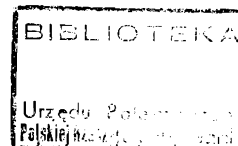


10 listopada 1931 r.

COMB 21/40

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14457.

Kl. 12 i 28.

120, 21/40

Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy)
i Albert Rudolph Frank
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego.

Zgłoszono 5 grudnia 1929 r.

Udzielono 10 września 1931 r.

Pierwszeństwo: 6 grudnia 1928 r. (Niemcy).

Wiadomo, że z tlenków azotu, wody i tlenu można pod ciśnieniem wytwarzać wysokoprocentowy kwas azotowy. Aby przeciwdziałać dysocjacji kwasu azotowego pracowano przytem zawsze w możliwie niskich temperaturach. Przypuszczano, że najwyższe temperatury, które można stosować, leżą w pobliżu 70°C, przyczem odpowiednie ciśnienia wynosiły około 20 atm.

Wbrew oczekiwaniu okazało się, że dalsze podwyższenie temperatury w znacznym stopniu wzmacnia wydajność kwasu azotowego, przyczem dopiero wtedy można otrzymywać pod ciśnieniem w ilości technicznie zadowalającej bardzo stężony kwas

azotowy. Mianowicie stwierdzono, że przy pracy w temperaturach do 70°C równowaga składników reakcji ustala się w kierunku powstawania kwasu azotowego bardzo wolno lub prawie wcale się nie ustala, podczas gdy przy temperaturach ponad 70°C równowaga przesuwana się naprawdę nieco w kierunku dysocjacji kwasu azotowego, ale, skutkiem nieporównanie szybszego ustalenia się tej równowagi, następuje znaczne zwiększenie wydajności, pomimo skłonności do dysocjacji.

Jako przykład, można przytoczyć, że przetworzenie ciekłego czterotlenku azotu przy ciśnieniu 50 atm, przy pomocy tlenu i

wody na kwas azotowy w tych samych warunkach przebiega około 8 — 10 razy szybciej, względnie aparatura ciśnieniowa może być 8 — 10 razy mniejsza, jeśli podnieść temperaturę z 70° do 100°C.

Najkorzystniejsze temperatury leżą w granicach pomiędzy 70° — 120°. Przy 120° czas reakcji jest już tak mały, że dalszy wzrost temperatury daje naogół mniej korzyści, a to skutkiem niedogodności w warunkach równowagi, wynikających ze wzrostu stężenia czterotlenku. W temperaturach niższych od 70°C stężenie czterotlenku byłoby mniejsze, ale nie udaje się w tych warunkach dostatecznie szybko ustalić równowagę.

Ciśnienie wpływa dodatnio na równowagę, jak również na szybkość reakcji. Im wyższe jest ciśnienie, tem wyższe jest również stężenie HNO_3 przy określonej zawartości ogólnego azotu w cieczy. Stężenie czterotlenku cofa się wraz ze wzrostem ciśnienia. W dzisiejszych warunkach celowem jest pracować przy ciśnieniach 50 — 200 atm. Górna granica ciśnienia zależna jest wyłącznie od aparatury i jej kosztów, a nie od stosunków fizyko-chemicznych. Te warunki ciśnienia dotyczą przedewszystkiem pracy tlenem, względnie mieszaninami, zawierającymi obok tlenu azotu głównie tlen. Jeśli zamiast tego użyć gaz lub mieszaniny gazowe, zawierające tlen, które posiadają znaczną zawartość obojętnych gazów, np. powietrze atmosferyczne, wówczas zalety stosowania wysokich i najwyższych ciśnień nabierają jeszcze bardziej znaczenia. Równowaga i szybkość reakcji stają się wtedy wraz ze wzrostem cząstkowego ciśnienia tlenu korzystniejsze, a gazy odlotowe zawierają tem mniej utlenionego azotu, względnie tem łatwiej daje się przerobić, im wyższe było ogólne ciśnienie.

