



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 i, 7/04

Zgłoszono: 30.IV.1964 (P 104 460)

Pierwszeństwo: 21.VI.1963 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 01 b 7/04

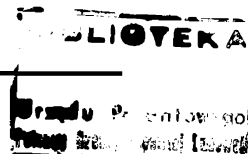
Opublikowano: 5.I.1967

UKD 661.411/414

Współtwórcy wynalazku: inż. Wilhelm Schmidt, dr Karl Hass, Dr Hans Epler

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania chloru z chlorowodoru gazowego lub z jego roztworu wodnego przez utlenianie kwasem azotowym



1

Wiadomo, że kwas solny można utleniać kwasem azotowym do chloru i chlorku nitrozyłu albo do chloru i NO_2 , zależnie od warunków reakcji. Jednak wszystkie znane dotychczas sposoby są obciążone dużymi wadami. Jeżeli jako czynnik utleniający stosuje się tani techniczny kwas azotowy, to zgodnie z równaniem:



obok chloru otrzymuje się chlorek nitrozyłu jako produkt uboczny, którego przeróbka w celu odzyskania kwasu azotowego nie jest dotychczas dostatecznie opanowana. Ponadto okazało się, że z przyczyn termodynamicznych utlenianie kwasu solnego kwasem azotowym nie może przebiegać aż do całkowitego zużycia jednego ze składników reakcji, lecz prowadzi do ustalenia się stanu równowagi, w którym znaczne ilości obu kwasów pozostają w postaci nieprzereagowanej. Również usunięcie wody zarówno wprowadzonej z substratami jak i powstałej w wyniku reakcji jest połączone z trudnościami, bowiem nie można otrzymać neutralnych destylatów z przereagowanych do stanu równowagi roztworów, które zawierają nadal znaczne ilości kwasów. Natomiast w przypadku użycia stężonego kwasu azotowego (90—100%) nie otrzymuje się chlorku nitrozyłu, lecz reakcja przebiega następująco:



2

przy czym na 1 mol wytworzonego chloru zużywa się 2 mole kwasu azotowego. Ponadto już po upływie krótkiego okresu czasu kwas azotowy rozcieńczony wodą, powstałą w reakcji należy ponownie zatężyć, a powstały NO_2 przeprowadzać w stężony kwas azotowy, z czym wiążą się znaczne trudności techniczne. Również użycie w powyższym sposobie stężonego kwasu siarkowego w charakterze środka wiążącego wodę nie usuwa tych wad.

Sposób według wynalazku polega na utlenianiu kwasu solnego kwasem azotowym w obecności chlorków i/lub azotanów, których rozpuszczalność w wodzie jest tak duża, że można otrzymywać je w postaci 40—60 procentowych wagowo roztworów. W tym celu stosuje się wymienione sole, zwłaszcza chlorki metali pierwszych trzech grup i grupy ósmej układu okresowego pierwiastków, na przykład litu, potasu, sodu, magnezu, wapnia, strontu, cynku, kadmu, glinu, niklu, kobaltu lub żelaza. Szczególnie jednak korzystne są sole, które nie ulegają rozkładowi hydrolitycznemu, jak na przykład LiCl .

W takich roztworach utlenianie kwasu solnego przebiega niespodziewanie szybko i prawie ilościowo według poniższego równania:

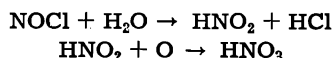


Wodę powstałą w reakcji można usunąć z poreakcyjnego roztworu chlorków metali prawie bez strat cennego kwasu azotowego, ponieważ roztwór ten zawiera już tylko niewiele kwasu.

Proces utleniania HCl prowadzi się przy stężeniach soli w roztworze, mieszczących się w zakresie 40—60 procent wagowo, najkorzystniej w zakresie 45—55 procent wagowo, to jest zateżnieniu poddaje się roztwory soli o stężeniu 40—45 procent wagowo. Stężenie roztworu soli wprowadzanego do reaktora wynosi 55—60 procent wagowo, przy czym stosunek wagowy HCl, poddawanego utlenianiu, do ilości soli zawartej w roztworze wprowadzanym mieści się w zakresie 1 : 6 do 1 : 6,5.

