

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68692

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 121,9/04

Zgłoszono: 26.X.1968 (P 129 755)

Pierwszeństwo: 27.X.1967 Austria

MKP C01d 9/04

Opublikowano: 31.05.1974

Współtwórcy wynalazku: Wolfgang Gauster, Walter Müller, Alfred Schmidt,
Ferdinand Weinrotter

Właściciel patentu: Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz
(Austria)

Sposób wytwarzania azotanu potasowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania azotanu potasowego.

Znane jest otrzymywanie azotanu potasowego w stanie stałym, z chlorku potasowego, który rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym w podwyższonej temperaturze, np. do 75°C i następnie krystalizuje się azotan potasu przez oziębienie. W celu otrzymania azotanu potasowego z dobrą wydajnością zalecane jest utrzymywanie stężenia jonów wodorowych w określonym stosunku do stężenia jonów potasu i chloru, a mianowicie: stężenie jonów wodorowych powinno być co najmniej równe sumie stężenia jonów potasu i jonów chlorkowych. Ponieważ zaś z drugiej strony wiadomo, że chlorek potasu pod wpływem działania kwasu azotowego o wyższym stężeniu ulega utlenieniu na chlorek nitrozyłu i chlor, istnieje więc wartość graniczna stężenia kwasu azotowego, przy której nie zachodzi reakcja utlenienia. Wydajność azotanu potasowego jest zależna również od temperatury krystalizacji, przy czym za optymalną uważa się temperaturę między +10 a -10°C.

W reakcji chlorku potasowego z kwasem azotowym po oddzieleniu azotanu potasowego otrzymuje się jego nasycony roztwór, zawierający jony chlorkowe, pochodzące głównie z powstającego podczas reakcji kwasu solnego, oraz kwas azotowy. Roztwór ten można zawrócić do procesu, po uprzednim oddzieleniu kwasu solnego, np. za pomocą destylacji. Sposób ten wymaga wysokiego nakładu energii, a ponadto w czasie procesu zachodzi reakcja uboczna, utlenienia kwasu solnego,

2

podczas której powstaje chlorek nitrozyłu i chlor, co powoduje z jednej strony zużycie kwasu azotowego, a z drugiej — prowadzi do zanieczyszczenia kwasu solnego. Wiadomo także, że zarówno chlorek potasu, jak i kwas solny można poddawać reakcji z N₂O₄, przy czym otrzymuje się azotan potasu albo kwas azotowy i chlorek nitrozyłu.

Ponieważ stężenia kwasu azotowego stosowanego, jako materiał wyjściowy, nie można dowolnie zmieniać ze względów przytoczonych, roztwory otrzymywane po wykryształizowaniu azotanu potasowego, są tak rozcieńczone, iż obok pożądanej reakcji jonów chlorkowych z N₂O₄ zachodzi również niepożądana reakcja uboczna między N₂O₄ a wodą z wytworzeniem kwasu azotowego i NO, powodująca znaczny wzrost zużycia N₂O₄ oraz niepożądany wzrost stężenia kwasu azotowego lub powodująca powstawanie nadmiaru rozcieńczonego kwasu azotowego tak, iż kwas azotowy trzeba usuwać z procesu, co znacznie obniża jego opłacalność.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że uboczną reakcję między N₂O₄ a wodą można zahamować przy przeróbce ługów pokryształizacyjnych, opartej na reakcji zawartego w nich kwasu solnego z N₂O₄, jeżeli w tych ługach azotan potasowy będzie obecny w określonym stężeniu minimalnym. Tego koniecznego stężenia minimalnego nie osiąga się, prowadząc jak dotychczas krystalizację azotanu potasowego w temperaturze od +10 do -10°C, natomiast osiąga się prowadząc krystalizację w temperaturze nie niższej od 25°C, to jest gdy roztwór jest

nasycony względem azotanu potasu w temperaturze co najmniej 25°C.

