

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131167



(51) Int. Cl.² C 01 B 21/22

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr. 1401/70
(22) Inngitt 14.4.1970
(23) Løpedag 14.4.1970
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 27.10.1970
(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 6.1.1975
(30) Prioritet begjært fra: 25.4.1969 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 19 21 181

-
- (71)(73) HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) BAECHLE, Hans Tuisko, Glashütten/Taunus,
KOHLLHAAS, Rudolf, Frankfurt/Main 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til fremstilling av dinitrogenmonoksyd.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av dinitrogenmonoksyd (lystgass) fra ammoniumnitratholdige vandige oppløsninger.

Den industrielle fremstilling av lystgass foregår for det meste ved spaltning av smeltet ammoniumnitrat. Denne fremstillingen er forsåvidt forbundet med vanskeligheter, da det må stilles høye krav til driftssikkerhet, da spaltningen av ammoniumnitrat lett fører til eksplosjoner.

Ifølge US-patent nr. 3.411.883 er det kjent en fremgangsmåte til å fremstille dinitrogenmonoksyd ved temperaturer mellom 100 og 145°C fra kloridholdige salpetersure vandige oppløsninger, som inneholder ammoniumnitrat. Denne fremgangsmåte krever

131167

betraktelige varmemengder.

I henhold til fremgangsmåten ifølge tysk patent nr. 944.010 spaltes en vandig ammoniumnitratopløsning på 50-70% ved trykk mellom 80 og 300 ato. Man tar da med på kjøpet dannelsen av de produkter, fordi rensningen av lattergassen er tilstrekkelig i en kondensatutskillør. Fremgangsmåten krever likeledes mye energi og dessuten trykkfaste apparater, således at fordelene ved enkel apparatur igjen oppveies.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av dinitrogenmonoksyd ved spaltning av ammoniumnitrat i vandige oppløsninger inneholdende 15-35 vekt% salpetersyre, 30-50 vekt% ammoniumnitrat og 0,01 til 0,1 vekt% klorioner ved en temperatur mellom 100 og 160°C, eventuelt i nærvær av katalytisk virkende metallioner, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at dannelsen av ammoniumnitrat fra ammoniakk og salpetersyre foregår i spaltningskaret og den derved opptredende varme benyttes til oppvarming av reaksjonsopløsningen og at det som katalytisk virksomme metallioner tjener slike av mangan, kobber, cerium, bly, vismut, kobolt, nikkel eller deres blandinger i mengder på 0-10 mol%, referert til det i oppløsningen befinnende ammoniumnitrat og at det ved innføring av ammoniakk over reaksjonsvæsken i gassrommet opprettholdes en ammoniakalsk atmosfære.

Omsetningen av ammoniakk og salpetersyre i reaksjonskaret til ammoniumnitrat og den etterfølgende spaltning av ammoniumnitratet i oppløsningen foregår fortrinnsvis ved temperaturer mellom 110 og 125°C. Den ammoniakalske atmosfære over den salpetersure ammoniumnitratholdige oppløsning opprettholdes ved at en del av den nødvendige ammoniakk innføres i reaksjonskrets gassrom.

Spaltningen av det dannede ammoniumnitrat i den vandige oppløsning kan gjennomføres under vesentlig økning av dannelseshastigheten av dinitrogenmonoksyd i nærvær av katalysatorer. Som katalysatorer anvendes i reaksjonskaret mangan-, kobber-, cerium-, bly-, vismut-, kobolt- eller nikkelioner eller deres blandinger. Disse metallioner innbringes i form av de vanlige salter, f.eks. nitrater, klorider eller sulfater. Selvsagt kan det også anvendes andre fortrinnsvis oppløselige forbindelser av de nevnte metaller. En meget god, virksom katalysator er mangan, fortrinnsvis i den toverdige form. Mengden av det tilsatte katalytisk virksomme metallion retter seg etter oppløsningens ammoniumnitratinnhold i reaksjonskaret. Ved

høyt ammoniumnitratinnhold i spaltningsoppløsningen bør det tilsettes en større mengde av katalytisk virksomme metallioner enn ved et mindre ammoniumnitratinnhold. Den tilsatte mengde av katalytisk virksomme metallioner bør ikke overstige 10 mol% (referert til det i reaksjonsoppløsningen tilstedeværende ammoniumnitrat), fordi ammoniumnitrats oppløselighet i den vandige oppløsning ellers sannsynligvis ville bli tilbaketrengt. Den optimale mengde av katalysatortilsetning ligger ved omtrent 0,5 til 3,5 mol% av det katalytisk virksomme metallion, referert til ammoniumnitrat. Ved anvendelsen av det spesielt foretrukkede mangan-II-ion kan man uten å forlate det optimale område øke inntil 5 mol% manganioner, referert til ammoniumnitrat.

