



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 26.05.1971 (P. 148407)

Pierwszeństwo: 27.05.1970 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.06.1975

Kl. 12i,21/40

MKP C01b 21/40

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tetsuya Ohrui, Yasuhito Sakakibara, Junji Tanaka

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka  
(Japonia)

### Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego, polegający na tym, że rozcieńczony kwas azotowy poddaje się reakcji z dwutlenkiem azotu i powietrzem pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze i otrzymany kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych nasycą gazem zawierającym dwutlenek azotu, a następnie poddaje go pod zwiększonym ciśnieniem działaniu powietrza w przeciwnym kierunku i otrzymany gazowy dwutlenek azotu absorbuje w rozcieńczonym kwasie azotowym.

Znane sposoby wytwarzania kwasu azotowego polegają na tym, że tlenek azotu (NO), otrzymany przez utlenianie amoniaku, utlenia się tlenem z powietrza na dwutlenek azotu, to jest znajdującą się w stanie równowagi mieszaninę  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Otrzymany dwutlenek azotu z wodą daje kwas azotowy. Za pomocą tej metody nie można jednak otrzymać kwasu azotowego o stężeniu wyższym od stężenia odpowiadającego mieszaninie azeotropowej, a to ze względu na niskie ciśnienie cząstkowe  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Jak bowiem wiadomo, w układzie  $\text{HNO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  powstaje azeotrop zawierający 68% wagowych  $\text{HNO}_3$ , toteż na drodze zwykłej destylacji nie można zagęścić rozcieńczonego kwasu azotowego do stężenia wyższego od stężenia mieszaniny azeotropowej.

Znane są procesy wytwarzania stężonego kwasu azotowego za pomocą destylacji ekstrakcyjnej przy użyciu środka odwadniającego, takiego jak stężony kwas siarkowy lub azotan magnezowy, jak rów-

2

nież przez bezpośrednią syntezę kwasu azotowego o stężeniu 98% wagowych na drodze reakcji rozcieńczonego kwasu azotowego z tlenem i ciekłym  $\text{N}_2\text{O}_4$  pod zwiększonym ciśnieniem. Na przykład, z opisu patentowego nr 26 914 znany jest sposób polegający na tym, że tlenki azotu absorbuje się w stężonym kwasie azotowym, a gazy pozostałe wymywa rozcieńczonym kwasem azotowym. Procesy te nie dają jednak dobrych wyników, gdyż wymagają stosowania materiałów pomocniczych, takich jak stężony kwas siarkowy i tlen, a zużycie pary i energii elektrycznej na jednostkę produktu jest wysokie.

Sposób według wynalazku nie ma tych wad i umożliwia wytwarzanie kwasu azotowego o stężeniu powyżej 80% wagowych z dwutlenku azotu, rozcieńczonego kwasu azotowego i powietrza, bez konieczności stosowania surowców pomocniczych i przy stosunkowo małym zużyciu energii. Proces według wynalazku obejmuje 4 stadia, a mianowicie pochłanianie  $\text{N}_2\text{O}_4$  w stężonym kwasie azotowym, wymywanie pochłoniętego  $\text{N}_2\text{O}_4$  ze stężonego kwasu azotowego za pomocą powietrza, syntezę stężonego kwasu azotowego z rozcieńczonego kwasu azotowego,  $\text{N}_2\text{O}_4$  i powietrza oraz płukanie gazów odlotowych z syntezy.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że jako absorbent  $\text{N}_2\text{O}_4$  stosuje się kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych, otrzymany we wspomnianej fazie syntezy, po czym wytworzony stężony

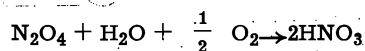
kwaz azotowy zawierający  $N_2O_4$  oraz stężony kwas azotowy otrzymany w fazie syntezy kwasu azotowego przedmuchuje się powietrzem i usunięty  $N_2O_4$  wprowadza razem z powietrzem do procesu syntezy kwasu azotowego. Nie przereagowany  $N_2O_4$  zawarty w gazach odlotowych z fazy syntezy kwasu azotowego, absorbuje się w rozcieńczonym kwasie azotowym, który następnie zawraca się do fazy syntezy kwasu azotowego razem z doprowadzanym do procesu rozcieńczonym kwasem azotowym. Gaz nie pochłonięty podczas płukania gazów odlotowych zawraca się do tej fazy procesu, w której odbywa się pochłanianie  $N_2O_4$ . Wszystkie fazy procesu prowadzi się pod ciśnieniem praktycznie biorąc jednakowym.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony dokładnie w odniesieniu do rysunku, przedstawiającego schemat urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku.

