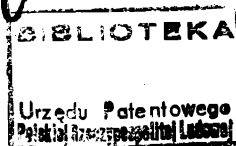


CO 16 21/40



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46241

Kl. ~~12 i, 28~~

Kl. internat. C 01 b

12 i, 21/40

Zakłady Azotowe im. Pawła Findera *)

Chorzów, Polska

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego

Patent trwa od dnia 14 stycznia 1960 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania stężonego kwasu azotowego z kwasu o średnim stężeniu, np. około 50%-ego to jest kwasu jaki w przemyśle wytwarza się w największych ilościach, i który posiada najniższą cenę. Jak wiadomo, przez rektyfikację można otrzymać jedynie azeotrop o stężeniu około 68%. Aby otrzymać kwas bardziej stężony, stosuje się w znany sposób albo środki odwadniające jak np. kwas siarkowy, albo przeprowadza się wodę zawartą w tym kwasie na kwas azotowy drogą reakcji z czterotlenkiem azotu i tlenem pod wysokim ciśnieniem.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie kwasu o stężeniu dowolnie wysokim z kwasu rozcieńczonego lub średnio stężonego bez użycia środków odwadniających w rodzaju kwasu siarkowego i bez użycia tlenu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr Eugeniusz Błasiak i mgr Witold Janiczek.

Wbrew dotychczasowym poglądom jakoby działając czterochlorkiem azotu na wodę według reakcji $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ można było uzyskać stężenie kwasu jedynie tylko nie wiele wyższe od stężenia azeotrupu okazało się, że można otrzymać kwas o stężeniu przekraczającym 90% jeżeli reakcję poprowadzi się w środowisku diekłym przy równoczesnym usuwaniu z środowiska reakcyjnego powstającego tlenku azotu. Tlenek azotu jest najbardziej lotny ze wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej, wobec czego jego usuwaniu sprzyja podwyższanie temperatury, zmniejszanie ciśnienia lub przepuszczenie przez ciekłą mieszaninę reakcyjną obojętnego gazu. Najbardziej celowe okazało się odpędzanie tlenku azotu razem z gazowym czterotlenkiem, który można wygotować z ciekłego środowiska reakcji a po oddzieleniu od tlenku azotu drogą deflegmacji zawracać do tego środowiska w stanie ciekłym. W ten sposób nadmiar czterotlenku nie biorący udziału

w reakcji służy jako gaz do odpędzania tlenu azotu.

Reakcję w fazie ciekłej między czterotlenkiem azotu i wodą, zwaną w dalszym ciągu opisu reakcją główną, można prowadzić okresowo w kotle zaopatrzonym w kolumnę rektyfikacyjną i deflegmator, jednakże lepiej prowadzić ją w sposób ciągły w urządzeniu o charakterze kolumny rektyfikacyjnej, z której wylot gazowy stanowi tlenek azotu, a odciek surowy stężony kwas azotowy. Pod nazwą „surowy” rozumie się tu stężony kwas azotowy zawierający znaczną ilość rozpuszczonego czterotlenku azotu. Kolumnę zasila się na odpowiednio dobranych poziomach kwasem azotowym średnio stężonym oraz czterotlenkiem azotu. Czterotlenek potrzebny do reakcji głównej uzyskuje się według wynalazku przez utlenianie tlenu azotu odpędzonego ze środowiska tej reakcji, a ponadto przez odpędzanie czterotlenku z wyprodukowanego surowego stężonego kwasu. Utlenianie tlenu azotu kwasem azotowym jest procesem znanym i zachodzi z kwasem o dowolnym stężeniu przy odpowiednio wysokiej temperaturze. Jeżeli stosować do utleniania tlenu kwas o średnim stężeniu, np. około 50%-wy można w urządzeniu o charakterze kolumny rektyfikacyjnej otrzymać czysty czterotlenek jako destylat i kwas osłabiony do np. około 10% jako odciek. Również znane jest odpędzanie czterotlenku ze stężonego kwasu azotowego zwane odbielaniem kwasu.

