



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.11.1969 (P. 136 838)

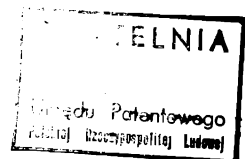
Pierwszeństwo: 12.11.1968 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1976

MKP C07c 83/00

Int. Cl.
C07C 83/00



Twórcy wynalazku: Abraham Heřmanus De Rooij, Jan Elmendorp

Uprawniony z patentu: Stamicarbon N.V. Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania i przerobu roztworu soli hydroksyloamoniowej w procesie obiegowym

1

Przedmiotem wynalazku jest ulepszony sposób wytwarzania i przerobu roztworu soli hydroksyloamoniowej w procesie obiegowym. Jak wiadomo sole hydroksyloamoniowe są stosowane przy otrzymywaniu oksymów z ketonów a zwłaszcza przy wytwarzaniu oksymu cykloheksanonu z cykloheksanonu.

Obecnie znana jest metoda obiegową, polegająca na tym, że kwaśny, buforowy, wodny roztwór reakcyjny, zawierający kwasy buforowe lub sole o charakterze kwasów, jak na przykład kwas fosforowy lub kwaśny siarczan sodowy, oraz sole tych kwasów, przesyła się w obiegu zamkniętym poprzez strefę syntezy soli hydroksyloamoniowej, gdzie w wyniku katalitycznej redukcji jonów azotanowych za pomocą wodoru cząsteczkowego, powstaje hydroksyloamina, oraz przez strefę oksymowania. Jonny azotanowe doprowadza się do wodnego roztworu obiegowego przed wprowadzeniem go do strefy syntezy soli hydroksyloamoniowej, najczęściej w postaci około 60% kwasu azotowego.

Hydroksyloamina reaguje z wolnym kwasem buforowym, zawartym w roztworze, tworząc odpowiednią sól hydroksyloamoniową. Otrzymany w ten sposób roztwór soli hydroksyloamoniowej kieruje się do strefy oksymowania, gdzie w wyniku reakcji soli hydroksyloamoniowej z ketonem, powstaje odpowiedni oksym z równoczesnym wydzielaniem wolnego kwasu.

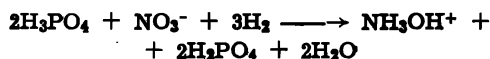
Po oddzieleniu oksymu od wodnego roztworu

2

reakcyjnego kieruje się ten ostatni ponownie do strefy syntezy soli hydroksyloamoniowej.

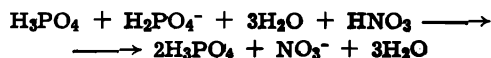
Reakcje chemiczne, zachodzące w poszczególnych fazach procesu można przedstawić za pomocą następujących schematów:

1) tworzenie soli hydroksyloamoniowej według następującego schematu:



2) tworzenie oksymu, na przykład z cykloheksanonu — według schematu reakcji przedstawionego na rysunku

3) uzupełnianie zużytych jonów azotanowych przez dodawanie HNO_3 , po oddzieleniu powstałego oksymu — według następującego schematu:



Po dodaniu HNO_3 i usunięciu wody powstałej w wyniku reakcji i wprowadzonej wraz z dodanym kwasem azotowym, roztwór obiegowy posiada teoretycznie ten sam skład co roztwór początkowy, stosowany do otrzymywania soli hydroksyloamoniowej.

Dodawanie kwasu azotowego powoduje tę niedogodność, że wraz z kwasem wprowadza się do obiegu dodatkową ilość wody, którą później należy usunąć przez odparowanie. Do roztworu obiegowego mogą się także dostawać wraz z kwasem azo-

towym metale ciężkie, występujące ewentualnie w tym kwasie jako zanieczyszczenia, powodując zatrucie kosztownego katalizatora palladowego, używanego do katalitycznej redukcji jonów azotanowych wodorem. Powoduje to konieczność przedwczesnej wymiany katalizatora.

Wody te można obecnie usunąć w sposób będący przedmiotem wynalazku rezygnując z dodawania kwasu azotowego niezbędnego dla uzupełnienia zużytych jonów azotanowych, a wytwarzając go na drodze absorpcji gazów nitrozowych bezpośrednio w roztworze reakcyjnym, będącym w obiegu.

