

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55452

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 14. IV. 1966 (P 114 034)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28. VI. 1968

Kl. 12f, 21/46

MKP C 01 b 21/46

UKD 661.56.06

Współtwórcy wynalazku: inż. Jerzy Czyż, mgr inż. Edward Jakubowski,
mgr inż. Józef Kołt

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”, Blachownia Śląska
(Polska)

Sposób usuwania jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego

1

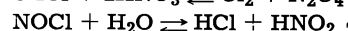
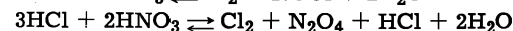
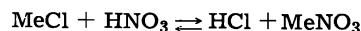
Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego o dowolnym stężeniu.

Jony chlorkowe znaleźć się mogą w kwasie azotowym, jeżeli w procesie otrzymywania kwasu, do absorpcji dwutlenku azotu używana jest woda zawierająca chlorki lub gdy zamiast czystego dwutlenku azotu stosuje się gazy poreakcyjne z procesów utleniania związków organicznych za pomocą kwasu azotowego, zawierające w swym składzie chlor lub jego związki. Obecność jonów chlorkowych w kwasie azotowym, już przy ich zawartości rzędu setnych części % wagowego uniemożliwia zastosowanie go do reakcji przebiegających w wysokich temperaturach wskutek silnej korozji stali kwasoodpornej. W szczególności kwas taki nie nadaje się do procesu otrzymywania kwasu tereftalowego przez utlenienie paraksyleny, zachodzącego w temperaturze około 200°C i pod zwiększonym ciśnieniem.

Znane sposoby wiązania i usuwania jonów chlorkowych z roztworów (jak np. strącanie ich w postaci AgCl) nie mogą tu być stosowane albo ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne, albo ze względu na to, że obok jonów chlorkowych w roztworze kwasu znajduje się chlor w postaci gazowej oraz w postaci chlorku nitrozylu.

W układzie kwas azotowy — chlorki zachodzą następujące podstawowe reakcje chemiczne:

2



W wyniku tych reakcji chlorki mogą utlenić się kwasem azotowym do chlorku nitrozylu i chloru, przy czym chlorek nitrozylu ulega następnie hydroлизie, tym łatwiej im mniejsze jest stężenie kwasu azotowego. Powstały Cl_2 i NOCl rozpuszczają się częściowo w roztworze kwasu.

W przypadku dużego stężenia kwasu azotowego (powyżej 50%) i stosunkowo dużego stężenia jonów chlorkowych równowaga powyższych reakcji przesunęta jest w kierunku utleniania chlorków.

Przy stężeniu jonów chlorkowych rzędu 100—1000 mg/kg reakcja utleniania jonów chlorkowych kwasem azotowym przebiega bardzo wolno i nie prowadzi do usunięcia jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego.

Ogólnie wiadomo, że usunięcie jednego z produktów reakcji powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia się tego produktu.

Próby usuwania gazowego chloru i jego lotnych związków z roztworu kwasu azotowego przez przepuszczanie przez roztwór pod zwiększonym ciśnieniem gazu inertnego nie spowodowały usunięcia jonów chlorkowych z roztworu.

Stwierdzono, że odgazowanie roztworu kwasu azotowego przy ciśnieniu mniejszym od atmosferycznego w urządzeniu zapewniającym rozwinięcie

powierzchni między roztworem a fazą gazową, powoduje praktycznie całkowite przesunięcie równowagi reakcji między jonami chlorkowymi a kwasem azotowym w kierunku utleniania jonów chlorkowych do chloru względnie jego lotnych związków.

Sposobem według wynalazku usuwanie jonów chlorkowych z kwasu azotowego prowadzi się przez odgazowywanie tego kwasu pod ciśnieniem poniżej 0,7 ata w kolumnie półkowej lub wypełnionej zapewniającej rozwinięcie powierzchni zetknięcia cieczy z fazą gazową. W ten sposób stwarza się odpowiednie warunki do odpędzenia lotnych produktów utlenienia jonów chlorkowych.

Odpędzając z roztworu kwasu lotne produkty utlenienia jonów chlorkowych to jest chlor i chlorek nitrozyłu powoduje się przesunięcie równowagi reakcji praktycznie całkowicie w kierunku utlenienia chlorków.

Podwyższenie temperatury ułatwia prowadzenie procesu usuwania związków chloru, nie jest jednak warunkiem koniecznym.

Ze względu na możliwość korozji aparatury przy wysokich temperaturach, jako optymalną przyjęto temperaturę 30–60°C.

Kwas o zawartości do 0,5% Cl' po wstępnym podgrzaniu do temperatury 30–60°C lub bez podgrzania podaje się w sposób ciągły do kolumny półkowej lub wypełnionej, pracującej pod zmniejszonym ciśnieniem — poniżej 0,7 ata. Po przejściu przez kolumnę spływający z dołu kwas zawiera poniżej 0,0005% jonów chlorkowych.

Poniżej podano wyniki uzyskiwane przy usuwaniu jonów chlorkowych sposobem według wynalazku:

I. Kwas azotowy wyjściowy: stężenie 55,8%, zawartość Cl' — 0,04243%

Czas działania obniżonego ciśnienia w minutach	Zawartość Cl' % wagowych po obróbce kwasu sposobem według wynalazku			
	w temperaturze 21°C i przy ciśnieniu		w temperaturze 40°C i przy ciśnieniu	
	0,5 ata	0,25 ata	0,5 ata	0,25 ata
1	0,0216	0,01642	0,01732	0,01282
5	0,00819	0,00025	0,00405	0,00030
10	0,00048	—	0,00040	—

II. Kwas azotowy wyjściowy: stężenie 9,84%, zawartość Cl' — 0,2047%

Czas działania obniżonego ciśnienia w minutach	Zawartość Cl' w % wagowych po obróbce kwasu sposobem według wynalazku			
	w temperaturze 21°C i przy ciśnieniu		w temperaturze 40°C i przy ciśnieniu	
	0,5 ata	0,25 ata	0,5 ata	0,25 ata
1	0,07212	0,04264	0,06802	0,02187
5	0,01344	0,00894	0,01082	0,00360
10	0,00096	0,00063	0,00067	0,00047

Wyniki prób w skali przemysłowej zestawiono w poniższej tabeli:

Stężenie kwasu w %	Zawartość Cl' w kwasie wyjściowym w %	Ciśnienie stosowane podczas usuwania jonów Cl' z roztworu ata	Zawartość Cl' w kwasie oczyszczonym w %
40,6	0,0187	0,6	0,00084
46,0	0,0307	0,6	0,00028
56,0	0,0300	0,7	0,00046

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania jonów chlorkowych z roztworów kwasu azotowego, **znamienny** tym, że kwas azotowy przepuszcza się w sposób ciągły przez kolumnę półkową lub z wypełnieniem utrzymując ciśnienie poniżej 0,7 ata.

Dokonano jednej poprawki