Sposobem według wynalazku reakcję główną i oba procesy pomocnicze to jest dotlenianie tlenu azotu i odpędzanie czterotlenku z surowego stężonego kwasu, prowadzi się równocześnie w układzie cyklicznym w sposób ciągły. Do cyklu wprowadza się kwas azotowy średnio stężony a odprowadza kwas azotowy stężony i kwas bardzo rozcieńczony. Prowadzenie procesu wymaga nakładu energii na podgrzewanie i na chłodzenie. Odmian cyklu według wynalazku może bardzo wiele, gdyż każda zmiana polegająca czy to na zmianie ostrości poszczegółnej rektyfikacji, czy na doprowadzeniu półproduktu na inny poziom kolumny rektyfikacyjnej, czy wreszcie zmian założenia co do stężeń produktów otrzymywanych, lub zmiana stężenia kwasu, z którego się wychodzi, pociąga za sobą szereg zmian ilościowych lub jakościowych w procesach wchodzących do cyklu. Możliwe jest również włączenie do cyklu rektyfikacji otrzymanego kwasu o wysokim stę-

żeniu, aby to stężenie podnieść do 99% i powyżej.

Opisane poniżej dwa przykłady stanowią dwie odmiany spośród możliwych licznych odmian wykonania sposobu według wynalazku. Rysunki służyć do wyjaśnienia tych przykładów, a mianowicie fig. 1 przedstawia schemat procesu cyklicznego według przykładu I, a fig. 2 — schemat według przykładu II.

Przykład I. 7,4 kmoli tlenu azotu pochodzącego z kolumny 1, w której zachodzi reakcja główna, dmuchawa 2 podaje rurociągiem 11 do kolumny dotleniającej 3, do której doprowadza się jednocześnie króćcem 12 roztwór 10 kmoli HNO_3 w 36 kmolach H_2O , (1260 kg kwasu azotowego 50%-wego) kolumna dotleniająca pracuje w temperaturze rzędu $100^\circ C$. Urządzenie do podgrzewania symbolizuje węzownica parowa 10. Odciek z kolumny dotleniającej zawiera 1 kmol HNO_3 w 35,3 kmolach H_2O (około 700 kg 9%-wego HNO_3). Ze szczytu kolumny dotleniającej odprowadzany jest gaz o składzie 12,9 kmoli NO_2 , 3,1 kmoli NO , 0,4 kmoli HNO_3 oraz 4 kmola H_2O . Gaz ten wchodzi przewodem 13 do górnej części kolumny 1 pod deflegmator 4. Tutaj gaz z kolumny dotleniającej miesza się z tlenkami azotu odpędzonymi ze środowiska reakcji i płynie do deflegmatora, gdzie następuje ochłodzenie do temperatury -10° , dzięki czemu wykróplone zostają z gazów praktycznie całkowicie pary wody i kwasu azotowego, oraz większość czterotlenku azotu. Przez deflegmator przechodzą jedynie 6,9 kmoli NO oraz 1,5 kmoli NO_2 . Niewykróplony gaz przechodzi do kolumny absorpcyjnej 5, na którą podaje się króćcem 14 3,5 kmola wody. W kolumnie absorpcyjnej zostaje prawie całkowicie wymyty NO_2 . Reszta, którą pobiera dmuchawa 2 stanowią 7,4 kmola NO . Odciek z kolumny absorpcyjnej składający się z 1 mola HNO_3 oraz 3 kmoli H_2O ścieka rurą obiegową 15 na górną półkę kolumny reakcyjnej 1, gdzie miesza się z flegmą i spływa po półkach kolumny reakcyjnej w przeciwnym kierunku do gazowych tlenków azotu odpędzanych ze środowiska reakcji. Z dołu kolumny 1 spływa do odgazownika 6 odciek, składający się z 9 kmoli HNO_3 , 3,2 kmoli H_2O i 10 kmoli NO_2 . Odciek ten zostaje uwolniony od czterotlenku azotu w kolumnie 6 pracującej w temperaturze około 90° dzięki ogrzewaniu węzownicą parową 7. Odpędzony dwutlenek azotu wprowadza się z powrotem do kolumny reakcyjnej 1 zaś odciek opuszczający kolumnę 6 króćcem 16, zawierają-

cy 9 kmoli HNO_3 oraz 3 kmole H_2O (625 kg 90,8%-wego HNO_3) odprowadzany jest albo w stanie gorącym do dalszego zagęszczania, albo stanowi po schłodzeniu produkt gotowy.

