



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.IX.1964 (P 105 640)

Pierwszeństwo: _____

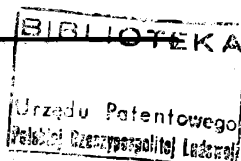
Opublikowano: 30.IX.1966

Kl. 12 i, 21/40

MKP C 01 b

21/40

UKD
661.56:661.98.074.
.512+661.565



Współtwórcy wynalazku: Witold Janiczek, Eugeniusz Błasiak

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu azotowego o stężeniu ponad 70% przez selektywne oddestylowanie tlenku azotu z mieszaniny dwutlenku azotu i wody pod ciśnieniem. z zastosowaniem wody jak czynnika chłodzącego do deflegmacji wyższych tlenków azotu z odpędzonych gazów.

Znany jest sposób wytwarzania kwasu azotowego o stężeniu przekraczającym stężenie azeotropowe wynoszące 68% i dochodzącym do ponad 90% na drodze selektywnego oddestylowania tlenków azotu z mieszanin ciekłych tlenków azotu i wody. Znany jest również sposób połączenia tego procesu z ponownym utlenieniem odpędzonego tlenku azotu do dwutlenku azotu za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego, o stężeniu poniżej 68%. w wyższej temperaturze, przez zawrócenie powstałego dwutlenku azotu do procesu pierwszego i przez zamknięcie w ten sposób obu procesów w jedną całość sprowadzającą się do przeróbki kwasu azotowego o stężeniu znacznie niższym od azeotropowego na kwas o stężeniu znacznie wyższym od azeotropowego. Znany jest także sposób włączenia do tego procesu dalszego zagęszczenia otrzymanego kwasu do dowolnie wysokiego stężenia, nawet przekraczającego 99%.

W znanych rozwiązaniach aparaturowych przewidywano prowadzenie procesu selektywnego oddestylowania tlenku azotu z mieszanin ciekłych tlenków azotu i wody w kolumnie z nasadzoną

2

chłodnicą zwrotną — deflegmatorem, której zadaniem było wykroplenie dwutlenku azotu z wydzielającej się gazowej mieszaniny $\text{NO}_2 + \text{NO}$ i zawrócenie wykroplin do procesu destylacji. Z uwagi na niską temperaturę rosy dwutlenku azotu wynoszącą 22° oraz pożądany wysoki stopień jego wykroplenia — przewidywano w dotychczas znanych sposobach — deflegmację dwutlenku azotu w niskich temperaturach na poziomie około -10°C , co wymagało korzystania ze specjalnych urządzeń chłodniczych.

Sposób według wynalazku pozwala na zastosowanie zwykłego chłodzenia wodnego do deflegmacji — NO_2 z odpędzonych tlenków pod warunkiem prowadzenia tego procesu pod ciśnieniem, co na zasadzie powszechnie znanej zależności temperatury rosy od ciśnienia pozwala na uzyskanie przy pomocy zwykłej wody chłodzącej takiego stopnia wykroplenia $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ jaki jest właściwy dla procesu prowadzonego pod zwykłym ciśnieniem, lecz przy zastosowaniu jako środka chłodzącego solanki o temperaturze -10°C . Sposób według wynalazku daje oszczędność zużycia energii na wytwarzanie zimna i likwiduje nakłady inwestycyjne na instalację chłodniczą, co decyduje, że nowe rozwiązanie jest znacznie bardziej ekonomiczne w jednostkach dużych, mimo dodatkowego zużycia energii mechanicznej lub cieplnej na sprężanie tlenków azotu.

Ciśnienie pod jakim prowadzi się proces desty-

lacji powinno być dostosowane do temperatury wody chłodzącej. Jeżeli temperatura wody chłodzącej wynosi 25°, można prowadzić proces pod ciśnieniem 3—5 atmosfer.

W okresach zimowych, lub też przy stosowaniu do chłodzenia zimnych wód głębinowych, ciśnienie to może być odpowiednio mniejsze na przykład 1,5—3 atn. Prowadzenie procesu destylacji pod ciśnieniem można zrealizować stosując odpowiednią sprężarkę podającą gazowe tlenki pod właściwym ciśnieniem do kolumny destylacyjnej. W przypadku gdy tlenki azotu zasilające kolumnę destylacyjną składają się prawie wyłącznie z NO_2 — N_2O_4 i nie zawierają względnie zawierają małe ilości NO można zastosować postępowanie kombinowane dające poważne oszczędności energii sprężania.

