

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68086

Patent dodatkowy
do patentu

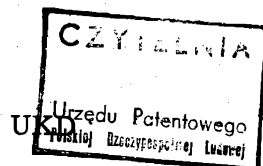
Kl. 12i,21/22

Zgłoszono: 17.III.1969 (P 132 397)

Pierwszeństwo:

MKP C01b 21/22

Opublikowano: 10.VI.1973



Współtwórcy wynalazku: Łucja Matuszewska, Julia Tomaszewska

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów (Polska)

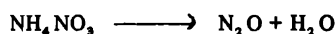
Sposób wytwarzania podtlenu azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania podtlenu azotu przy użyciu hydroksyloaminy lub jej soli.

W skali przemysłowej podtlenek azotu otrzymuje się różnymi znanymi sposobami.

Jeden z nich polega na termicznym rozkładzie azotanu amonowego według reakcji:



Otrzymuje się tą metodą gaz o zawartości około 80% N_2O , reszta składników gazu to zanieczyszczenia takie jak: azot, para wodna, tlenki azotu i kwas azotowy.

N_2O otrzymuje się również przez spalanie amoniaku z tlenem w temperaturze 200°C - 500°C na odpowiednich katalizatorach MnO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 / lecz obok podtlenu azotu powstaje jeszcze jako produkt uboczny tlenek azotu i azot.

Znane jest także otrzymywanie N_2O przez reakcję chlorowodoru lub siarczanu hydroksyloaminy z wodnym roztworem azotynu sodu. Sposób ten nie jest stosowany na skalę przemysłową, gdyż w temperaturze normalnej przebiega bardzo wolno, zadowalające szybkości można osiągnąć dopiero w temperaturze wrzenia roztworu, co jednak powoduje silne rozcieńczenie produktu parą wodną.

Wadą wszystkich tych metod jest to, że nie otrzymuje się czystego podtlenu azotu, lecz jest on zanieczyszczony produktami takimi jak: tlenki azotu, azot, para wodna, lub że proces przebiega wolno.

Ze względu na zastosowanie N_2O w medycynie poddaje się go uciążliwym procesom oczyszczania, szczególnie uciążliwe jest usuwanie azotu.

2

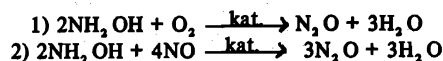
Celem wynalazku jest usunięcie wad sposobów dotychczasowych przez opracowanie prostej metody pozwalającej na otrzymywanie podtlenu azotu o czystości stosowanej dla celów medycznych to jest 96%-99,5% objętościowych, nie wymagającej kłopotliwego oczyszczania od produktów ubocznych.

Stwierdzono, że czysty podtlenek azotu otrzymuje się na drodze utlenienia wodnego roztworu hydroksyloaminy lub jej soli w obecności zawieszonego w nim katalizatora, którym jest metal z grupy platynowców osadzony na kwasoodpornym nośniku, takim jak grafit, węgiel aktywny, sadza, sito molekularne itp., jednym lub mieszaniną następujących utleniaczy: O_2 , NO , NO_2 , N_2O_5 .

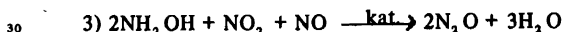
Proces ten można prowadzić w temperaturze 0°-90°C przy stężeniu 5 g $\text{NH}_2\text{OH}/1-175$ g $\text{NH}_2\text{OH}/1$.

Szczególnie opłacalne jest stosowanie powyższego sposobu łącznie z procesem wytwarzania hydroksyloaminy drogą redukcji tlenku azotu wodorem.

Zależnie od doboru utleniacza reakcje przebiegają zgodnie z niżej podanymi równaniami:



Tlenek azotu stosowany jako surowiec może być zanieczyszczony wyższymi tlenkami azotu jak np. NO_2 , N_2O_5 , przy czym reakcje otrzymywania N_2O przebiegają według równania:



Sposobem według wynalazku można również wzbogacić podtlenek azotu otrzymywany innymi znanymi metodami, a zanieczyszczony wyższymi tlenkami azotu względnie O_2 , przez przereagowanie tych zanieczyszczeń na podtlenek azotu.

W tym celu podtlenek azotu zanieczyszczony wyższymi tlenkami azotu lub tlenem wprowadza się np. do roztworu soli hydroksyloaminy z zawieszonym w nim katalizatorem przy równoczesnym mieszaniu, a odprowadza się ze środowiska reakcji czysty podtlenek azotu, który nadaje się do zastosowania w medycynie.