Przy stosowaniu niniejszego sposobu korzystnie jest przeprowadzać podgrzewanie surowców pod pełnem ciśnieniem, gdyż

już wtedy rozpoczyna się reakcja. Również korzystnie jest studzić gotowy kwas pod pełnem ciśnieniem. W ten sposób przy wolnem studzeniu uzyskuje się przedewszystkiem najszybsze cofnięcie się stężenia czterotlenku, gdyż równowaga przesuwą się stale na korzyść kwasu azotowego, przyczem szybkość reakcji można utrzymać na jak najwyższym poziomie. Sposób ten przeprowadza się tedy korzystnie tak, iż mieszaninę reakcyjną ogrzewa się najpierw do temperatury np. 100°C, przyczem ulega przemianie główna ilość czterotlenku, gdy to nastąpi, temperaturę się obniża. W danym przypadku bieg pracy można rozłożyć na parę lub kilka okresów. W ten sposób w najkrótszym czasie otrzymuje się najwyższe stężenie kwasu azotowego. Sposób ten pozwala otrzymać HNO_3 o każdym dowolnem stężeniu nawet 98 — 100%. Rozumie się samo przez się, że tym sposobem można również korzystnie otrzymywać i mniej stężony kwas azotowy, a więc 90 — 95% lub 60 — 70%.

Przy prowadzeniu sposobu okazało się, że można otrzymać całkowicie jednolitą produkcję w zwykłych rurach ciśnieniowych, jeśli wprowadzać do nich od dołu zimny lub ciepły tlen lub mieszaninę, zawierającą tlen i tlenki azotu.

Zastanawiające jest przytem to, że można w opisanych granicach ciśnienia i temperatury, bez zastosowania ruchomych części, całkowicie wykorzystać gaz i zapobiec powstawaniu warstw w cieczy. Jeśli się np. rozporządza otrzymaną w innem miejscu mieszaniną, zawierającą tlenki azotu i tlen, wówczas można ją np. sprężyć do 50 atm i przesłać do rur ciśnieniowych, przyczem przy stopniowem sprężeniu, ewentualnie wydzielona, ciecz dostaje się również do rury ciśnieniowej, zmieszana czasem z wodą lub wodnym roztworem kwasu azotowego. Z takiej mieszaniny gazowej, ewentualnie w innej aparaturze, można usunąć zawartość tlenków azotu, np.

w postaci ciekłego czterotlenku azotu. Można to wykonać w znany sposób przez silne oziębienie pod ciśnieniem atmosferycznym, przy pomocy ciekłych lub stałych środków adsorbcyjnych lub pod zwiększonym ciśnieniem, np. przy 5 lub 10 atm. Ciekły czterotlenek azotu wraz z wodą lub wodnym roztworem kwasu azotowego umieszcza się w rurach ciśnieniowych, do których należy wprowadzić już tylko tlen sprężony do 50 lub 200 atm, co jest bardzo łatwe i może być przeprowadzane przy stosunkowo małych kosztach. Korzystne jest stosować rury ciśnieniowe z płaszczami ogrzewczymi (płaszcz wodny, parowy, łaźnie olejowe, ogrzewanie elektryczne), celem ogrzania ich do odpowiedniej temperatury lub w celu wyrównywania strat ciepła; można również zaopatrzyć rury w płaszcz chłodzący lub też do studzenia rur zastosować zraszanie zimną wodą. Można np. rury zaopatrzyć w płaszcz wodny, posiadający dopływ pary do ogrzewania i dopływ zimnej wody. Sprężony gaz wprowadza się korzystnie od dołu do cieczy, w danym przypadku przez zanurzoną rurę, jeśli doprowadzanie odbywa się np. przez górną pokrywę. Sama reakcja nie zużywa zupełnie ciepła. Proces można również w ten sposób prowadzić, że specjalne ogrzewanie staje się zbędne. W tym przypadku szczególną korzyść daje zaopatrzenie urządzenia w zbiornik przepustowy dla dopływającego sprężonego gazu oraz w danym przypadku dławienie surowej mieszanki. W ten sposób w dużych jednostkach uzyskuje się skutkiem ciepła reakcji wystarczający wzrost temperatury. W pewnych warunkach korzystnie jest rury izolować. Rury można połączyć przewodami, odpowiadającymi rozmaitym stopniom ciśnienia i temperatury, przyczem przewidziane jest, jako ostatni stopień, stosowanie szczególnie wysokiego ciśnienia. Pracę można tu prowadzić sposobem okresowym lub ciągłym albo półciągłym, przeciwnie do

spółprądowo. Przez dławienie ciekłych surowców zapobiega się każdorazowemu ochłodzeniu lub je ogranicza, przyczem przestrzenie robocze zostają tu lepiej wykorzystane. Zbiornik przepustowy dopływającego sprężanego gazu pozwala lepiej wykorzystać przestrzenie ciśnieniowe i sprężarki. Jednocześnie, dzięki temu, można już od początku używać wielkie ilości gazów, które pobiera się ze zbiornika przepustowego i wywoływać natychmiastowe podwyższenie temperatury, jak również utrzymywać niższe przeciętne stężenie wody. Z tych samych powodów z wody i czterotlenku można otrzymywać kwas azotowy jeszcze przed zastosowaniem ciśnienia odpowiedniej wysokości lub też można dodawać stężony kwas azotowy czysty lub zawierający czterotlenek, jeśli się wogóle nie wychodzi z wodnego roztworu kwasu azotowego.