Overraskende viste det seg at katalysatorene ikke bare øker dinitrogenmonoksydets dannelseshastighet, men at katalysatorene også muliggjør anvendelse av forurensede utgangsstoffer uten nedsettelse av dinitrogenmonoksydets dannelseshastighet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal forklares nærmere under henvisning til tegningen. Her er det ikke vist pumper, ventiler, overvåknings- og etterdoseringsinnretninger for å holde tegningen oversiktlig.

På tegningen er reaksjonskaret oppdelt, nemlig i spaltningskolben 1 og kolonnen 2. Det er selvsagt mulig å utforme reaksjonskaret som en enhet eller også å foreta en mer en totrinnet oppdeling. Til gjennomføring av fremgangsmåten innføres over ledning 3 og 4 gassformet ammoniakk i spaltningskolben 1 og i gassrommet av det samlede reaksjonskar. Den gjennom ledning 4 innstrømmende ammoniakk tjener til opprettholdelse av den ammoniakkalske atmosfære over den ammoniumnitratholdige oppløsning som spaltes. Gjennom ledning 5 strømmer salpetersyre med en konsentrasjon mellom 30 og 100% inn i spaltningskolben. For å aksellerere spaltningen av ammoniumnitrattet som dannes i den vandige salpetersyre oppløsning, opprettholdes ved en engangs eller stadig tilsetning av kloridholdige forbindelser et lite innhold av kloridioner i denne oppløsning. Som kloridholdige forbindelser anvendes vanligvis saltsyre eller ammoniumklorid. Innholdet av kloridioner ligger normalt under 0,2%. Et øket kloridinhold er ikke skadelig, det fører imidlertid til økede kloridtap i form av medrevet eller avsublimert ammoniumklorid. Tilsetningen av disse kloridholdige forbindelser foregår ved driftsbegynnelsen minst for en del i spaltningskolben. Så snart den stasjonære til-

131167

stand av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er nådd, kan det foregå de eventuelt nødvendige ytterligere tilsetninger av kloridholdige forbindelser i alle deler av den viste apparatur.

Ammoniakk og salpetersyre reagerer eksotermt i spaltningskolben til ammoniumnitrat. Ammoniumnitratets spaltnings til dinitrogenmonoksyd er likeledes eksoterm. De frigjorte varmemengder oppvarmer oppløsningen i spaltningskolben til temperaturer mellom 100 og 160°C. Denne oppløsning er da sammensatt omtrent som følger:

- 15 - 35% salpetersyre,
- 30 - 50% ammoniumnitrat,
- 15 - 55% vann,
- 0,01 - 0,1% klorioner

og eventuelt katalytisk virksomme mengder av de nevnte metallioner. Dinitrogenmonoksyd som dannes ved spaltningen og den dannede vann-damp stiger fra spaltningskolben opp i kolonnen 2. Det dannede dinitrogenmonoksyd inneholder ved siden av vanndamp dessuten med-reven salpetersyre, nitrosylklorid, ammoniumnitrat og i mengder nitrogen, og andre nitrogenoksyder. Ved disse gassers oppstigning fra spaltningskolben i kolonnen blandes de med den ammoniakkalske atmosfære over oppløsningen. Den gassformede ammoniakk som inn-mates over ledning 4 i reaksjonskarets gassrom tjener dertil.

Ammoniakken nøytraliserer de medrevne sure bestanddeler av spaltnings-oppløsningen. Den dannede nøytralisasjonsvarme oppvarmer kolonnens nedre deler, de varme gasser avkjøles ved innsprøyting av en vandig ammoniumnitratoppløsning i den øvre kolonnedel. Derved kondenseres gassens vannmengde i kolonneområdet øvre og midtre område. Samtidig utvaskes de medrevne og dannede ammoniumsalter og oppløses. I kolonnens sump samles den innsprøytede oppløsning som har opptatt det kondenserte vann og de i gassrommet dannede eller medrevne be-standdeler. Oppløsningen i kolonnesumpen har en temperatur mellom 50 og 110°C. Den største del av oppløsningen fra kolonnesumpen pumpes over ledningene 7 og 8 inn i en varmeutveksler 9 og innføres her etter avkjøling over denne ledning 10 og forstøvningsdysene 6 igjen i kolonnen. Den i varmeutveksleren 9 utvunne varmeenergi tjener til oppvarmning av fordamperen 12. I denne fordamper inn-føres en mindre del av den fra kolonnesumpen stammende oppløsning over ledning 11 og konsentreres under utnyttelse av den i varmeut-veksleren utvunne varme. Derved arbeider man fortrinnsvis under nedsatt trykk. Man kan imidlertid også arbeide ved normalt trykk.

