

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 92 371

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.02.72 (P. 153729)

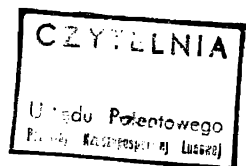
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C01b 21/14

Int. Cl². C01B 21/14



Twórca wynalazku: Łucja Matuszewska

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

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy na drodze reakcji tlenku azotu z wodorem w obecności rozcieńczonego roztworu kwasu mineralnego i katalizatora w postaci platyny naniesionej na kwasoodpornym nośniku.

Ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 453 316 znany jest ciągły sposób prowadzenia tego procesu w pionowym reaktorze. W sposobie tym doprowadza się do reaktora ciecz reakcyjną z zawieszonym katalizatorem, zmieszaną uprzednio za pomocą aparatu strumieniowego z mieszaniną gazową złożoną z tlenku azotu i wodoru oraz roztwór kwasu mineralnego a odprowadza się roztwór poreakcyjny.

W przykładzie ilustrującym zastosowanie powyższego sposobu pokazanym na rysunku, fig.2 podano rozwiązanie sposobu dodawania mieszanki gazowej zawierającej tlenek azotu i wodoru, którą doprowadza się łącznie z cieczą reakcyjną do reaktora. Przedstawiony sposób dodawania mieszanki gazowej, jak to wynika z podanych ilości dodawanego tlenku azotu i wodoru oraz stężeń siarczanu hydroksyloaminy i siarczanu amonu w roztworze reakcyjnym, polega na wprowadzaniu mieszaniny gazowej na niżej położone poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora o składzie odpowiadającym wyższemu stosunkowo $\text{NO} : \text{H}_2$ niż w mieszaninie gazowej wprowadzanej na wyżej położone poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora. Wadą tego sposobu jest to, że nie osiąga się dobrych wydajności licząc na wprowadzony tlenek azotu, wodór i kwas siarkowy, ponadto ze względu na powstawanie dużej ilości produktów ubocznych wymaga większego jednostkowego zużycia surowców a także odznacza się stosunkowo małą wydajnością soli hydroksyloaminy z jednostki objętości roztworu reakcyjnego w jednostce czasu.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad sposobu dotychczasowego, czego dokonano przez wynalezienie nowego wzorca postępowania przy prowadzeniu tego rodzaju procesu.

Sposób według wynalazku polega na przestrzeganiu zasady polegającej na tym, aby średni stosunek stężeń $\text{NO} : \text{H}_2$ w mieszaninie gazowej doprowadzanej na niższe poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora był mniejszy niż w mieszaninie gazowej doprowadzanej na wyższe poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora.

Stosowanie aparatów strumieniowych nie jest konieczne. Roztwór rozcieńczonego kwasu mineralnego można doprowadzać osobnymi przewodami do górnej części reaktora. Odprowadzanie roztworu poreakcyjnego

można prowadzić poprzez filtr zanurzeniowy w dolnej części reaktora, lub poprzez zewnętrzny układ filtracyjny przy równoczesnym zawracaniu katalizatora do procesu.

Praktyczne zastosowanie wynalazku oraz jego zalety wyjaśniono bliżej w poniżej podanych konkretnych przykładach. Przykłady I i II, przedstawiają prowadzenie procesu sposobem znanym ze stanu techniki, zaś przykłady III i IV sposobem według wynalazku.