Chlor otrzymany w wyniku reakcji można oddzielić od chlorku nitrozyłu na drodze destylacji prowadzonej w niskiej temperaturze lub pod ciśnieniem, przy czym produkt końcowy otrzymuje się w postaci bardzo czystej.

Chlorek nitrozyłu, otrzymany jako produkt odpadowy, zawiera cały azot z wprowadzonego do reakcji kwasu azotowego. Można go w znany sposób rozłożyć i odzyskać kwas azotowy przez rozpuszczenie chlorku nitrozyłu w wodzie i jednocześnie, albo w następnej kolejności utlenianie tlenem lub gazami zawierającymi tlen, przy czym reakcje przebiegają w następujący sposób:



Otrzymaną mieszaninę kwasów azotowego i solnego można pod ciśnieniem atmosferycznym zagęścić do stężenia około 160 g HCl/l i 295 g HNO₃/l. Z drugiej strony powstały kwas solny można następnie utlenić kwasem azotowym do chloru i chlorku nitrozyłu. Mieszaninę kwasów, otrzymaną przez rozkład chlorku nitrozyłu, można następnie zawrócić do reaktora i po dodaniu dalszej ilości kwasu solnego, znowu poddać reakcji. W sposobie według wynalazku można za tym prowadzić proces w cyklu zamkniętym, co umożliwia otrzymywanie chloru z kwasu solnego prawie bez strat. Szkody spowodowane korozją, które zazwyczaj są tak poważne, w sposobie według wynalazku zostają ograniczone do minimum, dzięki temu, że proces prowadzi się w zakresie względnie niskich temperatur.

Do dalszych zalet sposobu według wynalazku należy możliwość stosowania zanieczyszczonego kwasu solnego, gdyż nie ma obawy zatrucia katalizatora, oraz małe rozmiary aparatury dzięki tak dużej szybkości reakcji.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się przykładowo w 50 procentowym wagowo roztworze chlorku litowego, w reaktorze z materiału kwasoodpornego jak porcelana pokryta szkliwem, szkło, kwarc albo stal emaliowana lub wyłożona wykładziną, na przykład z grafitu lub innego materiału kwasoodpornego. Ponadto reaktor można wypełnić materiałem zwiększającym powierzchnię reakcyjną, na przykład pierścieniami Raschiga.

Gazy opuszczające reaktor składają się z chloru, chlorku nitrozyłu i pary wodnej obok małych ilości HCl i HNO₃ oraz śladowych ilości gazów obojętnych. Parę wodną, kwas solny i azotowy skrapla się w chłodnicy i zawraca do reaktora. Natomiast chlor i chlorek nitrozyłu, po osuszeniu z resztek pary wodnej, poddaje się destylacji w niskiej tem-

peraturze lub pod ciśnieniem. Czysty chlor można odbierać z głowicy kolumny, podczas gdy z dna kolumny można odprowadzać NOCl w postaci ciekłej. Z kolei chlorek nitrozyłu doprowadza się razem z powietrzem lub tlenem do płuczki wieżowej zasilanej z góry cieczą, która oprócz wody zawiera niewielkie ilości kwasu solnego i azotowego. Ciecz tę otrzymuje się przez destylację poreakcyjnego roztworu soli metali z reaktora. Wymywanie można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym, lub korzystniej pod zwiększonym ciśnieniem.

Jako płuczkę wieżową można użyć kolumnę półkową lub z wypełnieniem. Wskazane jest, aby kolumna w dolnej części była wyposażona w płaszczyznę chłodzącą lub węzownice chłodzące. Liczbę półek teoretycznych dobiera się w taki sposób, aby z kolumny odpływał nasycony roztwór HNO₃ i HCl, a z głowicy uchodził tlen lub azot. Stwierdzono, że do tego celu wystarczają cztery półki teoretyczne.

Ciecz odprowadzaną z kolumny zawraca się ponownie do reaktora. Po uzupełnieniu 2 molami gazowego chlorowodoru lub jego roztworem wodnym do uzyskania stosunku molowego HNO₃ : HCl = 1 : 1, ciecz ta może ponownie reagować.