Zasadą sposobu według wynalazku jest całkowite włączenie instalacji do wytwarzania kwasu azotowego w proces obiegowy. Sposób ten polega na tym, że NO, otrzymany przez spalanie amoniaku, utlenia się powietrzem do NO₂, który następnie absorbuje się reakcyjnym roztworem obiegowym w układzie absorpcyjnym, tworząc w ten sposób HNO₃.

To włączenie procesu wytwarzania kwasu azotowego w obiegowy proces syntezy hydroksyloaminy, daje jeszcze dodatkowe korzyści, oprócz wyżej wymienionych, a mianowicie:

a) Ponieważ w nowym procesie wytwarza się rozcieńczony roztwór kwasu azotowego, w przeciwieństwie do normalnej metody produkcji kwasu azotowego, w której otrzymuje się roztwór tego kwasu o możliwie największym stężeniu a ilość cieczy, używanej do absorbowania na 1 mol NO₂ jest w nowym procesie wielokrotnie większa niż przy wytwarzaniu stężonego kwasu azotowego, gdzie na przykład przy produkcji HNO₃ o stężeniu 60% wagowych przypada nieco mniej niż 3 mole H₂O na 1 mol NO₂, możliwa jest prawie całkowita absorpcja w temperaturze znacznie przekraczającej temperaturę absorpcji, stosowaną zwykle przy normalnej produkcji kwasu azotowego.

Wynika z tego korzyść, polegająca na znacznym obniżeniu kosztów inwestycyjnych aparatury w porównaniu do kosztów normalnej instalacji kwasu azotowego o takiej samej wydajności. W sposobie według wynalazku zbędna jest bowiem chłodnica gorącego gazu i wieża utleniająca, instalowane zwykle między kotłem do spalania NH₃ a kolumną absorpcyjną.

b) Nowy sposób daje możliwość polepszenia gospodarki wodnej, gdyż woda, wydzielająca się podczas tworzenia soli hydroksyloamoniowej i oksymu, nie musi być oddzielnie usuwana z obiegu przez odparowanie, lecz można ją odparować automatycznie, podczas wytwarzania kwasu azotowego z NO. W przypadku absorpcji pod ciśnieniem atmosferycznym, można dobrać taką temperaturę absorpcji w zakresie 70 — 80°C, że gaz odlotowy, wolny od tlenków azotu i zawierający parę wodną, odparowaną w trakcie procesu, może być nienasycony lub nasycony parą wodną.

Okazuje się, że ciepło zawarte w gazie idącym do absorpcji, oraz ciepło utleniania NO do NO₂ i ciepło tworzenia kwasu azotowego z NO₂ i wody wystarcza w zupełności do odparowania wody, tworzącej się w procesie. Jeżeli tą drogą usuwa się ewentualnie z obiegu więcej wody niż potrzeba, wówczas można temu przeciwdziałać w pro-

sty sposób przez obniżanie temperatury absorpcji lub przez dodawanie wody do wzbogaconej w kwas azotowy cieczy obiegowej, odprowadzanej z wieży absorpcyjnej.

c) Absorpcja gazów nitrozowych w obiegowym roztworze reakcyjnym jest korzystna z uwagi na występujący równocześnie rozkład jonów NH₄⁺, które jak wiadomo powstają obok jonów hydroksyloamoniowych wskutek dalszej redukcji jonów azotanowych, w ilości zależnej od warunków reakcji i wynoszącej odpowiednio 5 — 20% ilości jonów azotanowych, występujących w roztworze.

Rozkład jonów NH₄⁺ zachodzi według następującego schematu reakcji:



Szybkość reakcji zależy od temperatury, w silnie kwaśnym środowisku rozkład ten zachodzi dosyć szybko już w temperaturze 40°C, w temperaturze 20°C reakcja przebiega bardzo wolno. Jeżeli sole buforowe, znajdujące się w roztworze reakcyjnym, będącym w obiegu, nie są solami amoniowymi, lecz na przykład solami metali alkalicznych, wówczas wszystkie jony NH₄⁺, pojawiające się w roztworze obiegowym, pochodzą z redukcji jonów azotanowych. Rozłożenie tych jonów NH₄⁺ jest konieczne ze względu na to, że skład roztworu reakcyjnego, używanego do syntezy soli hydroksyloamoniowej musi być stały.