Przykład II. Do kolumny półkowej 1, w której przeprowadza się główną reakcję, dopływa rurociągiem 21 roztwór 5,3 kmola HNO_3 w 18,5 kmoli wody (668 kg HNO_3 50%-wego) oraz rurociągiem 22 gaz pozostały po wykropleniu produktu gotowego, składający się z 4,3 kmoli HNO_3 oraz 50,1 kmoli NO_2 . Wydzielające się z reakcji tlenki azotu przechodzą przez deflegmator 4 pracujący w temperaturze -10° , gdzie większość NO_2 ulega wykropleniu i zawróceniu do środowiska reakcji. Gaz po przejściu przez deflegmator 4 wypłukuje się jeszcze w kolumnie 5 za pomocą 3,5 kmoli wody wchodzącej króćcem 23, a uzyskany w ten sposób odciek złożony z 1 kmola HNO_3 i 3 kmoli H_2O odprowadza się rurą obiegową 24 do kolumny 1. Pozostały po myciu wodnym gaz składa się z 7,4 kmoli NO , które dmuchawa 2 podaje do kolumny dotleniającej 3 rurą 25. Do kolumny dotleniającej 3 wprowadza się króćcem umieszczonym w jednej trzeciej wysokości od dołu roztwór 3,9 kmoli HNO_3 w 13,6 kmoli H_2O (492 kg HNO_3 50%-wego) oraz na szczyt cały odciek z kolumny reakcyjnej 1 składający się z 24,4 kmoli HNO_3 , 14,6 kmoli H_2O i 27,9 kmoli NO_2 . Z dna kolumny dotleniającej pracującej w temperaturze około 100° podgrzewanej węzownicą 10 odprowadza się odciek zawierający 1 kmol HNO_3 i 35,3 kmoli H_2O zaś szczytem uchodzą gazy i pary, które przechodzą jeszcze przez deflegmator 8 utrzymywany w temperaturze 50° , w którym ulegają wykropleniu i zawróceniu do kolumny utleniającej wyżej wrzące frakcje kwasu azotowego. Z deflegmatora wychodzi rurociągiem 27 gaz składający się

z 12,5 kmoli HNO_3 , 0,3 kmoli H_2O i 50,1 kmoli NO_2 . Z gazu tego wykrapla się przez schłodzenie w chłodnicy wodnej 9 do temperatury 25° kondensat, który po odgazowaniu i zawróceniu odpędzonego NO_2 do strumienia gazu przed chłodnicą, stanowi produkt gotowy, składający się z 8,2 kmoli HNO_3 i 0,3 kmoli H_2O (520 kg HNO_3 99%-wego), który odprowadza się przewodem 28. Gaz pozostały po wykropleniu par kwasu o składzie 4,3 kmoli HNO_3 i 50,1 kmoli NO_2 zawraca się jak już zaznaczono, rurociągiem 22 do kolumny 1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego z kwasu o stężeniu średnim przez działanie czterotlenkiem azotu na wodę zawartą w rozcieńczonym kwasie azotowym, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności nadmiaru ciekłego czterotlenku azotu, przy czym powstający w wyniku reakcji tlenek azotu odpędza się ze środowiska wraz z nadmiarem czterotlenku azotu, a z otrzymanego surowego stężonego kwasu azotowego usuwa zawarty w nim jeszcze czterotlenek azotu i zawraca do reakcji zateżenia kwasu azotowego o średnim stężeniu, przy czym dodatkowo do reakcji tej doprowadza się jeszcze dwutlenek azotu otrzymany w znany sposób przez utlenienie odpędzonego ze środowiska reakcji tlenku azotu za pomocą kwasu azotowego o średnim stężeniu, przy czym wszystkie wymienione procesy prowadzi się w cyklu zamkniętym.

