини реакційної колони потрапляє в ректифікаційну колону і розпилюється циркулюючим потоком (9). Розчин ГА, звільнений від солі (10), відбирають через бічне відведення або з куба ректифікаційної колони. З головної частини ректифікаційної колони відводять звільнену від ГА парогазову суміш (11), що складається з водяної пари, інертного газу, що не конденсується, ГА й аміаку у випадку використання його (2) надлишку.

Цю суміш стискають у компресорі (D) і потім підводять до куба реакційної колони після повного відділення водяної пари й аміаку в попередньо включеному конденсаторі й в абсорбційній колоні, що містять воду в якості охолоджувального та абсорбуючого середовища. Підтримування постійного тиску парогазової суміші в циркулюючій системі забезпечують шляхом підведення або відводу інертного газу, що не конденсується, (12) за допомогою регульовального клапана. Тиск у колоні підтримують вищим за атмосферний на попередньо визначену величину за допомогою регульовального клапана (E) шляхом зміни кількості парогазової суміші, що відводиться з верхньої частини колони.

Приклади проведення способу

Приклад 1

Одержання вільного ГА зі СГА у протитечії з аміаком у реакційній дистиляційній колоні шляхом безпосереднього підведення в куб реакційної частини колони з одночасним відділенням водного розчину ГА від розчину сульфату амонію (СА) шляхом відгону із сумішшю водяної пари й азоту при стехіометричному введенні аміаку.

Розчин СГА подають безпосередньо у головну частину реакційної частини колони зі швидкістю 1421г/годину. У куб реакційної частини колони одночасно подають воду зі швидкістю 3500г/годину та аміачну воду й азот зі швидкістю 370г/годину у ваговому співвідношенні 4,4:1 до введеного розчину СГА. Стабілізатор не додають. Тиск у кубі складає 1,1бар. Рідкий кубовий розчин з реакційної частини колони містить близько 1,7мас.% ГА і 16,41мас.% сумарної кількості СА (сульфату амонію) і СГА. Температура в кубі реакційної частини колони складає 83,8°C.

З головної частини реакційної колони виходить пароподібний потік ГА з водяною парою й азотом з концентрацією ГА 0,36мол.%, що подають під нижню тарілку ректифікаційної частини колони. Потік з верхньої частини ректифікаційної колони зовсім не містить ГА. Рідкий розчин, відведений з куба ректифікаційної частини колони містить 8,91мас.% ГА. Розкладання ГА складає 2,14%. Вихід ГА при цьому складає 84,17мас.%.

Приклад 2

5 Одержання вільного ГА із СГА в протитечії з аміаком у реакційній дистиляційній колоні з одночасним відділенням водного розчину ГА від розчину сульфату амонію шляхом відгону із сумішшю водяної пари й азоту при надлишку аміаку. Розчин СГА подають безпосередньо у головну частину реакційної частини колони зі швидкістю 710г/годину. На дно реакційної частини колони одночасно подають воду зі швидкістю 3500г/годину й аміачну воду зі швидкістю 541г/годину й азот у ваговому співвідношенні 5,3:1 до введеного розчину СГА . Куб колони нагрівають. Тиск у кубі реакційної частини колони складає 1,1бар. Вивільнення і відділення ГА відбувається при повній відсутності стабілізатора.

10 Рідкий кубовий розчин з реакційної частини колони містить близько 0,22мас.% ГА. Рідкий кубовий розчин з ректифікаційної частини колони містить близько 5,47мас.% ГА. Розкладання ГА складає близько 2%. Вихід ГА при цьому складає 95,8мас.%.