Postępowanie to polega na tym, że dwutlenek azotu poddaje się wstępnemu sprężeniu do ciśnienia wystarczającego do jego całkowitego wykroplenia przy pomocy zwykłej wody chłodzącej to znaczy do ciśnienia około 2 atmosfer, przy którym temperatura wykroplenia wynosi około 37°C, a następnie — po wykropleniu — kondensat wtłacza się pod ciśnieniem 3—5 atmosfer do odparownika, w którym ciekły N_2O_4 odparowuje ponownie i jako gaz o tym samym ciśnieniu wprowadzany jest do kolumny destylacyjnej. Pompa do ciekłego N_2O_4 może być zastąpiona przez hydrostatyczne ciśnienie słupa ciekłych tlenków pod warunkiem umieszczenia wykraplacza tlenków na odpowiedniej wysokości nad odparownikiem przy czym 7 m różnicy wysokości daje 1 atmosferę nadwyżki ciśnienia. Sprężanie wstępne może być zupełnie wyeliminowane w przypadku dysponowania wodą chłodzącą o temperaturze wyraźnie niższej od punktu rosy dwutlenku azotu pod zwykłym ciśnieniem (wynoszącego 22°C) np. 15°C.

Zastąpienie sprężania dwutlenku azotu do pełnego ciśnienia panującego w kolumnie destylacyjnej przez jedną z powyższych kombinacji wykrapiania i ponownego odparowania pod ciśnieniem jest ekonomicznie uzasadnione w przypadku dysponowania dużymi ilościami odpadowej pary grzejnej.

Poniższe przykłady przedstawiają dwa z wielu możliwych sposobów zastosowania wynalazku w instalacjach do przeróbki kwasu azotowego rozcieńczonego na kwas wysoko stężony metodą selektywnego odpędzania tlenku azotu z mieszanin tlenków azotu i wody. Odpowiadające tym przykładom schematy przedstawione są na fig. fig. 1 i 2.

Przykład I. Kolumna 1 pracująca pod ciśnieniem 3 do 5 atmosfer, w której zachodzi proces odpędzania NO z mieszaniny ciekłych tlenków azotu i wody jest zasilana dołem sprężonymi do tego ciśnienia gazowymi tlenkami azotu, pochodzącymi z odgazowania gotowego stężonego kwasu azotowego. Szczyt kolumny 1 zraszany jest słabym kwasem azotowym jaki powstaje z przemycia gazu odlotowego wodą w płuczce 2, nieco niżej wprowadza się ciekłą mieszaninę N_2O_4 i N_2O , jaka wykrapla się z gazu odlotowego w deflegmatorze 3 zasilanym zwykłą wodą chłodzącą. Gaz

opuszczający płuczkę wodną 2 składa się prawie wyłącznie z tlenku azotu. Rozpręża on się w zaworze 5, z ciśnienia 3—5 atmosfer do ciśnienia zwykłego i odprowadzony zostaje do dolnej części kolumny utleniającej 6. Odciek z kolumny 1 stanowi 80—90% kwas azotowy zawierający rozpuszczalne tlenki azotu. Po przejściu przez zawór redukcyjny 4 wchodzi on także do kolumny utleniającej 6.

Kolumna utleniająca 6 wyposażona jest w dolnej części w grzejnicę parową dostarczającą ciepła do endotermicznej reakcji utleniania tlenku azotu kwasem azotowym. Wypełnienie kolumny podzielone jest na 3 części. Dolna część znajdująca się bezpośrednio nad wlotem tlenku azotu zraszana jest rozcieńczonym np. 50% kwasem azotowym sprowadzanym z zewnątrz, który utleniając NO do NO_2 rozcieńcza się i jako słaby odciek odprowadzany zostaje z dna kolumny jako produkt uboczny. Środkowa część wypełnienia zraszana jest odciekiem z kolumny 1. Tutaj część tego odcieku ulega przy pomocy gorących gazów oddestylowaniu w postaci wysoko stężonych par HNO_3 , druga część ulega rozcieńczeniu i bierze udział w utlenianiu reszty NO do NO_2 . Część oparów ulega deflegmacji w chłodnicy 7 utrzymywanej w temperaturze 40—70°C i zostaje zawrócona do kolumny 6 jako zroszenie górnej części wypełnienia. Gazy przechodzące przez chłodnicę 7 składają się prawie wyłącznie z dwutlenku azotu i pary kwasu azotowego.

Większość par kwasu azotowego wraz z małą częścią dwutlenku azotu ulega wykropleniu w kondensatorze wodnym 10. Wykropliny te spływają do kolumny bielącej 8, gdzie odpędzony zostaje rozpuszczony w nich NO_2 . Po schłodzeniu do normalnej temperatury w chłodnicy wodnej 9, wykropliny te w postaci około 99 procentowego kwasu azotowego, stanowią produkt końcowy. Dwutlenek azotu wraz z resztą niewykroplonych par kwasu azotowego pobierany jest z chłodnicy 10 przez sprężarkę 11, która spręża go do ciśnienia 3—5 atmosfer i podaje do dolnej części kolumny 1, czym cały cykl zostaje zamknięty.