Ponieważ w wyższej temperaturze w bardzo stężonym kwasie zawsze pozostaje w równowadze nieco czterotlenku, więc otrzymywanie wolnego od czterotlenku bardzo stężonego kwasu w rurach ciśnieniowych odbywa się z trudnością lub też niewłaściwie. Naogół, otrzymywany pod ciśnieniem kwas azotowy korzystniej jest bielić lub rektyfikować pod ciśnieniem atmosferycznym lub nawet pod zmniejszonym ciśnieniem. Można np. kwas otrzymany w naczyniu ciśnieniowym wpuścić z wykorzystaniem jego zawartości cieplnej do odpowiedniego zbiornika, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, z którego spływa on już wybielony przez aparaturę usuwającą gaz, np. węzownicę lub rurę z wypełnieniem. Usuwanie gazów można spotęgować przy pomocy dolnego płaszcza ogrzewczego lub też zapomocą tlenu, powietrza lub też par stężonego kwasu azotowego, przyczem uchodzące gazy po przejściu przez chłodnicę zwrotną zostają nawrócone do miejsca przerobu tlenków azotu. Końcowy gaz po przerobie tlenków azotu może dopływać w

szczególności do kolumny i po wzbogaceniu w tlenki azotu nawracać do miejsca przerobu tlenków azotu. Oczywiście, że do bielenia można również zastosować każdy inny dowolny sposób. Przy mniej stężonym kwasie bielenie odpada całkowicie, gdyż proces daje samorzutnie już w rurach ciśnieniowych kwas wolny od czterotlenku.

Do technicznego przeprowadzenia sposobu należy przewody, armatury i pomieszczenia ciśnieniowe, względnie ich wyłożenia, wykonywać ze stali chromowych lub odpowiednich stopów. Mniej nadaje się żelazo-krzem lub materiały ceramiczne. Oczywiście stal chromowa, pomijając już cenę, daje się trudno obrabiać, reparować i traktować termicznie.

Użycia glinu, który stosuje się na wielką skalę w przemyśle kwasu azotowego do chłodnic, przy skraplaniu tlenków azotu i do podobnych celów nie brano dotychczas pod uwagę, gdyż przypuszczano, że w wyższych temperaturach i pod zwiększonym ciśnieniem nie może się on oprzeć działaniu wysokoprocentowego kwasu azotowego. Jednakże podczas prób okazało się że obawy te nie są uzasadnione i że glin w każdej postaci czysty lub w stopach z innymi metalami, np. z krzemem albo zaopatrzone w specjalne powłoki ochronne lub w warstwę tlenku, nadaje się bardzo dobrze, jako materiał aparaturowy lub do wykładania, również i do części najbardziej poddanej działaniu ciepła i ciśnienia w urządzeniach do silnego stężania kwasu azotowego. Jeżeli użyć glin w postaci czystego metalu, to tem lepiej on się zachowuje, im jest czystszy. Możliwość stosowania glinu i jego stopów nadzwyczaj ułatwia otrzymywanie pod ciśnieniem wysokoprocentowego kwasu azotowego, tlenku azotu lub ciekłego czterotlenku azotu i wody, względnie wodnego normalnego kwasu azotowego i tlenu, lub zawierających tlen mieszanin gazowych.

Naczynia ciśnieniowe lub przewody

można całkowicie wykonywać z glinu lub stopów glinowych, o ile tylko na to pozwala wpływ ciśnienia. W przeciwnym wypadku można używać wyłożenia glinowe, które przy wysokich ciśnieniach doskonale samorzutnie przywierają do ścianek, wystawionych na działanie ciśnienia. Na tem polega właśnie wielka zaleta tych wyłożeń w porównaniu z innymi omawianymi materiałami. Można również do pomieszczenia ciśnieniowego wkładać oddzielne naczynia glinowe lub też pozostawiać odstępy wypełnione obojętnymi gazami lub tlenem, tak, iż wkładka jest obciążona z obu stron jednakowo, względnie poddana tylko nieszkodliwej różnicy ciśnień. Takie wkładki dają się łatwo wyjmować.

