

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68957

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.XII.1968 (P 130 854)

Pierwszeństwo: 27.XII.1967 Austria

Opublikowano: 29.IX.1973

Kl. 12i,21/36

MKP C01b 21/36

CZYTELNIA

UKD Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Alfred Schmidt, Ferdinand Weinrotter, Walter Müller, Walter Böhler

Właściciel patentu: Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz (Austria)

Sposób wytwarzania czterotlenku azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterotlenku azotu.

Znana jest metoda otrzymywania czterotlenku azotu przez spalanie amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego. Tlenek azotu zawarty w gazach poreakcyjnych w postaci NO utlenia się 50—68% kwasem azotowym w lekko podwyższonej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem. Po sprężeniu gazu absorbuje się cały zawarty w nim dwutlenek azotu przez wmywanie 85—95% kwasem azotowym w przeciwnym kierunku a następnie odzyskuje się go przez oddestylowanie z kwasu i skroplenie. Z fazy utleniania otrzymuje się rozcieńczony kwas azotowy. Aby kwas ten można było powtórnie użyć do utleniania należy zmieszać go z kwasem bardziej stężonym lub też zatężyć go przez odparowanie wody.

Wadę tej metody stanowi konieczność posługiwania się dużą ilością kwasu azotowego o wysokim stężeniu. Kwas taki jak wiadomo ma bardzo silne działanie korozyjne, co wymaga stosowania specjalnych tworzyw. Niezależnie od tego opisana metoda wymaga ciągłego chłodzenia dużej ilości kwasu azotowego do niskiej temperatury, ponownego ogrzewania i znów ochłodzenia, co powoduje zużycie znacznej ilości energii. Proponowano już także, aby tlenek azotu z domieszką NO₂ otrzymywany po spalaniu amoniaku pod ciśnieniem i ochłodzony do temperatury około 350°C utlenić zimnym około

2

60% kwasem azotowym pod tym samym ciśnieniem pod jakim odbywało się spalanie amoniaku.

Temperatura odprowadzanych gazów ustala się przy tym sama na poziomie 90—120°C. Gazy te chłodzi się następnie w dwóch fazach, przy czym najpierw wykrapla się z nich kwas azotowy uzyskując kwas o stężeniu około 50%, po czym chłodzi się je do temperatury —9°C utrzymując przy tym ciśnienie pod jakim odbywało się utlenianie kwasem azotowym i otrzymuje N₂O₄ w postaci ciekłej. 50% kwas azotowy otrzymywany jako produkt uboczny należy zatężyć w zwykły sposób do stężenia 60% i zwracać do procesu, jeżeli nie można go zużyć w inny sposób, na przykład do wytwarzania azotanu amonowego. Gaz pozostały po oddzieleniu N₂O₄ i zawierający jeszcze znaczną ilość NO₂ może znaleźć zastosowanie tylko w ramach pracującej ewentualnie równoległej instalacji do produkcji kwasu azotowego. Oznacza to, że możliwość wykorzystania produktów ubocznych zależy od innych instalacji produkcyjnych. Jeżeli natomiast wykorzystanie 50% kwasu azotowego w inny sposób nie jest możliwe, wówczas należy go zatężyć przez destylację, co znacznie zwiększa koszt produkcji.

Stwierdzono, że przy wytwarzaniu N₂O₄ z gazów poreakcyjnych otrzymywanych przez spalanie amoniaku w powietrzu pod normalnym ciśnieniem można uniknąć konieczności odparowywania rozcieńczonego kwasu. W tym celu po sprężeniu gazu

należy go chłodzić zwykłą wodą chłodniczą o normalnej temperaturze. Dzięki temu mieszanina gazów pozostała po wykropleniu N_2O_4 jest jeszcze tak bogata w NO_2 , że za jej pomocą można zateżać rozcieńczony kwas azotowy, otrzymywany tu również jako produkt uboczny, do stężenia wymaganego przy utlenianiu NO . W ten sposób możliwe jest pełne wykorzystanie produktów ubocznych w ramach produkcji N_2O_4 .