Przykład II. Cały układ według schematu na fig. 2 jest w zasadzie identyczny jak w przykładzie I, z tym, że zamiast sprężarki pracuje tutaj układ złożony z chłodnicy — wykraplacza 11 pompy 12 i odparowacza 13. Chłodnica 11 zasilana jest wodą chłodzącą o temperaturze 15°C, co wystarcza do całkowitego wykroplenia dwutlenku azotu, który w postaci ciekłej pobiera pompa 12, i wtłacza pod ciśnieniem 3—5 atmosfer do odparowacza 13, gdzie tlenki azotu ulegają ponownemu odparowaniu i pod tym samym ciśnieniem wprowadzone zostają do kolumny 1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego, o stężeniu przekraczającym 70% na drodze selektywnego odpędzenia tlenku azotu z mieszanin ciekłych tlenków azotu i wody względnie wodnych

roztworów kwasu azotowego z zastosowaniem deflegmacji dwutlenku azotu z wydzielających się gazów przez ich ochłodzenie **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w granicach 1,5 — 5 atmosfer

ciśnienia całkowitego, dobranym tak, by w temperaturze środka chłodzącego zastosowanego do deflegmacji, większa część dwutlenku azotu zawartego w odpędzonych gazach — uległa wykropleniu.

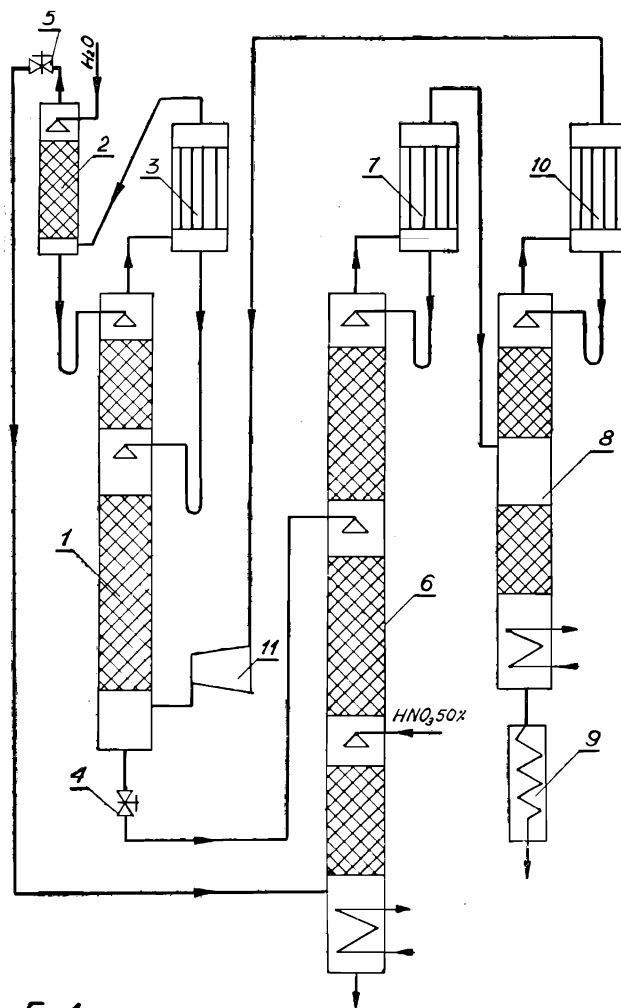
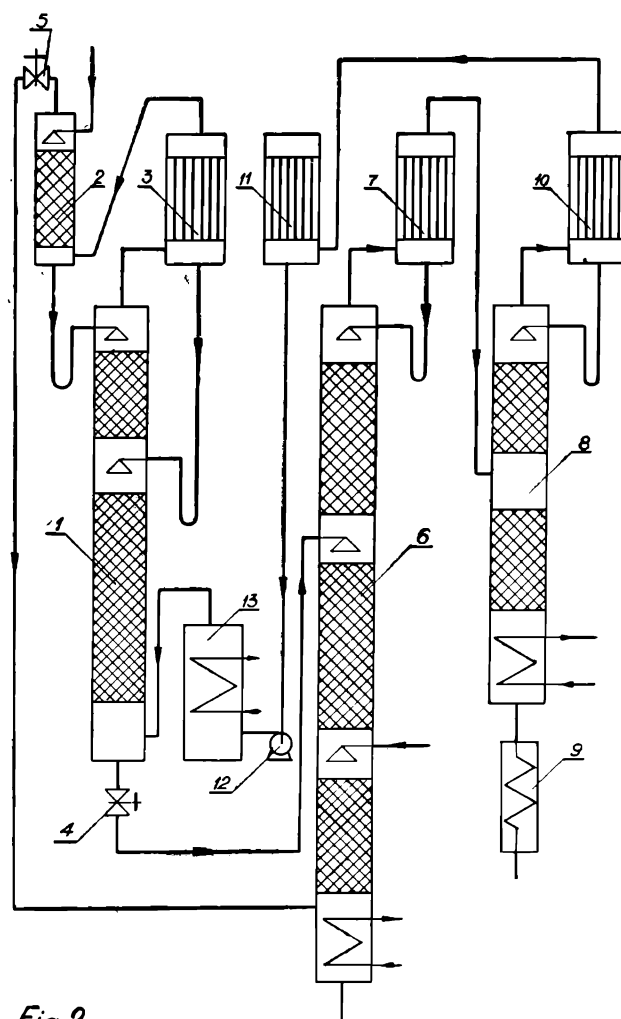


Fig. 1.

*Fig 2.*