Hvis man innstiller den innsprøytede oppløsning og den fra kolonne-sumpen fjernede oppløsning til lave temperaturer (omtrent i området mellom 50 og 80°C), aksellererer man ved en ekstra oppvarmning vannets fordampning. Den i fordamperen oppkonsentrerte ammonium-nitratholdige oppløsning strømmes over ledning 13 tilbake i spaltningskolben 1.

For overvåkning av pH-verdien av rundtpumpede og i kolonnen innsprøytede oppløsning, er det anbragt tilsvarende pH-måleinnretninger, idet det eventuelt ved små tilsetninger av salpetersyre eller ammoniakk innstilles en pH-verdi mellom 6,3 og 10,5. Vanligvis blir den oppløsning som innføres i fordamperen 12 dessuten overvåket adskilt og på foretrukket måte ved tilsetning av små syremengder innstilt på et svakt surt pH-område. Man unngår derved ammoniakktap i fordamperen. Også innholdet av klorid (ammoniumklorid) må overvåkes ved kontinuerlig driftsmåte. Mindre mengder av ammoniumklorid eller saltsyre etterdoseres hvis det opptrer tap, stadig, eller fra tid til annen.

Eksempel 1.

Ifølge tegningen oppbygges en apparatur til fremstilling av dinitrogenmonoksyd.

En glasskolbe (spaltningskolben) med et volum på 20 liter og en 3 m lang kolonne tjener som reaksjonskar. Kolonnen har en diameter på 10 cm og er i den øvre del fylt med 6 mm store Raschig-ringer. Ved kolonnens hode befinner det seg en forstøvningsinnretning; den innforstøvede oppløsning føres frem gjennom en ledning av varmeutvekslere. Kolonnens sump er ved hjelp av ledninger forbundet med varmeutveksleren såvel som med fordamperen. Fordamperen består av en 20 liters glasskolbe. Mellom spaltningskolben og fordamper befinner det seg likeledes en ledning.

Ved driftens begynnelse tilsettes i de tilsvarende deltrinn til reaksjonssystemet tilsammen 750 g ammoniumklorid eller tilsvarende saltsyremengder. I spaltningskolben ifylles forsiktig salpetersyre og ammoniakk. Så snart reaksjonen forløper stasjonært, innføres pr. time 6,56 liter ren 50%-ig saltsyre og 864 liter ammoniakkgass under normalt trykk direkte inn i oppløsningen. I spaltningskolben dannes ved eksoterm reaksjon ammoniumnitrat i en salpetersur oppløsning. Oppløsningen oppvarmes til en temperatur fra 116 til 118°C, derved dannes det dinitrogenmonoksyd med en dannelseshastighet på ca. 0,5 mol dinitrogenmonoksyd pr. mol ammonium-

131167

nitrat og time.

Det oppstigende dinitrogenmonoksyd inneholder umiddelbart over oppløsningen ennå meget vanndamp, salpetersyre, nitrogen-dioksyd, nitrogenmonoksyd såvel som spor av saltsyre, klor, nitrosylklorid samt nitrogen. Den ammoniakkalske atmosfære over oppløsningen, som spaltes, bevirker nøytraliseringen av de surt reagerende bestanddeler. Den alkaliske atmosfære opprettholdes i gassrommet ved at det over ledning 4 pr. time innføres 712 liter ammoniakk. De oppstigende varme ammoniakkalske gasser kommer inn i kolonnen. I kolonnens øvre del innsprøytes fortynnet ammoniumnitratoppløsning med en pH-verdi på ca. 7,8 ved en temperatur på 60-70°C. Den oppstigende varme gass trer i kontakt med den innsprøytede oppløsning, derved kondenserer vanndampdelen og den overskytende ammoniakk og de dannede salter oppløses. Den i den øvre del av kolonnen uttatte og deretter vaskede og tørkede rå lystgass består til ca. 98% av dinitrogenmonoksyd. Resten er i det vesentlige nitrogen.