Rozkład taki zachodzi wówczas, gdy całą ilość cieczy obiegowej wprowadza się w strefie absorpcji w kontakt z płynącymi w przeciwprądzie gazami nitrozowymi. Absorpcję gazów nitrozowych prowadzi się przy tym w dosyć wysokiej temperaturze, wynoszącej na przykład 75°C.

Roztwór reakcyjny, będący w obiegu, może jednak zawierać sole buforowe w postaci soli amoniowych tak, że ilość jonów NH₄⁺, które należy rozłożyć stanowi tylko mały ułamek całej ich ilości. W tym przypadku część strumienia roztworu obiegowego można wprowadzać w strefie absorpcji w kontakt z gazami nitrozowymi w wysokiej temperaturze, podczas gdy w pozostałej części roztworu obiegowego absorbuje się gazy nitrozowe w drugiej strefie absorpcji, w stosunkowo niskiej temperaturze.

Rozkład jonów NH₄⁺ zachodzi głównie w strefie absorpcji, pracującej w wyższej temperaturze, podczas gdy w drugiej strefie, w której absorpcja przebiega w niskiej temperaturze, przeważa proces powstawania kwasu azotowego.

Ponieważ w ostatnim przypadku absorpcję prowadzi się w niskiej temperaturze, nie ma możliwości odparowania całej ilości wody, wydzielonej w trakcie reakcji syntezy soli hydroksyloamoniowej i reakcji oksymowania, w czasie trwania kontaktu cieczy obiegowej z gazami nitrozowymi. Pozostała ilość wody należy więc dodatkowo odparować.

Schematy instalacji prowadzenia procesu sposobem według wynalazku są przykładowo przedstawione na rysunku, obejmującym fig. 1, 2 i 3.

Fig. 1 przedstawia schemat instalacji procesu w którym absorpcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym i w wysokiej temperaturze, przy

czym strumień cieczy obiegowej płynie całkowicie w przeciwnym kierunku do gazów nitrozowych.

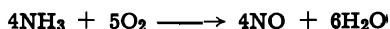
Fig. 2 przedstawia schemat instalacji procesu polegającego na tym, że absorpcję prowadzi się częściowo pod ciśnieniem atmosferycznym a pozostałe, niezaabsorbowane gazy, absorbuje się pod zwiększonym ciśnieniem. Przykład ten daje w stosunku do przykładu pierwszego możliwość obniżenia kosztów inwestycyjnych kolumn absorpcyjnych, gdyż kolumny do absorpcji ciśnieniowej mogą mieć znacznie mniejsze wymiary. Z drugiej strony konieczne jest jednak poniesienie dodatkowych kosztów inwestycyjnych chłodnicy do skroplenia pary wodnej oraz sprężarki do sprężenia gazu.

Fig. 3 przedstawia schemat instalacji procesu według którego zarówno strumień cieczy obiegowej jak i strumień gazu, zawierającego gazy nitrozowe, są rozdzielane na dwie części.

Absorpcję prowadzi się przy tym w dwu oddzielnych układach absorpcyjnych. W jednym z tych układów pracuje się w stosunkowo wysokiej temperaturze, rzędu 70 — 80°C, która jest bardzo korzystną temperaturą dla reakcji rozkładu jonów NH_4^+ .

W drugim układzie prowadzi się absorpcję w niższej temperaturze, korzystnie w temperaturze poniżej 25°C, która jest najodpowiedniejsza do wytwarzania kwasu azotowego.