Przykład I. Reaktor w kształcie walca o pojemności 12 m^3 , wysokości 8 m napętnia się 9 m^3 rozcieńczonego kwasu siarkowego o stężeniu 240 g/l i 180 kg 1% drobno sproszkowanego katalizatora. Do tego roztworu doprowadza się $294,6 \text{ Nm}^3/\text{godzinę}$ mieszaniny gazowej tlenu azotu i wodoru składającej się z $92,1 \text{ Nm}^3 \text{ NO}$ i $202,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$, a więc o stosunku $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$ przy czym $1/3$ tej mieszaniny doprowadzana jest do reaktora za pomocą dwóch doprowadzeń w dolnej części reaktora umieszczonych na wysokości $0,5 \text{ m}$ i $1,5 \text{ m}$ od spodu reaktora o średnim stosunku $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$, natomiast druga porcja mieszaniny reakcyjnej stanowiąca $1/3$ ogólnej ilości mieszanki o średnim stosunku $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$ jest doprowadzana za pomocą jednego doprowadzenia w środkowej części przestrzeni reakcyjnej reaktora na wysokości 3 m licząc od podstawy reaktora trzecia porcja gazowej mieszanki reakcyjnej stanowiąca pozostałą $1/3$ część ogólnej mieszanki o średnim stosunku $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$ jest doprowadzana w górnej części reaktora na wysokości 5 m od dna reaktora. Przez roztwór przepuszcza się w temperaturze 40°C mieszaninę tlenu azotu i wodoru tak długo aż ciecz w reaktorze osiągnie stężenie $41 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$. Następnie proces prowadzi się w sposób ciągły w temperaturze 40°C przy stałej zawartości katalizatora i wolnego kwasu siarkowego, którego stężenie utrzymuje się na poziomie $41 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$. Ilość cieczy reakcyjnej wynosi stale 9 m^3 . Układ pozostaje w równowadze, jeżeli do reaktora doprowadza się $0,931 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ kwasu siarkowego o stężeniu 240 g/l i odprowadza $0,959 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ roztworu zawierającego 270 kg siarczanu hydroksyloaminy $32,7 \text{ kg}/\text{NH}_4/2 \text{ SO}_4$ i $38,2 \text{ kg}$ wolnego H_2SO_4 .

Nieprzereagowany wodór i NO oraz wytworzone gazowe produkty uboczne odprowadza się do komina i spala.

Na produkcję 1 tony siarczanu hydroksyloaminy zużywa się:

NO	— 457,0 kg
H ₂	— 67,3 kg
H ₂ SO ₄	— 832,0 kg

Ilość tlenu azotu przereagowanego w kierunku wytworzenia gazowych produktów ubocznych wynosi 6% . Wydajność z jednostki objętości roztworu reakcyjnego wynosi $30 \text{ kg (NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3 \text{ godzinę}$.

Przykład II. Proces prowadzi się analogicznie, jak w przykładzie I w tym samym reaktorze, stosując tą samą temperaturę, stężenie wolnego kwasu siarkowego w roztworze reakcyjnym oraz ilość roztworu reakcyjnego i ilość katalizatora, jak również doprowadzając taką samą ogólną ilość tlenu azotu i wodoru do reaktora w ciągu godziny o średnim stosunku objętościowym $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$. Zmienia się natomiast sposób doprowadzenia mieszaniny tlenu azotu i wodoru.

Doprowadzenie mieszaniny tlenu azotu i wodoru odbywa się następująco. W dolnej części reaktora na wysokości $0,5 \text{ m}$ i $1,5 \text{ m}$ od jego dna za pomocą dwóch doprowadzeń doprowadza się mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi $1 : 1,8$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $55,15 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$. W środkowej części przestrzeni reakcyjnej na wysokości 3 m od dna reaktora doprowadza się za pomocą jednego doprowadzenia mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi $1 : 2,3$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $70,3 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$. Na wysokości 5 m licząc od podstawy reaktora doprowadza się mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi $1 : 2,5$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $76,75 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$. Układ pozostaje w równowadze, jeżeli do reaktora doprowadza się $0,887 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ kwasu siarkowego o stężeniu $240 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ i odprowadza $0,914 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ roztworu zawierającego $245,7 \text{ kg}$ siarczanu hydroksyloaminy, $40,7 \text{ kg}$ siarczanu amonowego i $36,3 \text{ kg}$ wolnego kwasu siarkowego.