Ciecz służącą do rozkładu i utleniania chlorku nitrozyłu otrzymuje się z poreakcyjnego roztworu soli metali przez destylację, przy czym korzystnie jest pierwszą, silniej kwaśną frakcją destylatu doprowadzać do dolnej części kolumny, środkową frakcją zasilać głowicę kolumny, a prawie obojętną resztę — odrzucać.

Urządzenie nadające się do przeprowadzenia sposobu według wynalazku przedstawiono schematycznie na załączonym rysunku.

Do reaktora 1 z wypełnieniem wprowadza się przez pompę 11 roztwór chlorków lub azotanów metali o stężeniu 40—60% wagowych, a następnie przewodem 16 gazowy HCl. Chlorowódor utlenia się kwasem azotowym spływającym do reaktora w postaci mieszaniny z kwasem solnym z płuczki wieżowej 15 poprzez przewód 22 i chłodnicę zwrotną 2. Wymaganą temperaturę reakcji utrzymuje się za pomocą płaszcza grzejnego lub węzownicy grzejnej. Temperatura reakcji ustala się w punkcie wrzenia zawartości reaktora i zwykle, po zapoczątkowaniu reakcji, utrzymuje się bez zmiany dzięki ciepłu reakcji.

Mieszaninę gazów opuszczających reaktor uwalnia się w chłodnicy zwrotnej 2 od pary wodnej oraz kwasu solnego i azotowego i poprzez suszarkę 3 oraz wymienniki ciepła 4 i 5 doprowadza do kolumny rektyfikacyjnej 6. Oddzielony chlor przechodzi z kolumny poprzez wymiennik ciepła 5 do płuczki 14, gdzie można uwolnić go od śladów NOCl, po czym z przewodu 17 odbiera się czysty produkt.

Chlorek nitrozyłu odprowadza się z kolumny rektyfikacyjnej poprzez przewód 18 i wymiennik ciepła 4 do płuczki wieżowej 15 i tam poddaje hydrolizie działając na destylatem pochodzącym z kotła destylacyjnego 9, w którym zagęszcza się roztwór chlorków lub azotanów, stanowiących środowisko reakcyjne w czasie utleniania HCl. Destylat ten oziębia się w chłodnicy 12 i doprowadza na głowicę płuczki wieżowej.

Działaniem tlenu lub gazów zawierających tlen, które doprowadza się do płuczki wieżowej przewodem 19, produkt hydrolizy przeprowadza się w mieszaninę kwasu solnego i azotowego, która spływa do reaktora 1. Roztwór soli rozcieńczony już w wysokim stopniu w reaktorze 1 uwalnia się w odgazowywaczu 8 od większej części rozpuszczonych gazów i nieprzereagowanych kwasów. Gazy i opary doprowadza się do chłodnicy 2, gdzie składniki podatne do kondensacji zostają skroplone i zawracają do reaktora 1. Odgazowany i prawie wolny od kwasów roztwór soli przesyła się następnie do kotła destylacyjnego 9. Odpędzoną z kotła 9 wodę doprowadza się jako wodę płuczającą do płuczki wieżowej 15, po czym roztwór soli zagęszcza dalej w kotle destylacyjnym 10, który służy do usuwania wody w ilości odpowiadającej ilości powstałej w reakcji. Roztwór soli metali, teraz już prawie obojętny zawraca się poprzez pompę 11 do reaktora 1. Ponadto na rysunku — 7 oznacza deflagmator, 11 i 13 — pompy, 20 — przewód dla destylatu z kotła 9 i 21 — przewód dla gazów odlotowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chloru z chlorowodoru gazowego lub z jego roztworu wodnego przez utlenianie kwasem azotowym, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w stężonych roztworach chlorków i/lub azotanów metali pierwszych trzech grup i grupy ósmej układu okresowego pierwiastków, po czym z produktu reakcji, zawierającego chlor i chlorek nitrozylu oddziela się chlor na drodze destylacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że NOCl oddzielony od chloru przeprowadza się w znany sposób na drodze hydrolizy i utlenienia tlenem lub gazami zawierającymi tlen, pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w mieszaninę HNO_3 i HCl , którą zawraca się do procesu utleniania chlorowodorem.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że wodę powstałą w reakcji utleniania oddestylowuje się od roztworu soli i częściowo zużywa do rozkładu hydrolitycznego uprzednio oddzielonego NOCl.