W przykładzie instalacji, przedstawionej na fig. 1, doprowadza się strumień NH_3 rurociągiem 1 i powietrze rurociągiem 2 do pieca 3, w którym nad siatką platynową 4 spala się amoniak pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze około 850 — 950°C według następującego schematu reakcji:



Spaliny oddają swoje ciepło w rurach chłodzących 5, zamieniając w nich wodę na parę i ochłodzone w ten sposób, na przykład do temperatury 150 — 200°C, odprowadzane są z pieca rurociągiem 6. W rurociągu 6 miesza się spaliny z powietrzem, doprowadzanym rurociągiem 7, w celu utleniania NO do NO_2 a otrzymaną mieszaninę gazową wprowadza się do układu absorpcyjnego 8, zaopatrzonego w półki sitowe 9. Na fig. 1 przedstawiono układ absorpcyjny w postaci pojedynczej kolumny. W praktyce będzie się jednak najczęściej stosować kilka kolumn połączonych szeregowo i zaopatrzonych w półki lub posiadających wypełnienie.

Absorbentem jest buforowy roztwór reakcyjny o odczynie kwaśnym, krążący w obiegu zamkniętym poprzez strefę syntezy soli amonowej oznaczoną literą A, rurociągiem 12, strefę oksymowania, oznaczoną literą B, rurociągiem 13, układ absorpcyjny 8 i rurociągiem 10, z powrotem do strefy A.

Roztwór, płynący rurociągiem 10 do strefy syntezy A, jest wzbogacony w jony azotanowe i wodnorowe oraz zawiera mało jonów NH_4^+ , co jest wynikiem absorpcji gazów nitrozowych i rozkładu jonów NH_4^+ . Za pomocą wodoru doprowadzanego rurociągiem 15 redukuje się w strefie A jony azotanowe na drodze katalitycznej do hydroksyloaminy i amoniaku, które następnie wiążą się z wol-

nym kwasem buforowym, tworząc odpowiednią sól hydroksyloamoniową i amonową.

Sól hydroksyloamoniowa reguluje w strefie oksymowania B z ketonem lub aldehydem, doprowadzanym rurociągiem 16, tworząc odpowiedni oksym, z równoczesnym wydzieleniem kwasu. Otrzymany oksym odprowadza się rurociągiem 17.

Jony NH_4^+ , powstające w strefie A, ulegają rozkładowi w układzie absorpcyjnym 8. Jony azotanowe, zużyte w strefie A, są uzupełniane przez absorpcję gazów nitrozowych. Gazy odlotowe, prawie całkowicie wolne od zawartości gazów nitrozowych i składające się głównie z N_2 i H_2O odprowadza się z układu absorpcyjnego przez rurociąg 14.

Schemat instalacji przedstawiony na fig. 2 różni się tym od przedstawionego na fig. 1, że spalanie amoniaku i absorpcję gazów nitrozowych w układzie absorpcyjnym 8 prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Strumień niezaabsorbowanego gazu, zawierającego jeszcze $\text{NO} + \text{O}_2$, kieruje się rurociągiem 144 do skraplacza 145, w którym przez ochłodzenie wykrapla się z gazu większą część zawartej w nim pary wodnej. Skropliny, stanowiące bardzo rozcieńczony roztwór kwasu azotowego o stężeniu około 0,5% wagowych HNO_3 , odprowadza się z układu rurociągiem 146. Strumień gazu, zawierającego małą ilość pary wodnej, spręża się za pomocą sprężarki 147 do ciśnienia kilku atmosfer, na przykład do ciśnienia 3 — 7 at. Sprężony gaz wprowadza się do drugiego układu absorpcyjnego 88 w przeciwnym kierunku do krążącego w obiegu roztworu reakcyjnego, poddając go powtórnej absorpcji. Roztwór ten doprowadza się rurociągiem 133 i spręża go pompą 134 do odpowiedniego ciśnienia. Ciecz absorpcyjną odprowadza się z dołu układu 88 przez rurociąg 13, zaopatrzony w zawór redukcyjny, i wprowadza od góry do układu absorpcyjnego 8.

Gazy odpadkowe, prawie całkowicie wolne od zawartości gazów nitrozowych, odprowadza się z układu przez rurociąg 14. Instalacja według fig. 2 jest korzystniejsza w porównaniu z instalacją według fig. 1, gdyż sumaryczne koszty inwestycyjne układów absorpcyjnych 8 i 88 są niższe od kosztów układu absorpcyjnego 8 według fig. 1. Dochodzą natomiast dodatkowe koszty skraplacza 145 i sprężarki 147.