Sposobem według wynalazku mieszaninę gazów zawierających tlenki azotu utlenione uprzednio kwasem azotowym o stężeniu co najmniej 50% spręża się co najmniej do ciśnienia 4 ata, korzystnie do ciśnienia 6–10 ata i chłodzi ją do temperatury nie niższej niż 8°C, a korzystnie do temperatury 15–30°C, otrzymując część NO_2 w postaci cieplego N_2O_4 , a część NO_2 pozostałą w mieszaninie gazowej po uzupełnieniu zawartości tlenu w tej mieszaninie przez zmieszanie jej z taką ilością powietrza, aby zawartość tlenu w niej odpowiadała co najmniej stechiometrycznej ilości tlenu potrzebnej dla utlenienia NO do N_2O_5 , rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym odprowadzanym z fazy utleniania, przy czym stężenie tego kwasu wzrasta do 55–70% i przynajmniej część tego zateżonego kwasu zawraca się do fazy utleniania.

Istotne jest przy tym dobranie takiej ilości powietrza stosowanego do spalania amoniaku, aby otrzymać głównie NO i tylko niewielką ilość NO_2 . Nadmiaru powietrza należy unikać, ponieważ ciśnienie cząsteczkowe NO_2 względnie N_2O_4 powinno być jedynie tak wysokie, ażeby w końcowej mieszaninie gazów po sprężeniu i ochłodzeniu otrzymać N_2O_4 jedynie z wydajnością praktycznie zadowalającą. Umożliwia to w efekcie korzystny przebieg fazy utleniania NO kwasem azotowym, gdyż w trakcie tego procesu wzrasta ciśnienie cząstkowe NO_2 w mieszaninie gazów. Wynika to z następującego równania: $2HNO_3 + NO \rightarrow 3NO_2 + N_2O$, według którego na 1 mol tlenu azotu pochodzącego ze spalania amoniaku przypadają 2 mole NO_2 , pochodzącego z kwasu azotowego. NO utlenia się kwasem azotowym o stężeniu 55–70%, w temperaturze 45–60°C, korzystnie w temperaturze 50°C. Następnie spręża się mieszaninę gazów do ciśnienia nie niższego niż 4 ata.

Dobór ciśnienia uzależniony jest od temperatury do jakiej chłodzi się sprężone gazy w celu wykroplenienia N_2O_4 . Jeżeli chce się uzyskać odpowiednią wydajność N_2O_4 wówczas w przypadku sprężenia gazów do 4 ata należy je chłodzić do temperatury 8°C, natomiast przy ciśnieniu 6 ata wystarcza już temperatura 17°C, przy ciśnieniu 8 ata temperatura 24°C, a przy ciśnieniu 10 ata nawet temperatura 30°C. Gazy należy sprężać, zwłaszcza do ciśnienia 6–10 ata, a chłodzić do odpowiedniej temperatury w zakresie 15–30°C, gdyż w tych warunkach istnieją szczególnie korzystne zależności między ciśnieniem a temperaturą chłodzenia.

Ponieważ przy spalaniu NH_3 unika się stosowania nadmiaru powietrza należy — przed rozpuszczeniem pozostałego w gazie NO_2 w rozcieńczonym 30% kwasie azotowym pochodzącym z fazy utleniania — dodać do gazu taką ilość powietrza, aby zawarty w nim tlen wystarczył do utleniania NO_2

na N_2O_5 . W ten sposób regeneruje się w procesie kwas azotowy potrzebny do utleniania i wprowadza go do obiegu.

Całkowite utlenienie NO do NO_2 za pomocą HNO_3 jest niemożliwe ze względu na stan równowagi chemicznej tej reakcji. Resztki NO utlenia się powietrzem, które dodaje się do gazu po wyjściu jego z kolumny służącej do utleniania kwasem azotowym. Taki sposób postępowania zaleca się zwłaszcza wówczas, gdy zależy na otrzymaniu bardzo czystego N_2O_4 , to znaczy gdy nie dopuszcza się nawet małej zawartości N_2O_3 . Z tego względu po sprężeniu gazu i przed ochłodzeniem go należy przewidzieć pewien czas na przereagowanie. Spełnienie tego warunku można zapewnić przepuszczając gaz na przykład przez komorę o odpowiedniej pojemności. Objętość powietrza użytego do utleniania uzupełniającego nie może jednak stanowić więcej niż 10% objętości mieszaniki amoniakalno-powietrznej użytej do spalania.