Gaz zawierający tlenki azotu  $NO$  i  $NO_2$  miesza się z niezaabsorbowanym gazem odlotowym z płuczki 17 doprowadzonym przewodem 20 i przez przewód 1 wprowadza mieszaninę do wieży 2, w której odbywa się proces absorpcji. W wieży 2  $NO$  zawarty w mieszaninie jest utleniony na  $N_2O_4$  za pomocą tlenu, zawartego również w tej mieszaninie. Wieża absorpcyjna 2 jest wykonana z nierdzewnej stali, zawiera półki z otworami i węzownicę chłodzącą 3. Przewodem 4 do górnej części wieży 2 wprowadza się kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych. Kwas ten absorbuje  $N_2O_4$  zawarty we wspomnianej wyżej mieszaninie gazowej. Stężenie  $N_2O_4$  zaabsorbowanego w kwasie azotowym i sprawność procesu absorpcji zależą od liczby półek w wieży 2 i warunków panujących w niej, przy czym w temperaturze  $-20^\circ C$  do  $50^\circ C$  i pod ciśnieniem 3—10 atm. zawartość zaabsorbowanego  $N_2O_4$  w kwasie azotowym wynosi 10—30% wagowych, a sprawność procesu absorpcji wynosi 95—98% sprawności teoretycznej. Jako gaz zawierający  $N_2O_4$  korzystnie stosuje się gazową mieszaninę, otrzymywaną przy utlenianiu amoniaku za pomocą powietrza.

Kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych, zawierający rozpuszczony  $N_2O_4$ , prowadzi się następnie przewodem 5 do wierzchołka płuczki 6 do wymywania  $N_2O_4$ . Równocześnie do wierzchołka tej płuczki przewodem 9 wprowadza się otrzymany w wyniku opisanej niżej syntezy stężony kwas azotowy. Płuczka 6 ma postać wieży z perforowanymi półkami i węzownicą grzejną 7. Powietrze doprowadzane do płuczki 6 u dołu przewodem 8 styka się w płuczce z kwasem azotowym zawierającym  $N_2O_4$  i wymywa  $N_2O_4$ . Proces wymywania prowadzi się zwykle pod ciśnieniem 3—10 atm i w temperaturze 30—100°C, przy czym co najmniej 99%  $N_2O_4$  zawartego w kwasie azotowym ulega wypłukaniu.

Do reaktora 12, w którym odbywa się proces syntezy kwasu azotowego, przewodem 11 wprowadza się powietrze zasilające razem z wypłukanym  $N_2O_4$ . W reaktorze tym, woda zawarta w rozcieńczonym kwasie azotowym doprowadzanym przewodem 14, reaguje z  $N_2O_4$  i tlenem według następującego równania:



Reaktor 12 ma postać zbiornika z nierdzewnej stali, wyposażonego w mieszałko 13 i węzownicę chłodzącą 15. Zamiast węzownicy można do odprowadzenia ciepła reakcji stosować inne urządzenia do wymiany ciepła. Stężenie otrzymanego kwasu azotowego zależy od stężenia doprowadzanego rozcieńczonego kwasu azotowego, stężenia  $N_2O_4$  w fazie ciekłej w reaktorze, ciśnienia cząstkowego tlenu w fazie gazowej oraz od temperatury, ciśnienia i czasu trwania reakcji. Jeżeli doprowadzany rozcieńczony kwas azotowy ma stężenie 60—70% wagowych, a jako źródło tlenu stosuje się powietrze, wówczas pod ciśnieniem 3—10 atm i w temperaturze 20—70°C można łatwo otrzymywać kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych. Przy pracy na skalę przemysłową korzystnie jest stosować jako produkt wyjściowy rozcieńczony kwas azotowy o stężeniu 60—70% wagowych, ale można stosować i niższe stężenia.

