Warszawa, 30 września 1937 r.

URZĄD PATENTOWY C01b 21/40

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25262. Kl. ~~12 i, 26.~~ 12i, 21/40

„Montecatini" Soc. Gen. per l'Industria Mineraria ed Agricola
(Mediolan, Włochy).

Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego.

Zgłoszono 21 stycznia 1936 r.
Udzielono 20 lipca 1937 r.
Pierwszeństwo: 23 stycznia 1935 r. (Włochy).

Jak wiadomo, kwas azotowy, stężony powyżej 40 — 42° Bé, można wytwarzać bezpośrednio wprowadzając nadtlenek azotu pod ciśnieniem wyższym od normalnego i w zwykłej temperaturze w reakcję z wodą lub kwasem azotowym o stężeniu mniejszym niż 42° Bé w obecności sprężonego tlenu w myśl równania:

$$H_2O + N_2O_4 + \tfrac{1}{2}\, O_2 = 2HNO_3$$

Proponowano już oddzielanie nadtlenku azotu od gazów azotowych, wytworzonych przez utlenienie amoniaku, przez sprężenie i energiczne oziębianie. Ponieważ $N_{l2}O_4$ krzepnie w temperaturze —12°C, więc do wydzielenia ciekłego N_2O_4 nie potrzeba w praktyce posuwać oziębiania gazów dalej niż do —10°C. Przyjmując, że gazy zawierają 10% N_2O_4, należy w tej temperaturze w celu osiągnięcia 80%-owego skroplenia obecnego nadtlenku sprężyć gazy azotowe do 8 atm ciśnienia bezwzględnego.

Osiągnięcie tego ciśnienia wymaga znacznego nakładu energii, co wpływa niekorzystnie na stronę gospodarczą procesu.

Sposób według wynalazku umożliwia oddzielenie nadtlenku azotu, zawartego w gazach azotowych pochodzących z utlenienia amoniaku, za pomocą znacznie mniejszego nakładu energii. Zgodnie z tym sposobem gazy azotowe oziębia się zasadniczo pod zwykłym ciśnieniem albo pod ciśnieniem paru atmosfer, nieskroploną zaś część nadtlenku azotu wymywa się za po-

mocą mocno oziębionego kwasu azotowego o 40 — 42° Bé; ponieważ przy tym stężeniu kwas azotowy nie reaguje już z nadtlenkiem azotu, powoduje się więc w ten sposób jedynie fizyczne rozpuszczenie N_2O_4, tym większe, im wyższe jest ciśnienie cząstkowe N_2O_4 w gazach oraz im niższa jest temperatura. Podczas następującego potem ogrzewania kwasu azotowego nasyconego nadtlenkiem azotu nadtlenek wydziela się i może być łatwo znów skroplony w stanie czystym.

Przy wykonywaniu wynalazku niniejszego w praktyce gazy azotowe, otrzymane z utlenienia amoniaku, przede wszystkim oziębia się w celu skroplenia wody oraz wprowadza do wieży utleniającej w celu przekształcenia w nadtlenek azotu; następnie gazy, korzystnie po sprężeniu do 2 — 3 atm, oziębia się jeszcze raz; zależnie od ciśnienia cząstkowego N_2O_4 zawartego w tych gazach pewna ilość tego dwutlenku skrapla się bezpośrednio w oziębiaczu. Pozostałą część przemywa się kwasem azotowym o 40 — 42° Bé. Aby zapewnić dobre wydzielenie się nadtlenku azotu z gazów, zaleca się przeprowadzić absorpcję w przeciwprądzie; w ten sposób gazy są przemywane stale tym bardziej rozcieńczonym roztworem, im bardziej maleje zawartość N_2O_4. Absorpcję potęguje się przez zastosowanie ciśnienia. Jeśli pracuje się z nadciśnieniem 3 atm, to wystarcza oziębienie kwasu do temperatury —10°C; natomiast jeśli pracuje się pod ciśnieniem atmosferycznym, to zaleca się obniżenie temperatury aż do —15°C, a nawet do —20°C, zależnie od zawartości N_2O_4 w gazach.

Część roztworu nadtlenku azotu w kwasie azotowym otrzymanego w ten sposób wprowadza się bezpośrednio do autoklawu wraz z nadtlenkiem azotu i tlenem w celu wytworzenia kwasu azotowego o stężeniu powyżej 40 — 42° Bé.

Pozostałą część roztworu nadtlenku azotu w kwasie azotowym można wprowadzić do wyparnika i za pomocą wężownicy parowej ogrzać do 70° — 80°C; odparowany N_2O_4 skrapla się następnie w oziębiaczu i dodaje do nadtlenku azotu wydzielonego z gazów azotowych przed absorpcją za pomocą ciekłego kwasu azotowego i wprowadza do autoklawu.