Формула винаходу

15 1. Спосіб одержання водного розчину вільного гідроксиламіну (ГА), де використовують одночасно обробку розчину солі ГА протитечією аміаку або аміачної води, дистиляційне розділення одержаного розчину на водний розчин ГА і сольову фракцію при тиску вище атмосферного, ректифікаційне концентрування водного розчину ГА у протитечії із відгінним середовищем у реакційній дистиляційній колоні з випарником рідкої фази, який відрізняється тим, що як відгінне середовище використовують суміш водяної пари й інертного газу, що не конденсується, і температуру процесу при встановленому тиску регулюють кількістю інертного газу, що не конденсується, який вводять в колону.

20 2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як інертний газ, що не конденсується, використовують азот.

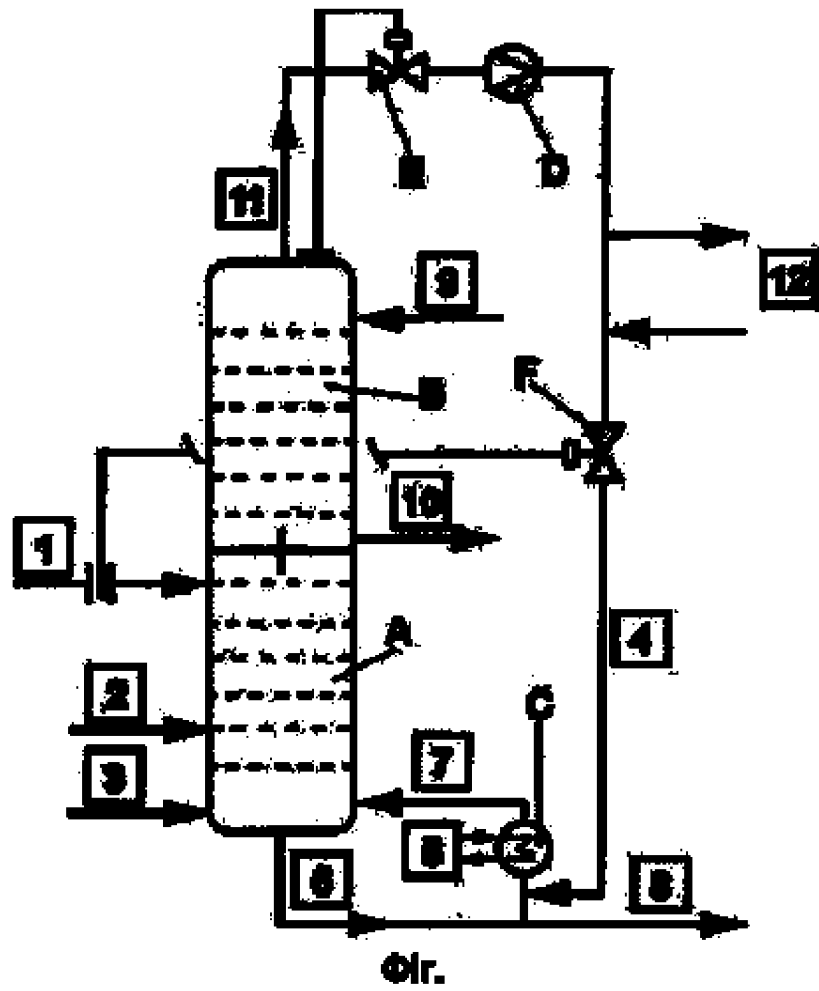
25 3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що регулюють температуру процесу за допомогою підвищення частки інертного газу, що не конденсується, для зменшення температури, або за допомогою зменшення частки цього газу для підвищення температури.

4. Спосіб за одним або декількома пунктами з 1 по 3, який відрізняється тим, що процес проводять при тиску в колоні від 1,05 до 2,5 бар, переважно від 1,1 до 1,8 бар.

30 5. Спосіб за одним із пп. 1-4, який відрізняється тим, що масове співвідношення інертного газу, що не конденсується, до введеної кількості водного розчину солі ГА є 0,44-5,8-кратним, переважно 1,8-5,4-кратним.

У А 7 8 1 5 0 С 2

У А 7 8 1 5 0 С 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 2, 15.02.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.