Ponieważ otrzymany w reaktorze 12 kwas azotowy zawiera duże ilości rozpuszczonego  $N_2O_4$ , prze-to kieruje się go przewodem 9 do wierzchołka płuczki 6 i poddaje płuczce działaniu powietrza doprowadzanego razem z dymiącym kwasem azotowym przewodem 5. W wyniku tego procesu otrzymuje się zasadniczo bezbarwny kwas azotowy o stężeniu 80—90% wagowych. Kwas ten odprowadza się przewodem 10, a część jego przez przewód 4 zawraca do wieży absorpcyjnej 2, w której służy jako absorbent dla  $N_2O_4$ . Produkt odprowadzony przewodem 10 może być stosowany do różnych celów w tej postaci lub można go dalej stę-żać na drodze destylacji.

Gazy odlotowe z reaktora 12 prowadzi się przewodem 16 do dolnej części gazowej płuczki 17, wykonanej z nierdzewnej stali i wyposażonej w perforowane półki oraz węzownicę chłodzącą 19. Nie przereagowany  $N_2O_4$  porwany przez gazy odlotowe absorbuje się w rozcieńczonym kwasie azotowym przeznaczonym do syntezy i doprowadzanym do płuczki 17 przez przewód 18. Kwas ten wprowadza się do reaktora 12 przewodem 14. W płuczce gazowej 17 proces prowadzi się pod ciśnieniem 3—10 atm i w temperaturze 0—40°C. W tych warunkach 80—90%  $N_2O_4$  porwanego przez powietrze ulega absorpcji w rozcieńczonym kwasie azotowym.

Gaz odlatujący z płuczki 17 zawiera jeszcze małe ilości  $N_2O_4$ , toteż przewodem 20 wprowadza się go do wieży absorpcyjnej 2 w celu odzyskania  $N_2O_4$ .

Jak podano wyżej sposobem według wynalazku absorpcję i wymywanie  $N_2O_4$  prowadzi się pod takim samym ciśnieniem, toteż zużycie energii w celu zawracania absorbentu może być małe. Poza tym jako źródło ciepła do wymywania  $N_2O_4$  można wykorzystać ciepło odpadowe przy niskiej temperaturze, ponieważ proces wymywania prowadzi się w obecności zasilającego powietrza, a więc w stosunkowo niskiej temperaturze.

Syntezę kwasu azotowego prowadzi się również pod ciśnieniem prawie takim samym jak przy procesie wymywania  $N_2O_4$ . Dzięki temu wypłukany  $N_2O_4$  można wprowadzać do reaktora razem z po-

wietrzem, unikając skomplikowanych urządzeń i procesów niezbędnych w sposobach znanych do pompowania i sprężania  $N_2O_4$ .

Płukanie gazu odlotowego także prowadzi się pod ciśnieniem zasadniczo takim samym jak przy procesie absorpcji  $N_2O_4$  i syntezie kwasu azotowego. Dzięki temu ponowną absorpcję nie odzyskanego  $N_2O_4$  w doprowadzanym rozcieńczonym kwasie azotowym i zwracanie rozcieńczonego kwasu azotowego z  $N_2O_4$  do reaktora można również prowadzić bez stosowania dodatkowych pomp i sprężarek. Regeneracja i uzupełnienia absorbentu stosowane w procesach znanych nie są tu konieczne, gdyż część kwasu azotowego otrzymanego w reaktorze można stosować jako absorbent  $N_2O_4$ . Dzięki tym faktom sposób według wynalazku jest prost-

szy i łatwiejszy do stosowania od sposobów znanych.

Przykład. Stosując urządzenie, którego schemat przedstawiono na rysunku i warunki procesu podano w tablicy 1, wytwarza się kwas azotowy o stężeniu 85% wagowych. W tablicy tej zawartość gazów  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$  i  $N_2$  podano w procentach molowych, a prędkość przepływu tych gazów w kg molach/godzinę, przy czym w tablicy podano dwutlenek azotu jako  $NO_2$ , aczkolwiek faktycznie gaz stanowi mieszaninę  $NO_2$  i  $N_2O_4$ . Zawartość  $N_2O_4$ ,  $H_2O$  i  $HNO_3$  podano w procentach wagowych, a przepływ w kg/godzinę. Ciśnienie panujące w niektórych częściach urządzenia podano w  $KG/cm^2$ .