Prócz tego, zewnętrzny płaszcz ciśnieniowy można zaopatrzyć w glinowe wyłożenie. Można również w glinową wkładkę włożyć ceramiczne wyłożenie, np. kwarcowe lub podobne, któreby ją chroniło. Jednakże proces można również tak przeprowadzić, by nigdzie nie była potrzebna ochrona glinowej wkładki. Właściwe obchodzenie się z rurami ma tu istotne znaczenie. Można je uchronić przed mechaniczno cieplnymi zmianami i korozją przez przeprowadzenie zmian temperatury zawsze pod ciśnieniem. Zwłaszcza ogrzewanie zawierających wodę surowców winno się odbywać pod pełnem ciśnieniem roboczym. Dla aparatury korzystnem jest również, jeśli stężenie wody utrzymywać dość nisko, przyczem należy wychodzić z wodnego roztworu kwasu, zawierającego czterotlenek, a nie z wody i czterotlenku, choć aparaturę można oczywiście użyć również i do takich mieszanin.

Szczególnie korzystnie jest dodać do przerabianej cieczy odrazu nieco glinu, gdyż wtedy ciecz nawet w najmniejszym stopniu nie nagryza glinowych ścianek. Z tego powodu korzystnie jest mieszaninę surowców otrzymywać w glinowej aparaturze lub też przechowywać nad glinowemi

pierścieniami lub wypełnić rury ciśnieniowe glinowymi pierścieniami. Można też po prostu mieszanke surowców z zawartością wody zetknąć z zawierającym glin szlammem, jaki się wydziela przy produkcji w wypadku, gdy mieszanka surowca zawiera nieco glinu.

W przemyśle okazały się doskonałymi wykładane glinem rury ciśnieniowe bez ruchomych części, u góry i u dołu zamknięte pokrywą lub dnem, wyłożone od wewnątrz glinem. Rury te można zaopatrzyć w zewnętrzny płaszcz ogrzewczy. Połączenia do zaworów kwasowych i gazowych najlepiej jest przeprowadzić przez pokrywę lub pokrywę w wypadku, gdy rura zamyka się z jednej strony i posiada tylko jedną pokrywę. Można np. stosować jednostronnie zamknięte, wyłożone glinem rury z jedną górną pokrywą. Sprężony gaz można np. doprowadzić przez tę pokrywę, w celu zetknięcia z powierzchnią cieczy, wprowadzić go przez urządzenie nurnikowe do cieczy, albo rozdzielić w niej strumieniami. Same zawory mogą być trójprzełotowe. Sposób pracy jest okresowy lub ciągły. Rury mogą zawierać materiał wypełniający lub katalizatory, jednak można je również używać zupełnie puste. Parę takich rur można połączyć wyłożonymi glinem przewodami, aby np. wywołać stopniowanie ciśnienia i temperatury, umożliwić pracę przeciwpądową, dławić ciecz, gromadzić sprężony gaz, wykorzystywać gaz odlotowy i t. d.

Przez zastosowanie glinu (jako tworzywa) otrzymywanie bardzo stężonego kwasu azotowego może się odbywać w bardzo prostej aparaturze; to zastosowanie glinu jest również przedmiotem niniejszego wynalazku niezależnie od jednoczesnego użycia innych metali i tworzyw, oraz niezależnie od sposobu otrzymywania. Omawiany i dokładnie opisany sposób nie jest oczywiście związany z żadnym określonym materiałem. Można używać np. stale chromowe

lub glin, albo obydwie razem lub też rozmaite stopy. Do wykładania nadaje się bardzo dobrze np. czysty glin. Armatury dobrze jest jednak wykonywać ze stali chromowej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dowolnie stężonego lub bardzo stężonego kwasu azotowego z tlenków azotu, z zawierających je mieszanin gazowych, z ciekłego czterotlenku azotu, wodnego roztworu kwasu azotowego i tlenu lub zawierających tlen gazów, znamienny tem, że przy użyciu ciśnienia 50 do 200 atm stosuje się temperatury powyżej 70°C, najkorzystniej w granicach pomiędzy 70° i 120°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ogrzewanie surowców do temperatury roboczej odbywa się przy dopuszczalnym najwyższym ciśnieniu roboczym.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że studzenie otrzymanego pod ciśnieniem bardzo stężonego kwasu odbywa się pod pełnym ciśnieniem roboczym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się najpierw do temperatury 100°C, poczem reakcję doprowadza się do końca przy obniżającej się temperaturze.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się dławienie ciekłych surowców.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że stosuje się zbiornik przepustowy do sprężonego tlenu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że do wyrobu pomieszczeń ciśnieniowych, wkładek i przewodów, lub do ich wyłożenia służy glin lub stopy glinowe.

Nikodem Caro.
Albert Rudolph Frank.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.