W sposobie według wynalazku mieszaninę otrzymaną po rozpuszczeniu chlorku potasu w rozcieńczonym kwasie azotowym chłodzi się do temperatury nie niższej od 25°C, wydzielony stały azotan potasu izoluje się, zaś w ługu pokrystalicznym, zawierającym obok kwasu solnego i azotowego rozpuszczony azotan potasu, przeprowadza się kwas solny za pomocą reakcji z ciekłym lub gazowym N_2O_4 w chlorek nitrozyłu, a otrzymywany przy tym już praktycznie wolny od jonów chlorkowych kwas azotowy, zawierający azotan potasowy odprowadza się z powrotem do stadium rozpuszczania.

Wydzielony stały azotan potasowy można izolować zwykłymi metodami, na przykład za pomocą odwirowania lub filtrowania. Mieszanina znajdująca się ponad kryształami, zawierająca kwas azotowy i kwas solny wykazuje silne właściwości korodujące i dlatego potrzebna aparatura musi być wykonana ze specjalnego materiału, na przykład z tytanu. Z tego względu celowe jest przed zabiegiem oddzielania kryształów, usunięcie ługu pokrystalicznego, zawierającego jony chlorkowe. Można to osiągnąć za pomocą przeciwpłdowego przemywania kwasem azotowym wolnym od jonów chlorkowych. Otrzymaną mieszaninę, zawierającą stały azotan potasu można dalej rozdzielać w zwykłej aparaturze wykonanej ze stali nierdzewnej.

Sposobem według wynalazku stały chlorek potasu rozpuszcza się w temperaturze 35–90°C w kwasie azotowym, o stężeniu poniżej 50%, aż do nasycenia powstającego roztworu. Temperatura reakcji uwarunkowana jest stężeniem kwasu azotowego. Jeżeli stosuje się kwas azotowy o stężeniu 50%, to temperatura podczas rozpuszczania nie powinna znacznie przekraczać 40°C, ponieważ w przeciwnym razie zaczyna się niepożądane utlenianie chlorku potasu kwasem azotowym na $NOCl$ i chlor. Natomiast przy użyciu 40% kwasu azotowego następuje to dopiero w temperaturze około 70°C, a przy użyciu 30% kwasu azotowego — dopiero przy około 90°C, a więc temperatura może być tym wyższa, im mniejsze jest stężenie kwasu. Jeżeli kwas azotowy zawiera azotan potasowy z poprzedniej operacji, to korzystne jest stosowanie kwasu azotowego o stężeniu 25–35%, w przeciwnym razie korzystne jest stosowanie kwasu azotowego o stężeniu 30–40% i podwyższonej temperatury rozpuszczania chlorku potasu.

Tak otrzymany ciepły roztwór oziębia się, do temperatury nie niższej od 25°C, przy czym uzyskuje się potrzebne stężenie azotanu potasowego w ługu macierzystym. Jeżeli azotan potasowy ma być oddzielany na wirówkach lub filtrach ze zwykłego materiału, to należy włączyć do procesu przemywanie przeciwpłdowe kwasem azotowym wolnym od jonów chlorkowych, co można wykonywać na przykład w zbiorniku stożkowym, aby uniknąć strat stałego azotanu potasu. Przemywanie przeciwpłdowe może się jednak odbywać w pochyło wznoszącym się przenośniku ślimakowym. Przenośnik ten odprowadza ze zbiornika mieszaninę zawierającą substancję stałą i jony chlorkowe, a stosowany do przemywania kwas azotowy wolny od jonów chlorkowych doprowadza się dopiero w górnej trzeciej części ślimaka. W przenośniku ślimakowym odbywa się wymiana zawierającego kwas solny ługu macierzystego na czysty kwas azotowy. Z górnego końca przenośnika

ślimakowego odprowadzana jest wtedy mieszanina praktycznie wolna od jonów chlorkowych, którą można doprowadzać do wirówki albo na filtr.

Ług macierzysty, zawierający jony chlorkowe można wraz z popłuczynami z przemywania przeciwpłdowego wprowadzać w reakcję z N_2O_4 w celu usunięcia jonów chlorkowych. Temperaturę tej reakcji należy przy tym utrzymywać poniżej 70°C. Temperatura reakcji poniżej 10°C jest oczywiście możliwa, jednakże nie jest konieczna dla prowadzenia procesu. N_2O_4 można przy tym stosować w postaci ciekłej albo gazowej. O wyborze jednej z obu tych postaci decyduje pożądana temperatura reakcji. Jeżeli stosuje się ciekły N_2O_4 , to jego ulotnienie (przeprowadzenie w parę) w zbiorniku reakcyjnym powoduje obniżenie temperatury.