Tę część kwasu azotowego, nasyconą N_2O_4, zamiast do niezależnego wyparnika można wprowadzać do wieży utleniającej gazy azotowe. Ciepło wywiązane w tej wieży dzięki reakcji służy do destylacji nadtlenku azotu rozpuszczonego w kwasie. Gazy azotowe ulegają wtedy przed oziębieniem wzbogaceniu w N_2O_4, ponieważ zaś ilość nadtlenku azotu wydzielonego w oziębiaczu zależy od jego ciśnienia cząstkowego w mieszaninie gazowej, więc ilość ta wzrasta. Wprowadzanie kwasu nasyconego N_2O_4 do wieży utleniania powoduje zaoszczędzenie zużycia pary na wydzielanie nadtlenku azotu; prócz tego przyśpieszone zostaje w ten sposób utlenienie tlenków azotu na N_2O_4. W przypadku poddawania gazów oziębianiu przed sprężeniem osiąga się sprężenie izotermiczne, co daje znaczną oszczędność na energii, ponieważ ciepło skrapalnia dysocjuje część N_2O_4 na $2NO_2$, ta zaś reakcja jest endotermiczna, więc jej przebieg osłabia wzrost temperatury.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przebieg procesu.

Skoro gazy azotowe pochodzące z utleniania amoniaku pozostawią swe ciepło w kotle *1*, oziębia się je w oziębialniku *2*, przy czym zachodzi skroplenie pary wodnej zawartej w tych gazach.

Ponieważ należy otrzymać bardziej stężony kwas, więc około ⅔ skroplonej wody odprowadza się przez kurek *3*. Pozostałą wodę wprowadza się za pomocą pompy *4* do wieży chłonnej *5*. Gazy azotowe za pomocą wentylatora *7* zasysa się do wieży utleniania *6*, a następnie prowa-