Instalacje, przedstawione na fig. 1 i 2, można więc stosować do absorpcji gazów nitrozowych w roztworze reakcyjnym, zawierającym sole buforowe na przykład w postaci soli metali alkalicznych a nie w postaci soli amonowych.

W czasie absorpcji ulegają bowiem rozkładowi wszystkie jony NH_4^+ , mianowicie te, które tworzą się podczas redukcji jonów azotanowych w strefie A.

Schemat instalacji według fig. 3 pozwala na prowadzenie absorpcji gazów nitrozowych w roztworze zawierającym sole buforowe w postaci soli amonowych tak, że w jednostce czasu należy rozkładać tylko 2 — 10% całkowitej ilości jonów NH_4^+ , zawartych w roztworze.

W tym celu dzieli się strumień cieczy, płynący ze strefy B rurociągiem 13, na dwa strumienie:

13a i 13b. Wielkości tych strumieni mają się do siebie tak, jak ilość jonów NH_4^+ , które należy rozłożyć, ma się do ilości jonów NH_4^+ , które mają pozostać bez zmiany.

Jeżeli strumień 13a, zawiera jony NH_4^+ podlegające rozkładowi, wówczas układ absorpcyjny 88, do którego doprowadzony jest ten strumień, utrzymuje się w takiej temperaturze, która jest korzystna dla reakcji rozkładu jonów NH_4^+ , zachodzącej podczas absorpcji gazów nitrozowych.

Do układu absorpcyjnego 8 doprowadza się jako absorbent strumień 13b i prowadzi absorpcję w tak niskiej temperaturze, że rozkład jonów NH_4^+ w cieczy prawie nie zachodzi. Roztwory wzbogacone w kwas azotowy, odprowadzane z dolnych części układów absorpcyjnych 8 i 88, przesyła się rurociągiem 10a i 10b do rurociągu zbiorczego 10 i dalej do strefy syntezy soli hydroksyloamoniowej A.

Poniższy przykład, odnoszący się od urządzenia według fig. 1, służy do bliższego objaśnienia wynalazku.

Przykład. Ciecz absorpcyjną, odpływającą ze strefy oksymowania B, o następującym składzie określonym w molach:

NH_4NO_3	1
NaNO_3	119
NaH_2PO_4	80
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8
H_3PO_4	112
H_2O	3480

kieruje się do układu absorpcyjnego 8, przez który przepuszcza się w przeciwnym kierunku gaz zawierający (również w molach):

NO	88
N_2	758

O_2	88
H_2O	155

Temperatura doprowadzanych gazów nitrozowych wynosi 150°C a temperatura gazu odpadkowego, odprowadzanego przez rurociąg 14, 78°C . Z układu absorpcyjnego odprowadzana jest ciecz o zwiększonej zawartości kwasu azotowego i o temperaturze 73°C .

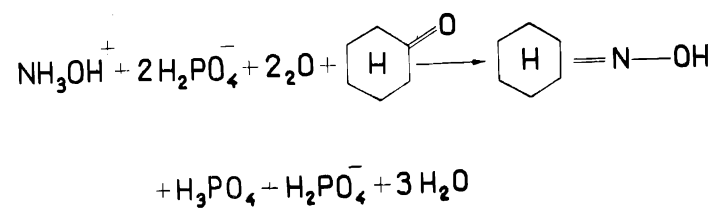
Ciecz ta posiada następujący skład (w molach):

NH_4NO_3	1
NaNO_3	199
NaH_2PO_4	—
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	—
H_3PO_4	200
H_2O	3000

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania i przerobu roztworu soli hydroksyloamoniowej w procesie obiegowym, polegający na przesłaniu kwaśnego wodnego roztworu reakcyjnego w obiegu zamkniętym między strefą syntezy soli hydroksyloamoniowej a strefą syntezy oksymu, przy czym w strefie syntezy soli hydroksyloamoniowej redukuje się jony azotanowe wodorem cząsteczkowym na drodze katalitycznej, **znamienny tym**, że zużyte jony azotanowe uzupełnia się przez absorpcję gazów nitrozowych z równoczesnym wytworzeniem kwasu azotowego w roztworze obiegowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że absorpcję prowadzi się w temperaturze, w której oprócz reakcji tworzenia kwasu azotowego zachodzi również reakcja między gazami nitrozowymi a jonami amonowymi, przebiegająca z wydzielaniem azotu.