Wytworzony chlorek nitrozyłu uchodzi jako gaz. Ponieważ jednak mieszanina reakcyjna zatrzymuje pewną ilość chlorku nitrozyłu, więc aby osiągnąć wymagane uwolnienie kwasu azotowego od jonów chlorkowych trzeba resztę chlorku nitrozyłu odpędzić za pomocą strumienia gazu obojętnego. Jako taki gaz obojętny można stosować azot, korzystnie jednak również i tlen, ponieważ chlorek nitrozyłu i tak z reguły musi być później utleniony i w tym celu zmieszany z tlenem.

Przykład schematu urządzenia do prowadzenia procesu sposobem według wynalazku przedstawiono na załączonym rysunku. Urządzenie składa się ze zbiornika 1 do chlorku potasowego, zbiornika 2 do rozpuszczania chlorku potasowego w kwasie azotowym i należącego do niego wymiennika ciepła 3, krystalizatora 4 połączonych z wymiennikiem ciepła 6, pompy 5 do utrzymywania cyrkulacji, osadnika 7 zaopatrzonego w odprowadzający przenośnik ślimakowy 8 i w przewód odpływowy 11, wirówki 10 do oddzielania azotanu potasowego, kolumny reakcyjnej 13 do reakcji azotanu potasowego z N_2O_4 , połączonej z wymiennikiem ciepła 14 oraz pompą 12 zasilającą i pompą 15 odprowadzającą kwas azotowy. Przewodami 16 i 17 odprowadza się kwas azotowy do przemywania i do reakcji, a przewodem 18 odbiera się stały azotan potasowy, zaś przewodem 19 odprowadza się mieszaninę O_2 i $NOCl$ jako dalszy produkt procesu, a przewodem 20 doprowadza się N_2O_4 do kolumny 13.

Przebieg procesu w tym urządzeniu jest następujący: Ze zbiornika 1 stały chlorek potasowy wprowadza się do zbiornika 2 do rozpuszczania, w którym ulega on rozpuszczeniu w kwasie azotowym doprowadzonym z obiegu kołowego przewodem 17 i podgrzanym w wymienniku ciepła 3. Klarowny roztwór przechodzi następnie do krystalizatora 4, skąd za pomocą pompy 5 prowadzony jest w obiegu kołowym przez wymiennik ciepła 6, w którym chłodzi się go do pożądanego temperatury krystalizacji nie niższej od 25°C. Następnie roztwór przechodzi do osadnika 7, z którego wykryształizowany produkt łącznie z ługiem pokrystalicznym odprowadzany jest przenośnikiem ślimakowym 8, do którego w przeciwpłdzie doprowadza się przewodem 9 kwas azotowy wolny od jonów chlorkowych, pobierany z przewodu 16.

Ług pokrystaliczny zawierający jony chlorkowe, zmieszany z popłuczynowym kwasem azotowym odprowadza się przewodem 11. Przemyta, wolna od jonów chlorkowych zawiesina kryształów przechodzi do wirówki 10, skąd przewodem 18 odprowadza się azotan potasowy

jeszcze wilgotny po odwirowaniu, zaś otrzymywany w wirówce ług pokrystaliczny łączy się z ługiem pokrystalicznym opuszczającym osadnik. Pompą 12 doprowadza się połączone ługi pokrystaliczne do wierzchołka kolumny 13. Do kolumny 13 mniej więcej w środku jej wysokości doprowadza się N_2O_4 poprzez przewód 20 i wymiennik ciepła 14, w którym związek ten przechodzi całkowicie lub częściowo w stan lotny. U podstawy tej kolumny przewodem 21 doprowadza się tlen, aby całkowicie odpędzić chlorek nitrozyłu, powstały w reakcji między HCl lub KCl a N_2O_4 .