Wytworzone w procesie gazowe produkty uboczne oraz nieprzereagowany wodór i tlenek azotu odprowadza się do komina i spala w pochodni. Przy tym sposobie doprowadzenia mieszaniny zawierającej tlenek azotu — wodór na wytworzenie 1 tony siarczanu hydroksyloaminy zużywa się:

NO	— 502 kg
H ₂	— 73,6 kg
H ₂ SO ₄	— 871 kg

Ilość tlenu azotu przereagowanego w kierunku wytworzenia gazowych produktów ubocznych wynosi 10% . Spada wydajność z jednostki objętości roztworu reakcyjnego do $27,3 \text{ kg}/\text{NH}_2\text{OH}/2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3 \cdot \text{godzinę}$.

Przykład III. Proces prowadzi się w tym samym reaktorze co w przykładzie I i II stosując tą samą ilość roztworu reakcyjnego, taki sam rodzaj kwasu siarkowego, stężenie wolnego kwasu siarkowego w roztworze

reakcyjnym, ilość i rodzaj katalizatora oraz temperaturę procesu. Również ogólna ilość doprowadzonego tlenu azotu i wodoru do reaktora przypadająca na jednostkę czasu jest identyczna i wynosi $92,1 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę} \cdot 1202,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$ o średnim stosunku objętościowym $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$.

Inne są natomiast średnie stosunki $\text{NO} : \text{H}_2$ w doprowadzanych mieszaninach $\text{NO}-\text{H}_2$ w poszczególnych częściach reaktora. I tak w dolnej części reaktora doprowadza się do niego za pomocą dwóch doprowadzeń mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,4$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $73,6 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$. Na wysokości 3 m licząc od dna reaktora doprowadza się mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ a mianowicie $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $61,4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$. Na wysokości 5 m licząc od dna reaktora wprowadza się do cieczy reakcyjnej mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi objętościowemu $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $67,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$.

Układ pozostaje w równowadze, jeżeli do reaktora doprowadza się $0,950 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ rozcieńczonego kwasu siarkowego o stężeniu $240 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ i odprowadza $0,979 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ roztworu zawierającego $283,5 \text{ kg}$ siarczanu hydroksyloaminy, $27,1 \text{ kg}$ siarczanu amonowego i $38,95 \text{ kg}$ wolnego kwasu siarkowego.

Nieprzereagowany wodór i tlenek azotu oraz wytworzone w procesie gazowe produkty uboczne odprowadza się do komina i spala w pochodni.

Przy tym sposobie doprowadzenia mieszaniny reakcyjnej osiąga się znacznie lepsze wyniki niż przy poprzednio opisanych.

Na wytworzenie 1 tony siarczanu hydroksyloaminy zużywa się:

NO	— 436,0 kg
H ₂	— 63,8 kg
H ₂ SO ₄ (100%)	— 805,0 kg

Ilość tlenu azotu przereagowanego w kierunku wytworzenia gazowych produktów ubocznych jest też mniejsza niż w poprzednio opisanych sposobach pracy i wynosi 6%. Zwiększyła się wydajność z jednostki objętości roztworu reakcyjnego osiągając $31,5 \text{ kg (NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3 \text{ godzinę}$.

Przykład IV. Proces prowadzi się w tym samym reaktorze co w przykładach I, II i III stosując tą samą ilość roztworu reakcyjnego wynoszącą 9 m^3 , ilość i rodzaj katalizatora, stężenie wolnego kwasu siarkowego w roztworze reakcyjnym oraz temperaturę procesu.

Ogólna ilość doprowadzonej gazowej mieszanki reakcyjnej składającej się z NO i H₂ wynosi jak w poprzednich przykładach $294,6 \text{ Nm}^3/\text{godzinę}$ o stosunku objętościowym $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$. Inne są jednak średnie stosunki objętościowe w doprowadzanych mieszaninach tlenu azotu i wodoru w poszczególnych częściach reaktora.

Na wysokości 0,5 i 1,5 m licząc od dna reaktora doprowadza się do reaktora za pomocą dwóch doprowadzeń mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi objętościowemu $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,4$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $73,6 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$.

Mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi objętościowemu $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2,2$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $67,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$ doprowadza się na wysokości 3 m licząc od dna reaktora. W doprowadzeniu usytuowanym na poziomie 5 m licząc od dna reaktora wprowadza się do cieczy reakcyjnej za pomocą jednego lub kilku doprowadzeń mieszaninę tlenu azotu i wodoru o średnim składzie odpowiadającym stosunkowi objętościowemu $\text{NO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ w ilości $30,7 \text{ Nm}^3 \text{ NO/godzinę}$ i $61,4 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{godzinę}$.

Układ pozostaje w równowadze, jeżeli do reaktora doprowadza się $0,952 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ rozcieńczonego kwasu siarkowego o stężeniu $240 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ i odprowadza $0,981 \text{ m}^3/\text{godzinę}$ roztworu zawierającego 287 kg siarczanu hydroksyloaminy, $24,5 \text{ kg}$ siarczanu amonu i 39 kg wolnego kwasu siarkowego.

Nieprzereagowany tlenek azotu i wodór oraz wytworzone w procesie gazowe produkty uboczne doprowadza się do komina i spala w pochodni.

Przy tym sposobie doprowadzenia mieszanki reakcyjnej osiąga się najlepsze rezultaty.

Na wytworzenie 1 tony siarczanu hydroksyloaminy zużywa się:

NO	— 430 kg
H ₂	— 63 kg
H ₂ SO ₄ (100%)	— 798 kg

Ilość tlenu azotu przereagowanego w kierunku wytwarzania gazowych produktów ubocznych wynosi 6%, a wydajność z jednostki objętości roztworu reakcyjnego $31,9 \text{ kg (NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4/\text{godzinę}$.

Załączona tablica ilustruje, jak kształtuje się zużycie surowców, ilość powstałych produktów ubocznych oraz wydajność objętościowa procesu otrzymywania soli hydroksyloaminy w opisanych przykładach.

Zużycie tlenu azotu i wodoru na wytworzenie jednostki wagowej siarczanu hydroksyloaminy można dodatkowo zmniejszyć przez dodatkową zastosowanie cyrkulacji gazów wylotowych gromadzących się w górnej części reaktora.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy na drodze reakcji tlenu azotu z wodorem w obecności rozcieńczonego roztworu kwasu mineralnego i katalizatora w postaci platyny naniesionej na kwasoodpornym nośniku w pionowym reaktorze, zaopatrzonym w przewody umieszczone na różnych poziomach reaktora, doprowadzające mieszaninę gazową zawierającą tlenek azotu z wodorem, z n a m i e n n y t y m, że średni stosunek stężenia $\text{NO} : \text{H}_2$ w mieszaninie gazowej doprowadzanej na niższe poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora jest mniejszy niż w mieszaninie gazowej doprowadzanej na wyższe poziomy przestrzeni reakcyjnej reaktora.

Tablica

Nr przykładu	1	2	3	4
Stosunek $\text{NO} : \text{H}_2$ w doprowadzanej mieszance				
doprowadzenie dolne	1 : 2,2	1 : 1,8	1 : 2,4	1 : 2,4
doprowadzenie środkowe	1 : 2,2	1 : 2,3	1 : 2,0	1 : 2,2
doprowadzenie górne	1 : 2,2	1 : 2,5	1 : 2,2	1 : 2,0
ogólnie	1 : 2,2	1 : 2,2	1 : 2,2	1 : 2,2
Zużycie surowców na 1000 kg $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$				
NO (100%) kg	457	502	436	430
H_2 (100%) kg	67,3	73,6	63,8	63
H_2SO_4 (100%) kg	832	871	805	798
Produkty uboczne:				
Ilość powstałego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}$ na 1000 kg $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ w kg	121	166	96	85
% NO przereagowanego w kierunku gazowych produktów ubocznych	6	10	4	4
Wydajność objętościowa procesu w kg $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ m ³ · godzinę	30	27,3	31,5	31,9