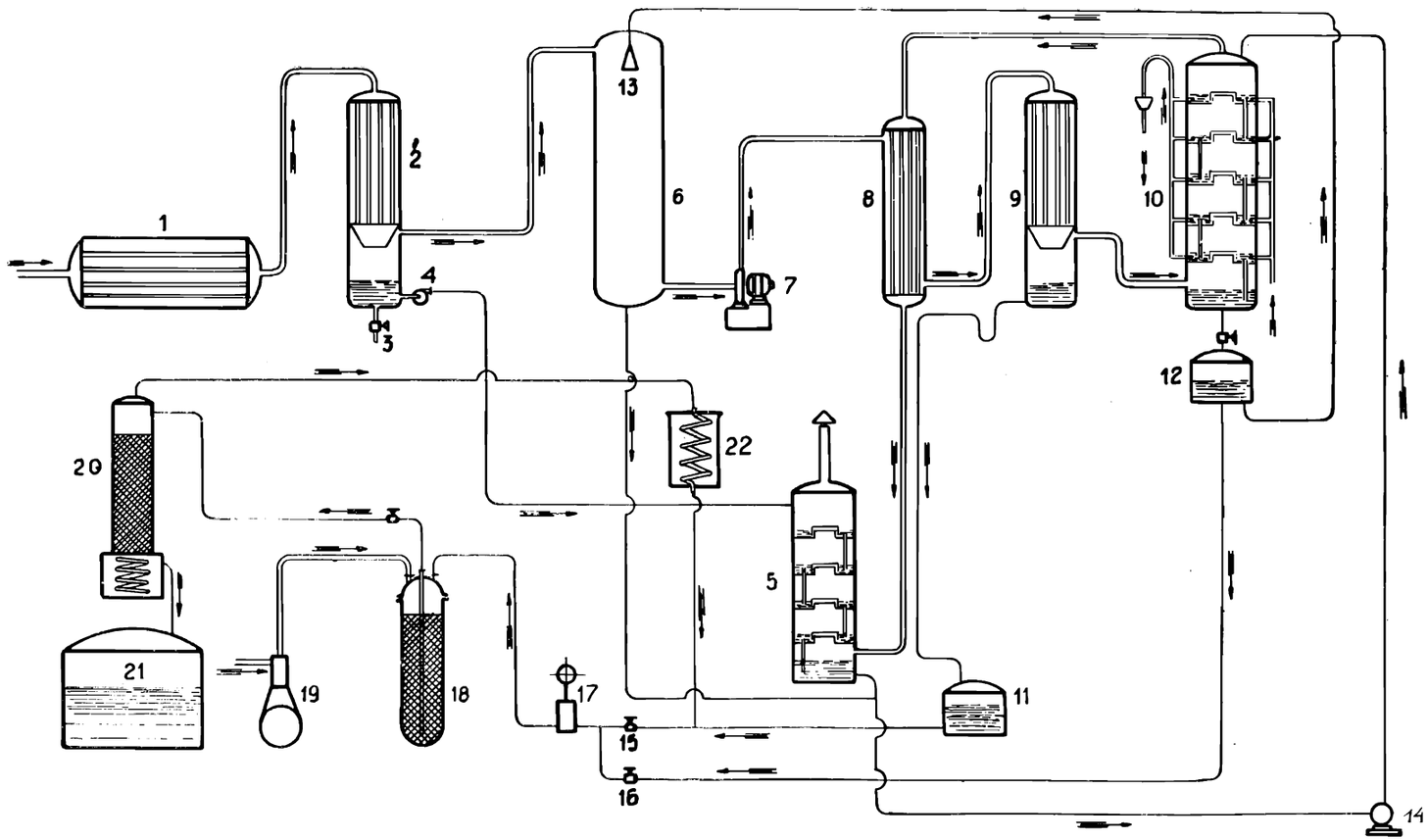
dzi najpierw do wymiennika ciepła *8*, potem do oziębiacza *9*, w którym zostają oziębione do temperatury 10°C, a wreszcie do wieży absorpcyjnej *10*. Zależnie od ciśnienia cząstkowego N_2O_4 zawartego w gazach skrapla się określoną jego ilość w oziębiaczu i zbiera się w zbiorniku *11*, reszta zaś jest wsysana do kwasu krążącego w wieży *10*. Wieża ta jest zaopatrzona w kilka umieszczonych ponad sobą płaszczyzn chłodzonych mieszaniną nie zamarzającą w temperaturze poniżej —10°C. Do górnej części wieży wprowadza się kwas azotowy o 40 — 42° Bé, a z dna wieży odciąga się roztwór nadtlenku azotu i zbiera w zbiorniku *12*. Roztwór ten prowadzi się następnie do rozpylacza *13* znajdującego się w głowicy wieży utleniania *6*, który rozpyla ten roztwór w postaci drobnej mgły na gazy azotowe. Kwas uwolniony od rozpuszczonego N_2O_4 wprowadza się obecnie za pomocą pompy *14* do wieży *10*. Gazy uchodzące z tej wieży po obiegu w wymienniku ciepła *8* wprowadza się do wieży absorpcyjnej *5*, do górnej części której wprowadza się część wody pochodzącej z utlenienia amoniaku. Kwas azotowy o 40 — 42° Bé otrzymany w ten sposób stosuje się w wieży *10* do pochłaniania nadtlenku azotu. Za pomocą kurków *15* i *16* nadtlenek azotu pochodzący ze zbiornika *11* oraz kwas azotowy nasycony N_2O_4 i pochodzący ze zbiornika *12* wprowadza się w stosunku potrzebnym do reakcji do pompy *17*, która go wprowadza do autoklawu *18*, do którego dopływa sprężony tlen ze sprężarki *19*. Wytworzony stężony kwas azotowy prowadzi się do wieży *20* usuwającej kwas azotowy i zbiera w zbiorniku *21*, wywiązany zaś N_2O_4 skrapla się ponownie w oziębialniku *22* i odprowadza z powrotem do zbiornika *11*.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania stężonego kwasu azotowego z gazów azotowych otrzymywanych przez utlenienie amoniaku, znamienny tym, że po utlenieniu na nadtlenek azotu mieszaninę gazów oziębia się, oddziela skroploną część nadtlenku azotu, odlociny zaś przemywa się w niskiej temperaturze kwasem azotowym o takim stężeniu, iż reakcja z nadtlenkiem azotu jest, praktycznie biorąc, wyłączona, po czym część otrzymanego w ten sposób roztworu nadtlenku azotu w kwasie azotowym ogrzewa się i oddziela dalszą ilość nadtlenku azotu, drugą zaś część roztworu nadtlenku azotu w kwasie azotowym wprowadza się pod ciśnieniem wyższym od zwykłego oraz w zwykłej temperaturze w reakcję z oddzielonym nadtlenkiem azotu oraz sprężonym tlenem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że tę część roztworu tlenku azotu w kwasie azotowym, z której ma być odpędzony nadtlenek azotu, wprowadza się do wieży utleniającej gazy azotowe, dzięki czemu gazy te zostają wzbogacone w nadtlenek azotu.

„Montecatini"
Soc. Gen. per l'Industria
Mineraria ed Agricola.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.



Druk L. Bogusławskiego i Ski, Warszawa.