Mieszaninę chlorku nitrozyłu i gazu obojętnego odprowadza się przewodem 19 i następnie utlenia na NO_2 i chlor. U dołu kolumny, zbierający się tam kwas azotowy wolny od jonów chlorkowych, a zawierający azotan potasowy odciąga się za pomocą pompy 15 i zwraca do procesu częściowo jako kwas służący do rozpuszczania, a częściowo jako kwas do płukania przeciwnądowego.

Przytoczone przykłady służą do bliższego wyjaśnienia wynalazku.

Przykład I. Techniczny chlorek potasu, zawierający 49,2% jonów K^+ i 45,6% jonów Cl^- w temperaturze $75^\circ C$ rozpuszcza się w pochodzącym z poprzedniej operacji zawierającym azotan potasu kwasie azotowym, składającym się z 28,9% HNO_3 , 0,1% HCl , 5,45% jonów K^+ (co odpowiada zawartości KNO_3 wynoszącej 14,1%) i 56,9% H_2O przy czym doprowadza się do reakcji 260 kg/godz. chlorku potasu i 1000 kg/godz. kwasu azotowego zawierającego azotan potasowy.

Klarowny roztwór ze zbiornika 2 do rozpuszczania odprowadza się do krystalizatora 4 i oziębia do temperatury $25^\circ C$, a następnie powstałą mieszaninę kieruje się do stożkowatego zbiornika 7. Osadzający się na dnie tego zbiornika produkt krystalizacji odprowadza się za pomocą wznoszącego się przenośnika ślimakowego 8. Na dwóch trzecich długości przenośnika zasila się go 500 kg/godz. kwasem azotowym jako cieczą płuczącą o temperaturze $25^\circ C$, praktycznie nie zawierającą jonów chlorkowych i wykazującą taki sam skład, jak kwas używany do rozpuszczania.

Z górnego końca przenośnika ślimakowego 8 odbiera się 428 kg/godz. praktycznie pozbawionej jonów chlorkowych papki krystalicznej o składzie: 79,8% azotanu potasowego (zanieczyszczonego substancjami obojętnymi), 0,1% HCl , 7,05% HNO_3 , i 13,09% H_2O . Z mieszaniny tej otrzymuje się w wirówce 10 350 kg/godz. wilgotnego azotanu potasowego, zawierającego 94,5% azotanu potasu, oraz 0,01% KCl , 1,4% HNO_3 , 2,6% H_2O i 1,5% substancji obojętnych.

Z ługu pokrystalicznego i popłuczyn z przenośnika ślimakowego 8 oraz z odcieku z wirówki otrzymuje się łącznie 1406 kg/godz. kwasu azotowego, zawierającego jony chlorkowe i azotan potasu. Kwas ten w kolumnie 13 z dnem perforowanym poddaje się w temperaturze $30^\circ C$ reakcji z 312 kg/godz. N_2O_4 . Podczas tej reakcji przepuszcza się przez kolumnę 13 strumień tlenu w ilości 34 $Nl/godz.$, który całkowicie odpędza z mieszaniny reakcyjnej wytworzony chlorek nitrozyłu i uchodzi wraz z nim u szczytu kolumny. U dołu kolumny otrzymuje się na godzinę 1490 kg praktycznie wolnego od jonów chlorkowych kwasu azotowego o

składzie: 29,1% HNO_3 , 56,6% H_2O , 5,48% K^+ (co odpowiada zawartości 14,2% KNO_3) i 0,1% Cl^- . Kwas ten stosuje się ponownie do rozpuszczania świeżego potasu. Ilość kwasu straconą z powodu tego, że produkt z wirówki zawiera jeszcze pewną ilość cieczy uzupełnia się dodatkiem kwasu 35 procentowego.

Chlorek nitrozyłu odbierany u wierzchołka kolumny 13 w mieszaninie z tlenem przerabia się za pomocą utlenienia na chlor i dwutlenek azotu, rozdziela mieszaninę za pomocą destylacji i otrzymywany przy tym N_2O_4 odprowadza się z powrotem do reakcji do kolumny 13.

