



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.12.75 (P. 186028)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 17.09.1979

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C01B 21/14

Twórcy wynalazku: Łucja Matuszewska, Andrzej Krzysztoforski,
Marek Pochwalski, Stanisław Gnutek

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego,
Tarnów; Zakłady Azotowe im. Pawła Findera,
Chorzów (Polska)

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy drogą katalitycznej redukcji tlenu azotu wodorem w środowisku kwasu mineralnego w układach wielostopniowych cieczy i gazu. Znany jest sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy drogą katalitycznej redukcji tlenu azotu wodorem w środowisku kwasu mineralnego przedstawiony w opisie patentowym USA nr 3313595. Polega on na prowadzeniu procesu w sposób ciągły w wielostopniowym układzie cieczy, przy czym do pierwszego stopnia dodaje się świeży kwas mineralny, a z ostatniego stopnia odbiera się roztwór soli hydroksyloaminy. W miarę przebiegu procesu w kolejnych reaktorach następuje wzrost stężenia soli hydroksyloaminy i spadek stężenia wolnego kwasu.

W procesie stosuje się dwa stopnie w układzie gazu. Mieszanina świeżego wodoru i tlenu azotu doprowadzana jest równolegle do reaktorów pracujących z wyższymi stężeniami soli hydroksyloaminy (pierwszy stopień), a gazy wylotowe z tych reaktorów kierowane są do pozostałych reaktorów ciągu reakcyjnego pracujących z roztworami o wysokich stężeniach kwasu mineralnego (drugi stopień).

Przy prowadzeniu procesu w przedstawiony sposób powstaje stosunkowo niewiele produktów ubocznych, co pozwala na uzyskiwanie roztworów soli hydroksyloaminy zawierających niewielkie ilości soli amonowych z korzystnie kształtującymi się pa-

2

rametrami zużycia tlenu azotu i kwasu siarkowego na jednostkę wytworzonego produktu. Sposób ten nie pozwala jednak na uzyskanie niskiego wskaźnika zużycia wodoru na jednostkę wytwarzanego produktu, co spowodowane jest koniecznością stosowania nadmiaru wodoru w gazie kierowanym do procesu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Stosowanie nadmiaru wodoru, to jest odpowiednio wysokiego stosunku $H_2:NO$ niezbędne jest do utrzymania mieszanek gazowych poza granicami wybuchowości, a tym samym stworzenia bezpiecznych warunków pracy instalacji.

Wzrost stosunku $H_2:NO$ wpływa również korzystnie na selektywność procesu katalitycznej redukcji tlenu azotu do hydroksyloaminy (Nitrogen, Nr 50, 1967, s. 29) przyczyniając się do ograniczenia ilości powstających produktów ubocznych, a tym samym do zmniejszenia zużycia surowców na jednostkę wytworzonego produktu. Jak wynika z danych literaturowych (Przemysł Chemiczny Nr 9, 1968, s. 552), aby znaleźć się poza granicami wybuchowości stosunek $H_2:NO$ w mieszkankach wodorotlenek azotu przy ciśnieniu 1 atm w temperaturze pokojowej, a więc w granicach zbliżonych do warunków prowadzenia procesu, powinien być wyższy od 2,64, podczas gdy stosunek stechiometryczny $H_2:NO$ w procesie katalitycznej redukcji tlenu azotu, zachodzącym w myśl reakcji:

$NO + 1,5 H_2 + H^+$ katalizator NH_4OH^+ wynosi 1,5.

Przy ciśnieniu zasilania mieszaną gazową wo-

dór—tlenek azotu równym 1 atn należy pracować ze stosunkiem $H_2:NO$ powyżej 2,64, korzystnie np. 3. Przy takim stosunku $H_2:NO$ zużycie wodoru w sposobie według wspomnianego patentu jest znaczne.

Celem wynalazku jest opracowanie rozwiązania umożliwiającego zmniejszenie jednostkowego zużycia wodoru w procesie.

Zgodnie z wynalazkiem otrzymywanie soli hydroksyloaminy drogą katalitycznej redukcji tlenu azotu wodorem w środowisku rozcieńczonego kwasu mineralnego w wielostopniowych układach cieczy i gazu przeprowadza się w ten sposób, że stosuje się dodawanie tlenu azotu do gazów wylotowych przed II stopniem w układzie gazowym i/lub cyrkulację gazu reakcyjnego.