Ile kwasu azotowego z tej ilości kwasu, która powstaje w ostatniej fazie procesu z NO_2 i rozcieńczonego 30% HNO_3 można zawrócić do obiegu, zależy w pierwszym rzędzie od sposobu gospodarowania wodą występującą w procesie. Woda powstaje najpierw w wyniku spalania amoniaku. Jeżeli wodę tę pozostawi się w mieszaninie gazów poreakcyjnych, wówczas chcąc uzyskać zateżenia kwasu azotowego do potrzebnego stężenia należy zużyć odpowiednio większą ilość NO_2 . Lecz również wówczas, gdy przynajmniej większą część tej wody usunie się przez wykroplenie zanim jeszcze nie utleni się kwasem azotowym NO zawartego w gazie na NO_2 , bilans całego procesu zamyka się pewnym nadmiarem wody. Wprawdzie w czasie utleniania NO kwasem azotowym powstaje 1 mol wody na 3 mole NO_2 , podczas gdy przy wytwarzaniu kwasu azotowego na NO_2 zużywa się 1 mol wody na 2 mole NO_2 , jednak znaczną część NO_2 usuwa się przecież z układu w postaci N_2O_4 a ponadto w końcowej płucce przemysła się gaz wodą tak, że w efekcie występuje nadmiar wody. Ten nadmiar wody odprowadza się z układu w postaci rozcieńczonego kwasu azotowego w fazie utleniania. Daje to tę korzyść, że otrzymuje się kwas o zwykle stosowanym stężeniu, który można użyć do najrozmaitszych celów.

Na załączonym rysunku pokazano uproszczony schemat instalacji do wykonywania sposobu według wynalazku. Na rysunku tym 1 oznacza reaktor do spalania amoniaku, połączony z kotłem parowym. Z mieszaniny gazów opuszczającej reaktor 1 wykrapla się wodę w skraplaczu 2 a skropliny odprowadza rurociągiem 3. Następnie kieruje się gazy do utleniającej kolumny 4, 5 podzielonej na dwie strefy. Do głowicy tej kolumny doprowadza się kwas azotowy o odpowiednim stężeniu potrzebnym do utleniania NO . Kwas ten spływając w dół styka się z płynącymi w przeciwnym kierunku gazami. Przez rurociąg 6 rozpoczynający się między górną a dolną strefą kolumny utleniającej odprowadza się tyle kwasu azotowego o średnim stężeniu ile potrzeba do usunięcia wraz z nim nadmiaru wody z układu.

Mieszaninę gazów odprowadzaną z głowicy kolumny 4, 5 miesza się z powietrzem potrzebnym do dotlenienia. Powietrze to doprowadza się ru-

ciągami 7 i spręża w sprężarce 8. Sprężone gazy po przejściu przez komorowy dotleniacz 9, chłodzi się w chłodnicy 10 a przez rurociąg 11 odprowadza się skroplony N_2O_4 . Gazy odlotowe z chłodnicy 10 miesza się ponownie z powietrzem doprowadzanym przez rurociąg 12 i wprowadza od dołu do kolumny 13, a zwłaszcza do kolumny z wypełnieniem, służącej do zateżniania kwasu azotowego. Gazy zawierające N_2O_5 i płynące do góry w kolumnie 13 stykają się w przeciwprądzie z rozcieńczonym kwasem azotowym zraszającym dolną część kolumny i doprowadzanym rurociągiem 14 z dołu kolumny 4, 5. W górnej części kolumny zraszanej wodą wymywa się z gazu resztę NO_2 oraz N_2O_5 . Wodę zraszającą doprowadza się przez rurociąg 15. Z głowicy kolumny odprowadza się przez rurociąg 17 gazy składające się głównie z N_2 i O_2 . Z dna kolumny odprowadza się przez rurociąg 16 stężony kwas azotowy, który zawraca się do kolumny utleniającej.

Przykład. Do reaktora 1 doprowadza się na 1 godzinę mieszaninę gazów składającą się z 90 k moli NH_3 , 132 k moli tlenu i 498 k moli azotu. W reaktorze tym amoniak spala się głównie na NO na katalizatorze platynowo-rodowym w postaci siatek. Mieszaninę gazów opuszczającą reaktor 1 chłodzi się w skraplaczu 2 do temperatury 50°C, przy czym odprowadza się 75 k moli skroplonej wody na godzinę. Mieszanina gazów o temperaturze 50°C opuszczająca skraplacz składa się z 10,2 k moli O_2 , 498 k moli N_2 , 72 k moli NO i 18 k moli NO_2 . Gaz ten doprowadza się od dołu do kolumny z wypełnieniem i w temperaturze 50°C utlenia spływającym w przeciwprądzie doprowadzanym do głowicy kolumny 68% kwasem azotowym. Przez rurociąg 6 odprowadza się z dolnej części utleniającej kolumny 5 118,3 k moli 60% kwasu azotowego co odpowiada ilości 82,8 k moli wody na godzinę.

