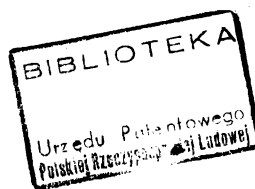


Warszawa, 18 marca 1933 r.

12

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY12K. 1/24
musek

Nr 17716.

Kl. 12 k 7
COTC 1/24Naamlooze Vennootschapp de Bataafsche Petroleum Mij.
(Haga, Niderlandy).**Sposób otrzymywania siarczanu amonowego zapomocą utleniania materjałów wyjściowych.**

Zgłoszono 24 października 1930 r.

Udzielono 20 grudnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 25 października 1929 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy otrzymywania obojętnego albo kwaśnego siarczanu amonu zapomocą utleniania w obecności lub bez wody albo pary wodnej mieszanin gazowych, wodnych roztworów lub związków stałych, zawierających amonjak i dwutlenek siarki albo złożonych z tych substancyj.

Znane są liczne sposoby przemiany siarczynu amonowego na siarczan, który stanowi cenny składnik sztucznego nawozu.

Naogół procesy te polegają na traktowaniu roztworu siarczynu amonowego tlenem albo powietrzem lub innemi gazami utleniającymi, skutkiem czego tworzy się roztwór siarczanu amonowego, który się na-

stępnie stęża w celu wydzielania tej soli w postaci stałej.

Użyłowano również utleniać stale siarczyny amonu przy pomocy gazów zawierających tlen, lecz wydajność siarczanu amonowego w tych procesach była stosunkowo mała.

Obecnie wykryto, że utlenianie związków zawierających składniki NH_3 i SO_2 , np. obojętnego lub kwaśnego siarczynu amonowego, w postaci stałej lub w roztworze wodnym przebiega znacznie korzystniej, jeśli utlenianie to prowadzić przy pomocy tlenu lub zawierających go gazów, w obecności jednego lub więcej tlenków azotu lub substancyj wydzielających tlenki a-

zotu w warunkach reakcji. W opisie niniejszym termin „tlenki azotu”, oznacza wszystkie tlenki azotu z wyjątkiem N_2O .

Wykryto również, że otrzymywanie siarczanu amonowego bezpośrednio z gazowego amonjaku, dwutlenku siarki, wody albo pary wodnej oraz utleniających gazów zostaje znacznie ułatwione w obecności tlenków azotu, tlenku azotu lub innych substancji wydzielających te tlenki w warunkach reakcji.

Okazało się, że ostatnio wymienioną metodę można z powodzeniem stosować, wpuszczając do wody gazowy amonjak, dwutlenek siarki i gazy utleniające.

Zgodnie z wynalazkiem utlenianie najlepiej prowadzić w podwyższonej temperaturze i w obecności lub bez substancji przyspieszających żądany proces. Czasami korzystnie jest prowadzić reakcje pod zwiększonym lub zmniejszonym ciśnieniem.

Jako gazy utleniające stosuje się powietrze, tlen, lub inne gazy albo mieszaniny gazowe zawierające tlen.

Materiały wyjściowe, jak również tlenki azotu mogą pochodzić z dowolnego odpowiedniego źródła.

Tlenki azotu jeszcze przed wprowadzeniem ich w zetknięcie z substancjami lub mieszaninami substancji przeznaczonych do utlenienia należy uprzednio zmieszać z gazami zawierającymi tlen.

Utlenianie stałego siarczynu amonowego lub innych stałych związków zawierających składniki NH_3 i SO_2 , np. kwaśnego siarczynu amonowego, można zgodnie z wynalazkiem wykonać z łatwością, przepuszczając mieszaninę powietrza i nadtlenu azotu przez substancję przeznaczoną do utlenienia, wprowadzoną do rury ogrzanej, np., do $80^\circ C$.

Aby osiągnąć dostateczne zetknięcie między środkiem utleniającym a substancją, przeznaczoną do utleniania, tę ostatnią można mieszać lub wprowadzać w ruch w odpowiedni sposób.

Uchodzące gazy, w razie potrzeby wzbogacone w tlen i nadtlenek azotu, można wprowadzać zpowrotem do świeżej ilości substancji przeznaczonej do utlenienia.

Dobrze jest masę przeznaczoną do utlenienia traktować kilka razy środkiem utleniającym zawierającym nadtlenek azotu, w celu przetworzenia całej ilości siarczynu amonowego na siarczan.

Jak zaznaczono powyżej, tlenki azotu lub substancje wydzielające te tlenki w warunkach reakcji katalizują również reakcję między siarczynem lub dwusiarczynem amonu w roztworach wodnych i tlenem lub gazami, zawierającymi tlen.