Tablica 1

| Nazwa części urządzenia na rysunku | Prędkość przepływu | Temperatura °C | Ciśnienie $KG/cm^2$ | Skład i zawartość procentowa |        |          |       |       |        |         |
|------------------------------------|--------------------|----------------|---------------------|------------------------------|--------|----------|-------|-------|--------|---------|
|                                    |                    |                |                     | NO                           | $NO_2$ | $N_2O_4$ | $O_2$ | $N_2$ | $H_2O$ | $HNO_3$ |
| 1                                  | 11,59              | 25             | 6,0                 | 5,5                          | 6,1    |          | 3,4   | 85,0  |        |         |
| 8                                  | 3,10               | 60             | 6,5                 |                              |        |          | 21,0  | 79,0  |        |         |
| 20                                 | 2,90               | 25             | 6,0                 |                              | 4,3    |          | 11,2  | 84,5  |        |         |
| 21                                 | 10,72              | 15             | 5,7                 |                              | 0,2    |          | 2,5   | 97,3  |        |         |
| 4                                  | 405                | 10             |                     |                              |        | 0,3      |       |       | 15,0   | 84,7    |
| 5                                  | 472                | 20             |                     |                              |        | 14,5     |       |       | 12,8   | 72,7    |
| 9                                  | 270                | 50             |                     |                              |        | 25,1     |       |       | 11,3   | 63,6    |
| 10                                 | 203                | 25             |                     |                              |        | 0,3      |       |       | 15,0   | 84,7    |
| 18                                 | 132                | 25             |                     |                              |        |          |       |       | 32,0   | 68,0    |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego, polegający na reakcji rozcieńczonego kwasu azotowego z dwutlenkiem azotu i powietrzem pod ciśnieniem 3—10 atm i w temperaturze 20—70°C, w celu otrzymania kwasu azotowego o stężeniu 80—90% wagowych, zawierającego dwutlenek azotu, absorbowanie w tym kwasie gazu zawierającego dwutlenek azotu, w celu otrzymania kwasu azotowego zawierającego dwutlenek azotu, wypłukiwanie otrzymanego kwasu pod zwiększonym ciśnieniem w przeciwnym kierunku za pomocą powietrza i absorbowanie gazowego dwutlenku azotu z kwasu azotowego otrzymanego w procesie syntezy przez rozcieńczony kwas azotowy w płucce gazów odlotowych, **znamienny tym**, że część kwasu azotowego otrzymanego w fazie wypłukiwania zwraca się do fazy absorbowania dwutlenku azotu i stosuje do absorpcji tlenu azotu, podczas gdy pozostała ilość otrzymanego kwasu azotowego odprowadza się jako produkt o stężeniu 80—90% wagowych, a odprowadzane z fazy wypłukiwania powietrze zawierające dwutlenek azotu i rozcieńczony kwas azotowy zawierający dwutlenek azotu,

otrzymany w procesie absorpcji gazu odlotowego zwraca się do fazy syntezy kwasu azotowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że niezaabsorbowany gaz po procesie absorpcji gazu odlotowego zwraca się do fazy absorpcji dwutlenku azotu i tlenek azotu  $NO$  zawarty w gazie zawierającym tlenki azotu utlenia tlenem zawartym w gazie odlotowym na dwutlenek azotu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się gaz zawierający dwutlenek azotu, otrzymany przez utlenianie amoniaku powietrzem.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozcieńczony kwas azotowy o stężeniu 60—70% wagowych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces absorpcji dwutlenku azotu prowadzi się pod ciśnieniem 3—10 atm., w temperaturze — 20°C do 50°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces wypłukiwania dwutlenku azotu prowadzi się pod ciśnieniem 3—10 atm., w temperaturze 30—100°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płukanie gazu odlotowego prowadzi się pod ciśnieniem 3—10 atm., w temperaturze 0—40°C.