Mieszanina gazów opuszczająca głowicę kolumny 4, 5 składa się z 10,2 k moli O_2 , 498 k moli N_2 , 27 k moli NO i 153 k moli NO_2 . Do mieszaniny tej dodaje się powietrze wprowadzając odpowiednio 10,2 k moli O_2 i 385 k moli N_2 i spręża ją w sprężarce 8 do 7 ata. Mieszanina gazów przepływa następnie przez komorowy dotleniacz, gdzie przebywa w ciągu około 30 sekund i płynie do chłodnicy 10, w której chłodzi się ją do temperatury 21°C. W tej temperaturze wykrapla się z gazu N_2O_4 w ilości odpowiadającej 54,6 k molom NO_2 . Skroplony N_2O_4 odprowadza się przez rurociąg 11. Fazę gazową zawierającą 125,4 k moli NO_2 i 7 k moli O_2 miesza się z powietrzem w takiej ilości, aby zawartość tlenu wzrosła do 43 k moli. Gaz ten wprowadza się od dołu do kolumny 13 będącej kolumną z wypełnieniem i zraszanej w dolnej części 32% kwasem azotowym doprowadzanym przez rurociąg 14. Temperatura reakcji wynosi 15–25°C. Górną część kolumny 13 zrasza się wodą doprowadzaną w ilości 39,5 k moli na godzinę i płynącą w przeciwprądzie do gazów przepływających przez kolumnę. Z kolumny odprowadza się w efekcie gazy praktycznie nie zawierające tlenu azotu oraz 425,5 k moli 68% kwasu azotowego, który zawraca się do utleniającej kolumny 5, 4.

Te same wydajności ciekłego N_2O_4 i 68% kwasu azotowego uzyska się wówczas, gdy przy sprężaniu mieszaniny gazów do ciśnienia p ata dobiera się odpowiednią temperaturę t°C zgodnie z poniższą tabelą:

p	t
ata	°C
4	8
5	13
6	17
7	21
8	24
9	27
10	30

Możliwe są także inne kombinacje ciśnienia i temperatury. Na przykład chcąc zwiększyć wydajność czterotlenku azotu dobiera się do odpowiednich ciśnień p temperatury t niższe od podanych w tabeli. W przypadkach tego typu może wystąpić pewien niedobór 68% kwasu azotowego, który należy uzupełnić świeżym, stężonym kwasem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterotlenku azotu na drodze spalania amoniaku w obecności katalizatorów za pomocą takiej ilości powietrza, ażeby otrzymać głównie NO i tylko nieznaczną ilość NO_2 , utleniania otrzymanej mieszaniny gazowej zawierającej NO oraz zmienne, lecz możliwie nieznaczne ilości NO_2 , w podwyższonej temperaturze za pomocą kwasu azotowego o stężeniu co najmniej 50%, następnie wykrapiania N_2O_4 drogą sprężania i chłodzenia mieszaniny gazów, **znamienny tym**, że mieszaninę gazów spręża się do ciśnienia co najmniej 4 ata, korzystnie 6–10 ata i chłodzi do temperatury nie niższej niż 8°C, korzystnie do temperatury 17–30°C, otrzymując część NO_2 w postaci ciekłego N_2O_4 , a część NO_2 pozostałą w mieszaninie gazowej po uzupełnieniu zawartości tlenu w tej mieszaninie przez zmieszanie jej z taką ilością powietrza, aby zawartość tlenu w niej odpowiadała co najmniej stechiometrycznej ilości tlenu niezbędnej dla utleniania NO_2 do N_2O_5 , rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym odprowadzanym z fazy utleniania, przy czym stężenie tego kwasu wzrasta do 55–70%, i przynajmniej część tego zateżnionego kwasu zawraca się do fazy utleniania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed sprężaniem mieszaniny gazowej utlenionej uprzednio kwasem azotowym wprowadza się do niej powietrze w celu utlenienia resztek NO zawartego jeszcze w tej mieszaninie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że wodę gromadzącą się przy prowadzeniu procesu metodą ciągłą usuwa się podczas utleniania NO kwasem azotowym przez odprowadzenie części kwasu o stężeniu pośrednim, a więc niższym od stężenia kwasu wprowadzonego do utleniania tlenu azotu a wyższym od stężenia kwasu odprowadzanego z fazy utleniania.

