



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20. IX. 1965 (P 110 921)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 12 i, 21/46

MKP C 01 b 21/46

UKD 661.56.06

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Kazimierz Frączek, mgr inż. Jerzy Polaczek, doc. dr Zygmunt Lisicki

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób usuwania jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania śladowych ilości jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego na drodze utleniania ich do lotnych związków chloru i desorbowanie produktów utleniania z roztworu.

Kwas azotowy wytwarzany drogą absorpcji dwutlenku azotu w wodzie, otrzymanego na przykład z gazów poreakcyjnych w procesach utleniania związków organicznych kwasem azotowym, zawiera zazwyczaj pewne ilości rzędu 100—1000 mg/kg, jonów chlorkowych. Kwas azotowy zawierający jony chlorkowe w takich ilościach nie nadaje się do stosowania w reakcjach chemicznych, przebiegających w podwyższonej temperaturze, ponieważ powstająca w tych warunkach mieszanina chlorku nitrozylu i chloru atomowego wywołuje silną korozję aparatury, wykonanej z tworzywa odpornego na działanie kwasu azotowego i tlenków azotu.

Znane sposoby usuwania jonów chlorkowych np. przez strącanie ich azotanem srebra lub utlenianie katalityczne tlenem nie znalazły dotychczas zastosowania przemysłowego z powodu szeregu trudności, związanych z ich zastosowaniem. Przy stosowaniu azotanu srebra ze względu na wysoki koszt odczynnika strącającego wymagana jest jego regeneracja. Utlenianie tlenem powietrza nie może tu być stosowane ponieważ katalizatory reakcji utleniania są nieodporne na działanie kwasu azotowego. Kwas azotowy o stężeniu powyżej 50%

2

również działa na chlorki utleniająco. Znane są nawet przemysłowe metody wytwarzania gazowego chloru tym sposobem, jednakże przy stężeniach jonów chlorkowych rzędu 100 do 1000 mg/kg reakcja przebiega bardzo wolno i nie prowadzi do usunięcia jonów chlorkowych z roztworu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że naświetlenie światłem naturalnym lub sztucznym zawierającym promienie o długości fali poniżej 4000 Å kwasu azotowego, zawierającego jony chlorkowe powoduje tak duże zwiększenie szybkości utleniania chlorków kwasem azotowym, że już po stosunkowo krótkim czasie desorpcji gazowych produktów utleniania jonów chlorkowych, przyspieszonej przepuszczaniem przez kwas gazu inertnego zawartość jonów chlorkowych spada do kilku mg/kg, nawet przy stężeniach kwasu azotowego poniżej 30%.

Podobny efekt wywołuje obecność azotanów niektórych metali takich jak chrom, nikiel i żelazo, jednakże w tym przypadku stężenie kwasu azotowego musi być wyższe od 40%. Obecność tych soli przyspiesza również proces fotokatalitycznego utleniania.

Sposób według wynalazku polega na naświetlaniu światłem sztucznym zawierającym promienie o długości fali poniżej 4000 Å lub światłem naturalnym, kwasu azotowego o stężeniu powyżej 20% w temperaturze normalnej lub podwyższonej przy równoczesnym mieszaniu strumieniem gazu, zwa-

szcza azotu albo powietrza w celu przyspieszenia desorpcji gazowych produktów utleniania jonów chlorkowych.

Kwas azotowy umieszcza się w zbiorniku zaopatrzonym w odprowadzenie gazu mieszającego, chłodnicę, łapacz kropeł i płuczkę z ługiem a następnie naświetla światłem naturalnym lub sztucznym z zewnątrz przez wzierniki lub światłem sztucznym, którego źródło umieszczone jest wewnątrz zbiornika. Czas naświetlania wynosi od 1 do 15 dni i zależy od stężenia kwasu, objętości zbiornika, początkowej zawartości chlorków, wymaganej końcowej zawartości chlorków, intensywności

strumienia świetlnego oraz efektywności desorbowania gazowych produktów utleniania.

Niekiedy stosuje się również w celu przyspieszenia procesu utlenienia dodatek niewielkich ilości azotanów chromu, niklu lub żelaza, tak aby stężenie odpowiednich jonów metali wynosiło przynajmniej 5 mg/kg kwasu. Szybkość zanikania jonów chlorkowych z roztworu kwasu azotowego ilustruje poniższa tablica, podająca zmiany zawartości jonów chlorkowych w kwasie azotowym o stężeniu 45,2%, uzyskanym na drodze absorpcji tlenków azotu z gazów poreakcyjnych, z procesu utleniania p-ksylenu kwasem azotowym.

Zawartość jonów Cl-	Próbka bez dostępu światła	Próbka bez dostępu światła, zawierająca		Próbka naświetlania światłem naturalnym
		15 mg/kg Cr+++	10 mg/kg Ni++	
początkowa	0,213 g/l	0,213 g/l	0,213 g/l	0,213 g/l
po 3 dniach	0,209 g/l	0,173 g/l	0,180 g/l	0,109 g/l
po 10 dniach	0,201 g/l	0,046 g/l	0,039 g/l	0,001 g/l
po 20 dniach	0,189 g/l	0,000 g/l	0,000 g/l	0,000 g/l

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania jonów chlorkowych na drodze utlenienia ich do lotnych związków chloru z roztworów kwasu azotowego o stężeniu kwasu powyżej 20%, **znamienny tym**, że kwas naświetla się światłem sztucznym, zawierającym promienie o długości fali poniżej 4000 Å lub

światłem naturalnym najkorzystniej przy równoczesnym desorbowaniu produktów utlenienia strumieniem gazu inertnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności azotanów chromu, niklu lub żelaza w ilości powyżej 5 mg jonów metali na 1 kg kwasu.