Den innsprøytede fortynnede ammoniumnitratoppløsning er ved kontakten med de varme gasser og ved kondensasjonen av vandedamp blitt oppvarmet til temperaturer på 80-100°C. Oppløsningen inneholder nå ved siden av ammoniumnitrat dessuten mindre mengder ammoniumklorid og fri ammoniakk. Oppløsningen samler seg i kolonnens sump og fjernes med en hastighet på ca. 200 liter pr. time. Herav avkjøles pr. time ca. 190 liter over varmeutveksleren og tilbakepumpes i kolonnen. De resterende 10 liter innføres under tilsetning av ca. 64 ml 50%-ig salpetersyre i fordamperen som tar 20 liter. Disse pr. time dannede 10 liter av den fortynnede vandige ammoniumnitratoppløsning er praktisk talt den fra spaltningsreaksjonen med ammoniumnitrat stammende vanddel, som ble kondensert i kolonnen. I stasjonær tilstand fjernes herav ca. 7 liter vann i fordamperen. Oppløsningen i fordamperen har en pH-verdi på ca. 4,5 og oppkonsentreres til en ca. 68%-ig ammoniumnitratoppløsning. Pr. time overføres ca. 3,2 kg av denne konsentrerte oppløsning fra fordamperen inn i spaltningskolben.

I stasjonær tilstand får man ca. 1540 liter av en rå lystgass av ovennevnte sammensetning, pr. time. Utbyttet referert til anvendt salpetersyre utgjør derved ca. 97,5%.

Eksempel 2.

Analogt eksempel 1 omsettes ammoniakk og teknisk salpetersyre til dinitrogenmonoksyd. Derved gjennomføres spaltningen

i nærvær av katalysatorer. Rekken av oppstillingen viser innvirkningen av en tilsetning av bestemte metallforbindelser på dinitrogenmonoksydets dannelseshastighet.

Ved den økede dannelseshastighet kan man vesentlig øke romtidsutbyttet. Således muliggjør tilsetningen av 400 g koboltnitrat i anordningen ifølge eksempel 1 en økning av omsetningen, nemlig til et ammoniakkforbruk på 2060 liter og et salpetersyreforbruk på 7,0 liter 61%-ig teknisk salpetersyre. Utbyttet av lystgass øker deretter til ca. 2000 liter.

Katalysator	Type og mengde av tilsatt forbindelse	Dannelseshastighet (mol N_2O /mol NH_4NO_3 .time)
Uten	----	0,5
Mn-ioner	0,385 kg $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,70
"	1,93 kg "	0,90
"	3,85 kg "	0,82
"	1,60 kg $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,90
"	0,21 kg KMnO_4	0,65
Cu-ioner	0,40 kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,64
Ce-ioner	0,54 kg $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,65
Pb-ioner	0,445 kg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,64
Bi-ioner	0,65 kg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,60
Co-ioner	0,40 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,65
Ni-ioner	0,40 kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,70

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til fremstilling av dinitrogenmonoksyd ved spaltnings av ammoniumnitrat i vandige oppløsninger, inneholdende 15-35 vekt% salpetersyre, 30-50 vekt% ammoniumnitrat og 0,01-0,1 vekt% klorioner ved temperaturer mellom 100 og 160°C, eventuelt i nærvær av katalytisk virkende metallioner, k a r a k t e r i s e r t v e d at dannelsen av ammoniumnitratet fra ammoniakk og salpetersyre foregår i spaltningskar og den derved opptredende varme benyttes til oppvarming av reaksjonsoppløsningen, at det som katalytisk virksomme metallioner tjener slike av mangan, kobber, cerium, bly, vismut, kobolt, nikkel eller deres blandinger i mengder fra 0 til 10 mol%, referert til det i oppløsningen befinnende ammoniumnitrat, og at det ved innføring av ammoniakk over reaksjonsvæsken i gassrommet opprettholdes en ammoniakkalsk atmosfære.

131167

8

(56) Anførte publikasjoner:

BRD patent nr. 944010

Chemical Abstracts, b. 55 (1961) 11035-36

B. Waeser: Die Luftstickstoff-Industrie, 2. oppl. (1932) s. 433-35

131167