Stwierdzono, że sposób według wynalazku pozwala na uzyskiwanie korzystnie kształtujących się wskaźników zużycia surowców, a w tym przede wszystkim wodoru, przy zachowaniu bezpiecznych warunków pracy instalacji. Wynika to z pełniejszego wykorzystania wprowadzonego do układu reakcyjnego wodoru oraz powstawania stosunkowo niewielkich ilości produktów ubocznych.

Wynalazek wyjaśniono w niżej podanych przykładach z powołaniem się na rysunek przy czym w przykładzie I przedstawiono dla porównania sposób znany, natomiast przykłady II, III i IV stanowią przykłady wykonania wynalazku. Skład gazów podano w procentach objętościowych. Kolejne figury rysunku ilustrują kolejne przykłady.

Przykład I. Proces prowadzi się według znanego sposobu w sześciu stopniach w układzie cieczy (sześć reaktorów) i dwóch stopniach w układzie gazu, co ilustruje fig. 1. Do reaktora 1 doprowadza się 36,75 kg/h 4,5 n kwasu siarkowego z zawieszonym katalizatorem platynowym o zawartości 1% wagowych Pt. Roztwór reakcyjny przepływa z reaktora do reaktora w kierunku 1 do 6, a następnie kierowany jest na filtr 7, gdzie następuje oddzielenie katalizatora.

Gotowy produkt odprowadza się w ilości 41,23 kg/h. Otrzymuje się roztwór 3,4 n w stosunku do siarczanu hydroksyloaminy, 0,3 n w stosunku do siarczanu amonu oraz 0,42 n w stosunku do kwasu siarkowego. Oddzielony na filtrze katalizator zwraca się do procesu.

W każdym z reaktorów utrzymuje się stałe stężenie wolnego kwasu siarkowego, malejące w kolejnych reaktorach w wyniku zachodzącego procesu powstawania siarczanu hydroksyloaminy. Mieszaninę technicznego 97% wodoru oraz 93% tlenu azotu o stosunku $H_2:NO=3$ doprowadza się w ilości 13,18 Nm³/h do reaktorów 2—6 przy ciśnieniu 1 atn na zasilaniu (pierwszy stopień w układzie gazu).

Gazy poreakcyjne z tych reaktorów przepływają w ilości 6,06 Nm³/h pod ciśnieniem 0,2 atn łączą się w jeden strumień i po sprężeniu do ciśnienia 1 atn za pomocą kompresora 8 kieruje do reaktora 1 (drugi stopień w układzie gazu). Gaz wylotowy z tego reaktora spala się w pochodni w ilości 5,36 Nm³/h. Zawiera on 87,8% H_2 , 0,6% NO oraz 11,6% inertów.

Proces prowadzi się w temperaturze 40°C. Ciepło reakcji odbierane jest z reaktorów za pomocą wody chłodzącej. W procesie tym dla wyprodukowania 1 t siarczanu hydroksyloaminy zużywa się 947 Nm³ 100% wodoru i 314,7 Nm³ 100% tlenu azotu.

Przykład II. Proces prowadzi się podobnie jak w przykładzie I stosując sześć stopni w układzie cieczy (sześć reaktorów) i dwa stopnie w układzie gazu zachowując tę samą temperaturę prowadzenia procesu. Jak widać z fig. 2, przepływ kwasu siarkowego i roztworu reakcyjnego jest identyczny jak w przykładzie I. Również skład i ilość otrzymywanego roztworu poreakcyjnego jest taka sama.

Inaczej natomiast prowadzi się proces w układzie gazowym.

Mieszaninę gazów technicznych składającą się z 97% wodoru i 93% tlenu azotu o stosunku $H_2:NO=3$ doprowadza się w ilości 9,39 Nm³/h do reaktorów 3—6 przy ciśnieniu na zasilaniu 1 atn. Gazy poreakcyjne z tych reaktorów płynące w ilości 4,33 Nm³/h pod ciśnieniem 0,2 atn spręża się do ciśnienia 1 atn za pomocą kompresora 8 i uzupełnia technicznym 93% tlenkiem azotu w ilości 1,07 Nm³/h, po czym kieruje do reaktorów 1 i 2.