Przykład II. Techniczny chlorek potasu zawierający 49,2% jonów K^+ oraz 45,6% jonów chlorkowych w temperaturze $70^\circ C$ rozpuszcza się w kwasie azotowym z poprzedniej operacji zawierającym azotan potasowy, o składzie 32,8% HNO_3 , 6,68% K^+ (co odpowiada 17,3% KNO_3), 0,1% HCl i 49,8% H_2O , przy czym ilość substratów doprowadzanych na godzinę wynosi 261 kg KCl i 1213 kg kwasu. Po otrzymaniu przezroczystego roztworu w zbiorniku do rozpuszczania przeprowadza się roztwór do krystalizatora i tam chłodzi do temperatury $25^\circ C$. Powstająca przy tym papka krystaliczna ścieka do stożkowatego zbiornika, zasilanego od dołu w ilości 558 kg/godz. kwasem płuczącym o takim samym składzie, jak kwas używany do rozpuszczania.

Zawierający jony chlorkowe ług macierzysty odpływa z części górnej zbiornika stożkowatego. Od dołu stożkowatego zbiornika usuwa się w ciągu godziny 702 kg przebytej i praktycznie wolnej od jonów chlorkowych mieszaniny kryształów, za pomocą poziomego przenośnika ślimakowego i prowadzi do wirówki. Po odwirowaniu otrzymuje się 347 kg/godz., wilgotnego azotanu potasowego, zawierającego 94,5% azotanu potasowego, obok 0,01% KCl , 1,4% HNO_3 , 2,6% H_2O i 1,5% substancji obojętnych. Ciecz przelewająca się u góry zbiornika stożkowatego oraz odciek z wirówki doprowadza się łącznie do dołu kolumny z dnem perforowanym, gdzie reaguje ona w temperaturze $60^\circ C$ z doprowadzanym w ilości 315 kg na godzinę przeprowadzonym w stan lotny N_2O_4 .

Podczas reakcji przepuszcza się strumień tlenu w ilości 34 Nl na godzinę. W ten sposób w dolnej części kolumny otrzymuje się 1750 kg/godz. kwasu azotowego, zawierającego azotan potasowy o składzie 32,8% HNO_3 , 49,7% H_2O , 17,4% KNO_3 i 0,1% HCl , który po uzupełnieniu straty (spowodowanej tym, że azotan potasu jest jeszcze wilgotny) świeżym 40% kwasem azotowym odprowadza się z powrotem do rozpuszczania chlorku potasu. Mieszaninę odbieraną u wierzchołka kolumny, złożoną z tlenu i chlorku nitrozyłu odprowadza się znowu w celu utlenienia na chlor i dwutlenek azotu. N_2O_4 oddestylowany z mieszaniny stosuje się ponownie do reakcji z ługiem macierzystym, zawierającym jony chlorkowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania azotanu potasowego przez rozpuszczenie chlorku potasowego w rozcieńczonym kwasie azotowym w podwyższonej temperaturze, ochłodzenie roztworu, wydzielanie stałego azotanu potasowe-

go i zwracania do obiegu ługu macierzystego po usunięciu zeń powstałego kwasu solnego, **znamienny tym**, że mieszaninę po rozpuszczeniu chlorku potasowego chłodzi się do temperatury nie niższej od 25°C i wyosabnia wydzielony stały azotan potasowy, po czym kwas solny znajdujący się w ługu macierzystym obok kwasu azotowego i rozpuszczonego azotanu potasowego poddaje się znanej reakcji z ciekłym lub gazowym N_2O_4 z wytworzeniem chlorku nitrozyłu który odprowadza się z układu, a pozostający przy tym kwas azo-

towy praktycznie wolny od jonów chlorkowych a zawierający azotan potasu, zwraca się do procesu rozpuszczania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po krystalizacji azotanu potasowego, ług macierzysty znajdujący się nad wykryształizowanym produktem i zawierający jony chlorkowe wmywa się przed oddzieleniem azotanu potasowego za pomocą wprowadzanego przeciwnieprądowo kwasu azotowego wolnego od jonów chlorkowych, po czym dopiero wyosabnia się azotan potasowy.