Wodny roztwór obojętnego lub kwaśnego siarczynu amonowego można korzystnie otrzymywać, wprowadzając do wody gazy prażenia, zawierające oprócz dwutlenku siarki znaczną ilość procentową azotu, pochodzącego z powietrza używanego do utleniania, oraz wpuszczając jednocześnie do tej wody gazowy amonjak. Azot uchodzi z roztworu, nie porywając siarczynu amonowego, jak się to dzieje w przypadku otrzymywania tego siarczynu przy prowadzeniu reakcji w fazie parowej.

Roztwór siarczynu amonowego otrzymany w ten sposób można przetworzyć na roztwór siarczanu amonowego przy pomocy tlenu lub gazów zawierających tlen oraz w obecności tlenków azotu.

Jak wspomniano powyżej, można również prowadzić utlenianie siarczynu amonowego jednocześnie z jego wytwarzaniem.

Poniżej podano przykłady, wyjaśniające szczegółowo proces według wynalazku.

Przykład I. 40 g mieszaniny, złożonej z 77,8 części siarczynu amonowego i 22,2 cz. siarczynu amonowego, wprowadza się do rury. Przez $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze $80^\circ C$ przepuszcza się powietrze zawierające NO_2 z szybkością 500 cm^3 na min. Tak otrzymana masa zawierała 18,3% siarczynu i 81,7% siarczynu.

Jesli masę tę poddać powtórnemu utle-

nianiu, to można osiągnąć całkowitą jej przemianę na siarczan.

Przykład II. Równe objętości dwutlenku siarki i amonjaku wprowadza się do 2,5 litra wody, aż utworzy się 10% roztwór kwaśnego siarczynu. Do tego roztworu wdmuchuje się powietrze, zmieszane z tlenkiem azotu NO dopóty, aż zawartość dwutlenku siarki w tym roztworze stanie się bardzo mała (zawartość tę można określić miareczkowo). Następnie do roztworu wprowadza się dwutlenek siarki i amonjak w równych ilościach objętościowych, poczem stosuje się dalsze utlenianie za pomocą powietrza zmieszanego z tlenkiem azotu. Zabiegi te powtarza się aż do osiągnięcia żadanego stężenia siarczanu amonowego w roztworze.

Znaczna zaleta wyżej wspomnianego sposobu prowadzenia reakcji według wynalazku polega na tem, że wydajność utleniania, wyliczona w tonnach siarczanu na metr³ aparatury dziennie, jest znacznie większa niż w procesie komorowym. Tak więc szybsza reakcja w mniejszym aparacie daje taki sam wynik, jak zwykły sposób otrzymywania siarczanu amonowego.

Jako przykłady substancyj, które w opisanych roztworach wytwarzają tlenki azotu, mogą służyć sole kwasu nitrohydroksyaminowego, które pod działaniem kwasów mineralnych wywiązują tlenek azotu.

Przykład III. Amonjak, dwutlenek siarki, wodę i powietrze, zmieszane z tlenkiem azotu wprowadza się jednocześnie do naczynia, wewnątrz którego panuje temperatura około $80^{\circ}C$. Szybkość przepuszczania gazowego amonjaku wynosi w przybliżeniu 4 litry na min. Szybkość przepuszczania dwutlenku siarki około 2 litr/min, a szybkość doprowadzania mieszaniny powietrza z tlenkiem azotu wynosi w przybliżeniu 8 litr/min. Jednocześnie wprowadza się wodę w ilości około 2 cm³/min w postaci drobno rozpylonej.

Produkt reakcji usuwa się z aparatu w

sposób ciągły. Składa się on z siarczanu amonowego prawie czystego, który można przetworzyć na 100%, działając nań w temperaturze około $80^{\circ}C$ powietrzem zmieszanem z tlenkiem azotu.

Dotychczas otrzymywanie siarczanu amonowego przy pomocy utleniania w fazie gazowej było możliwe jedynie przy zastosowaniu specjalnych ostrożności i staranem regulowaniu ilości reagujących składników tak, iż z technicznego punktu widzenia proces ten był trudny do wykonania w praktyce.

Ważna zaleta niniejszego sposobu polega na tem, że prowadząc utlenienie w fazie gazowej, jak np. w powyższych przykładach, unika się całkowicie wszelkich niedogodności.