Schemat

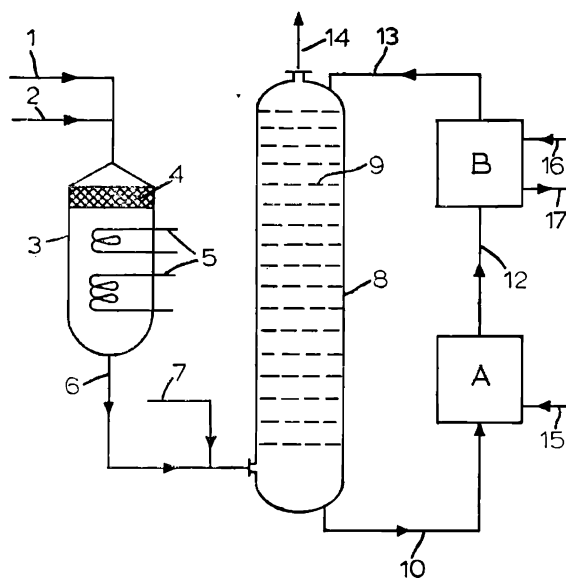


FIG.1

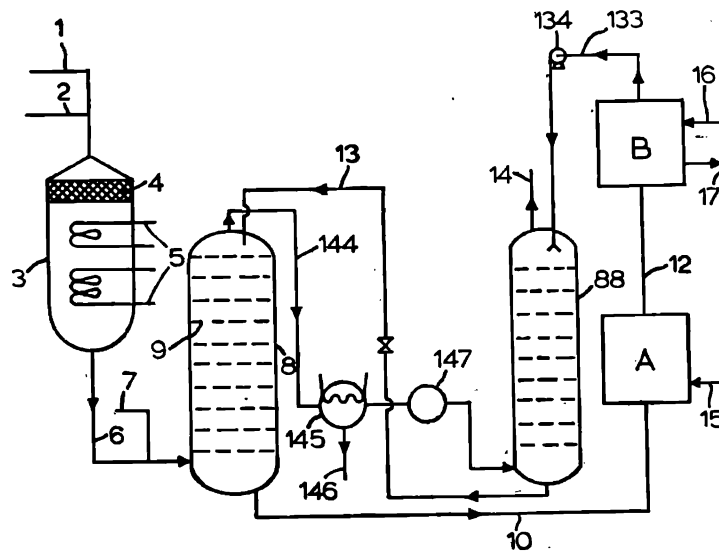


FIG.2

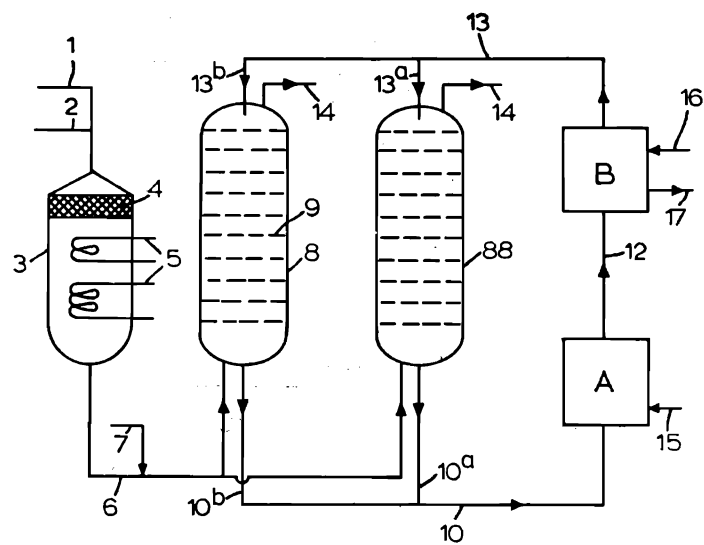


FIG.3