Gazy wylotowe z reaktorów 1 i 2 zawierające 7,5% H_2 , 4,6% NO, 20,4% gazów inertnych kierowane są do spalania w ilości 2,65 Nm³/h.

Do wyprodukowania jednej tony siarczanu zużywa się 675,5 Nm³ 100% H_2 i 324,7 Nm³ 100% tlenu azotu.

Przykład III. W systemie reakcyjnym pracuje sześć reaktorów stanowiących sześć stopni w układzie cieczy. Układ gazowy jest dwustopniowy. Temperatura procesu, jak w przykładzie I i II. Przyjęto ten sam przepływ 4,5 n kwasu siarkowego i roztworu reakcyjnego, przy zachowaniu takich samych natężeń przepływu i składu cieczy, jak w przykładzie I i II. Zasilanie gazem reaktorów odbywa się inaczej niż w przykładzie I i II. W pierwszym stopniu w układzie gazu zastosowano cyrkulację części gazu wylotowego, a pozostałą część gazu kieruje się do drugiego stopnia.

Świeży tlenek azotu i wodór doprowadza się do gazu cyrkulowanego. Mieszaninę tych gazów w ilości 1636 Nm³/h o stosunku $H_2:NO=3$ zasila się reaktory 2—6. Gaz wylotowy w ilości 8,80 Nm³/h o ciśnieniu 0,2 atn spręża się do ciśnienia 1 atn za pomocą kompresora 8, przy czym 1,99 Nm³/h kieruje się do reaktora 1, a 6,81 Nm³/h po zmieszaniu z 3,39 Nm³/h 93% NO i 6,16 Nm³/h 97% H_2 do reaktorów 2—6. Przy tym sposobie pracy na wytworzenie 1 tony siarczanu hydroksyloaminy zużywa się 597,6 Nm³ 100% H_2 i 314,9 Nm³ 100% NO.

Przykład IV. Podobnie jak w przykładach I—III, proces prowadzi się w sześciu reaktorach połączonych ze sobą szeregowo (sześć stopni w układzie cieczy) stosując identyczne przepływy cieczy i obieg katalizatora. Temperatura procesu wynosi 40°C. Inaczej odbywa się zasilanie reaktorów gazem reakcyjnym, niż w poprzednio podanych przykładach, chociaż i tu występują dwa stopnie w układzie gazowym. Układ gazowy różni się od

opisanego w przykładzie III tym, że do gazu wylotowego z reaktorów 2—6 kierowanego do reaktora 1 dodaje się również świeży tlenek azotu.

Reaktory 2 — 6 zasila się mieszkanką gazową w ilości 15,15 Nm³/h utworzoną z 6,36 Nm³/h gazu cyrkulacyjnego oraz 5,67 Nm³/h 97% wodoru i 3,12 Nm³/h tlenku azotu. Stosunek H₂:NO w gazie zasilającym te reaktory wynosi 3. Ciśnienie gazu na zasilaniu wynosi 1 atn, a w reaktorach 0,2 atn.

Gazy wylotowe z reaktorów 2 — 6 w ilości 8,10 Nm³/h spręża się za pomocą kompresora 8 do ciśnienia 1 atn. 1,83 Nm³/h tego gazu kieruje się do reaktora 1, a pozostałą część zawraca się do zasilania reaktorów 2 — 6.

Do gazów wylotowych z pierwszego stopnia kierowanych do drugiego stopnia dodaje się przed wprowadzeniem ich do reaktora 1 tlenek azotu 97% w ilości 0,33 Nm³/h. Gazy wylotowe z tego

reaktora w ilości 1,32 Nm³/h kieruje się do spalania.

Do wytworzenia 1 t siarczanu hydroksyloaminy zużywa się 330 Nm³ 100% wodoru i 320,9 Nm³ kieruje się do spalania.

Do wytworzenia 1 t siarczanu hydroksyloaminy zużywa się 330 Nm³ 100% wodoru i 320,9 Nm³ 100% tlenku azotu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy drogą katalitycznej redukcji tlenku azotu wodorem w środowisku rozcieńczonego kwasu mineralnego w wielostopniowych układach cieczy i gazu, **znamienny** tym, że stosuje się dodawanie tlenku azotu do gazów wylotowych przed II stopniem w układzie gazowym i/lub cyrkulację gazu reakcyjnego.