Reagujące odczynniki można w razie potrzeby lub konieczności stosować w postaci rozcieńczonej, t. j. zmieszane z innymi gazami albo parami. W ten sposób zgodnie z wynalazkiem można stosować dwutlenek siarki rozcieńczony innymi gazami albo parami, jak np. produkt otrzymywany w rozmaitych procesach, w których ten dwutlenek siarki tworzy się wraz z innymi gazami. Np., gazy lub pary, zawierające siarkę, a więc gaz kokсовy, oleje mineralne zawierające siarkę lub produkty wytwarzane z tych olejów można odsiarkowywać w znany sposób, prowadząc je w postaci pary ponad odpowiednią substancję kontaktową, jak nikiel i t. p., poczem substancję kontaktową regeneruje się z wodorem, skutkiem czego siarka wiąże się z nim na siarkowodór. Ten ostatni można utleniać w obecności katalizatora, przyczem otrzymany dwutlenek siarki, zmieszany z innymi parami, można stosować bezpośrednio do otrzymywania siarczanu amonowego sposobem według wynalazku.

Reakcję w fazie gazowej można prowadzić w naczyniu odpowiedniego kształtu i rozmiarów, w razie potrzeby pod zwiększonym ciśnieniem. Amonjak, parę wodną i

dwutlenek siarki można wdmuchiwać do tego naczynia przez osobne rury, a prócz tego przez rury te można wdmuchiwać powietrze albo też można powietrze uprzednio mieszać z dwutlenkiem siarki. Powietrze można również wdmuchiwać do aparatu w końcowym punkcie przepływu siarczanu, z którego to punktu płynie ono w przeciwnym kierunku do innych składników. Tlenki azotu można uprzednio mieszać z powietrzem utleniania.

Przykład IV. 2,5 litra czystej wody wprowadza się do odpowiedniego naczynia reakcyjnego napełnionego pierścieniami Raschiga. Następnie wprowadza się do wody osobno, lecz jednocześnie: dwutlenek siarki, zawierający 5% objętościowych tlenku azotu NO , oraz amonjak. Szybkość wprowadzania dwutlenku siarki wynosi w przybliżeniu $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, a szybkość wprowadzania amonjaku około 600 cm^3 na min; szybkości te reguluje się w taki sposób, że przez cały przeciąg procesu istnieje nadmiar dwutlenku siarki.

Temperaturę roztworu stopniowo zwiększa się w przybliżeniu do temperatury 60°C , najbardziej sprzyjającej szybkości reakcji. Z usuwanych gazów odzyskuje się tlenek azotu w jakikolwiek znany sposób.

Sposób według wynalazku można prowadzić, posługując się stosunkowo niewielkimi ilościami tlenku azotu. Prócz tego ważną cechą tego procesu polega na tem, że również w środowisku amonjakalnym tlenek azotu działa jako katalizator utleniania, dopóki nie wytworzy się azotyn, który sam przez się nie wywiera wpływu katalitycznego na utlenianie. Poniższe doświadczenia wyjaśniają to dokładnie.

Przykład V. Do 100 cm^3 roztworu, zawierającego ilość siarczynu amonowego równoważną $0,1745$ gramocząstek SO_2 , dodaje się 12 cm^3 stężonego amonjaku, przyczem otrzymana ciecz w stosunku do wolnego amonjaku jest $1,5$ normalna. Do

tego roztworu wprowadza się z szybkością 36 litrów na godz w temperaturze 60°C tlen, zawierający $1,8\%$ objętościowych nad-tlenku azotu. Po 40 minutach ilość nieutlenionego siarczynu wynosiła tylko $0,0068$ gramocząstek. Ponieważ 24 litry tlenu wprowadzone do roztworu zawierały $30 \text{ cm}^3 NO_2$, więc na cząsteczkę NO_2 ilość utlenionego siarczynu wynosi 136 cząsteczek.

Przykład VI. Do 100 cm^3 roztworu siarczynu amonowego, zawierającego $0,1741$ gramocząstek związanego SO_2 , dodaje się $10 \text{ cm}^3 \frac{1}{2}$ normalnego kwasu siarkowego. Następnie przez roztwór w temperaturze 60°C przepuszcza się z szybkością 36 litrów na godzinę tlen, zawierający $1,8\%$ objętościowych NO_2 . Po 35 min tylko $0,0026$ gramocząstek SO_2 pozostało nieutlenione. 21 litrów tlenu wprowadzone do roztworu zawierały $26 \text{ cm}^3 NO_2$, zaś ilość siarczynu utlenionego przez cząsteczkę NO_2 wynosiła 160 cząsteczek.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania siarczynu amonowego zapomocą utleniania materiałów wyjściowych, złożonych z amonjaku i dwutlenku siarki, lub zawierających te gazy, w obecności lub bez pary wodnej, znamieny tem, że materiały wyjściowe traktuje się gazami utleniającymi, jak tlen, powietrze, albo inne gazy zawierające tlen, w obecności jednego lub więcej tlenków azotu lub substancyj, wywiązujących tlenki azotu w warunkach reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że utlenianie prowadzi się w podwyższonej temperaturze, np. około 80°C .

Naamlooze Vennootschapp
de Bataafsche Petroleum Mij.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.