P r z y k ł a d I. Do reaktora wyposażonego w płaszcz grzejny i mieszadło wprowadza się 1000 l roztworu siarczanu hydroksyloaminy o zawartości 10 g NH_2OH/l , w którym znajduje się 10 000 g katalizatora. Jest nim platyna naniesiona w ilości 1% Pt na węglu aktywnym. Roztwór ten ogrzewa się następnie do temperatury 90°C, po czym mieszając wprowadza się do niego tlen z szybkością 1000 l/h otrzymując równocześnie 960 l N_2O/h . Uzyskany podtlenek azotu zawierający 98% objętościowych N_2O odwadnia się, spręża i ładuje w butle stalowe. Po 100 minutach stężenie NH_2OH w roztworze spada do 5,1 g NH_2OH/l i roztwór uzupełnia się hydroksyloaminą otrzymaną na drodze redukcji NO wodorem do stężenia 10 g NH_2OH/l . Czynność tę powtarza się cyklicznie.

P r z y k ł a d II. Do reaktora wyposażonego w płaszcz grzejny i mieszadło wprowadza się 1000 l roztworu hydroksyloaminy o zawartości 175 g NH_2OH/l , w którym znajduje się 10 000 g katalizatora. Jest nim platyna naniesiona w ilości 15% Pt na grafit. Roztwór utrzymuje się w temperaturze 20°C, po czym mieszając wprowadza się do niego tlen z szybkością 1000 l/h, otrzymując równocześnie 960 l N_2O/h . Uzyskany podtlenek azotu po odwodnieniu spręża się i ładuje w butle stalowe.

Po spadku stężenia hydroksyloaminy do 5 g NH_2OH/l , uzupełnia się roztwór hydroksyloaminą do stężenia początkowego 175 g NH_2OH/l . Hydroksyloaminę wytwarza się drogą katalitycznej redukcji NO wodorem. Czynność tę powtarza się cyklicznie. Otrzymany N_2O ma czystość 98% objętościowych.

P r z y k ł a d III. Do reaktora wyposażonego w płaszcz grzejny i mieszadło wprowadza się 1000 l roztworu soli hydroksyloaminy o zawartości 30 g NH_2OH/l , w którym znajduje się 660 g katalizatora. Jest nim platyna naniesiona w ilości 15% na węglu aktywnym. Roztwór ten ogrzewa się następnie do temperatury 50°C po czym mieszając go wpro-

wadza się tlenek azotu z szybkością 1000 l/h otrzymując równocześnie 750 l N_2O/h . Uzyskany podtlenek azotu po odwodnieniu spręża się i ładuje w butle stalowe. Po 35 godzinach roztwór o stężeniu 4,2 g NH_2OH/l uzupełnia się hydroksyloaminą do stężenia 30 g NH_2OH/l wytwarzając ją drogą redukcji NO wodorem. Czynność tę powtarza się cyklicznie. Czystość otrzymanego N_2O wynosi 98,5% objętościowych. Proces opisany w przykładach I-III można prowadzić również sposobem ciągłym.

P r z y k ł a d IV. W reaktorze wyposażonym w płaszcz grzejny i mieszadło, w którym znajduje się 1000 l roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o zawartości 5 g NH_2OH/l zmieszanego z 10 000 g katalizatora. Jest nim platyna naniesiona w ilości 7% Pt na grafit. Roztwór ten utrzymuje się w temperaturze 80°C i podczas mieszania doprowadza się do reaktora 17,4 l/h roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o zawartości 175 g NH_2OH/l oraz 1000 l O_2/h i równocześnie odprowadza się z reaktora roztwór poreakcyjny w ilości 17,4 l/h oraz podtlenek azotu z szybkością 960 l N_2O/h , który spręża się i ładuje w butle stalowe.

Odpływający roztwór poreakcyjny uzupełnia się w sposób ciągły chlorowodorkiem hydroksyloaminy wytwarzanym w innym aparacie drogą redukcji NO wodorem do stężenia 175 g NH_2OH/l i doprowadza do reaktora, w którym otrzymuje się podtlenek azotu w ilości 960 l/h. Czystość N_2O wynosi 98,5% objętościowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podtlenku azotu na drodze utleniania wodnych roztworów hydroksyloaminy lub jej soli w obecności katalizatora **znamienny tym**, że roztwór hydroksyloaminy lub jej soli utlenia się tlenem, tlenkiem azotu, wyższymi tlenkami azotu lub mieszaniną wymienionych gazów w obecności zawieszonego w roztworze reakcyjnym katalizatora w postaci metalu z grupy platynowców osadzonego na kwasoodpornym nośniku.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 0°-90°C w roztworze hydroksyloaminy lub jej soli o stężeniu 5 g NH_2OH -175 g NH_2OH/l .

3. Sposób według zastrz. 1-2 **znamienny tym**, że roztwór poreakcyjny uzupełnia się hydroksyloaminą wytwarzaną na drodze redukcji NO wodorem, po czym prowadzi się nadal utlenianie otrzymanego roztworu.