Zakłady Azotowe
im. Pawła Findera

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy

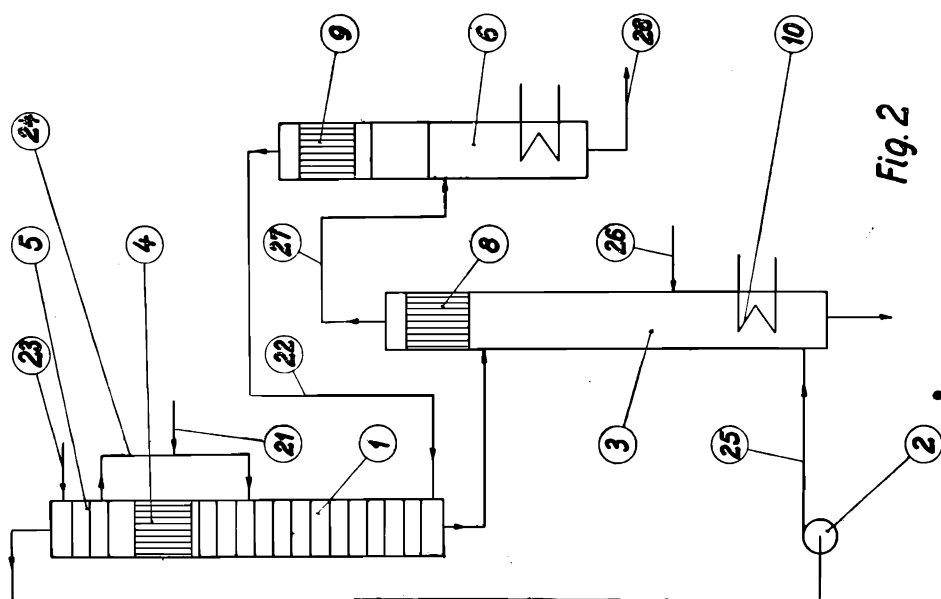


Fig. 2

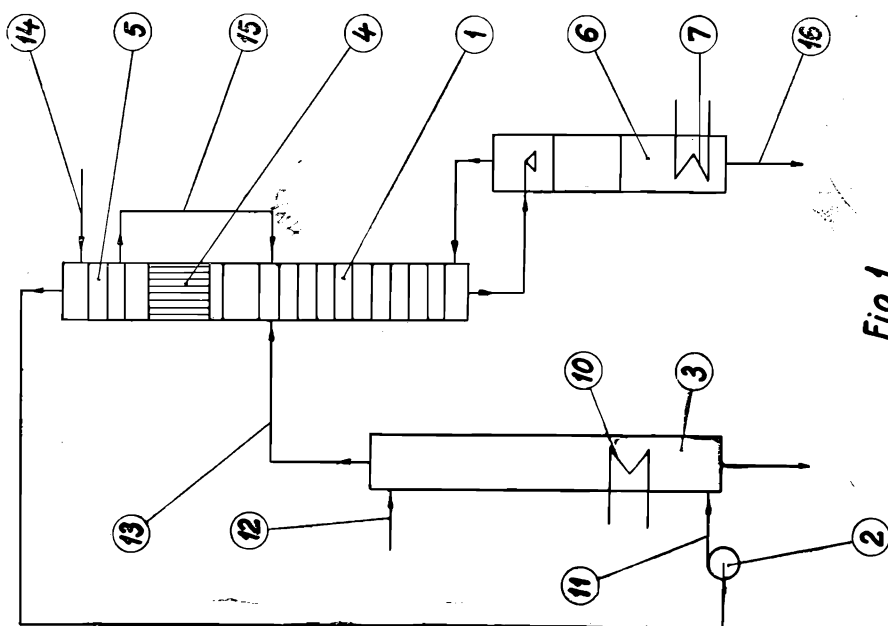


Fig. 1