

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66127

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.VIII.1967 (P 122 276)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VIII.1972

Kl. 12i,21/26

MKP C01b 21/26

UKD



Współtwórcy wynalazku: Witold Janiczek, Antoni Gajewski, Henryk
Ryszawy, Maria Ludwiczak

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

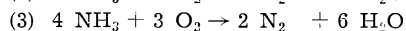
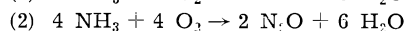
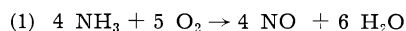
Sposób wytwarzania tlenku azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenku azotu na drodze katalitycznego utleniania amoniaku tlenem, rozcieńczonych parą wodną.

Znany jest sposób wytwarzania tlenku azotu przez utlenianie amoniaku tlenem w mieszaninie z parą wodną na katalizatorze platynowym, a następnie wykropleniu pary z mieszaniny poreakcyjnej.

Na katalizatorze zachodzą następujące reakcje:



Jedynie reakcja (1) jest reakcją pożądaną, natomiast pozostałe reakcje (2) i (3) są reakcjami szkodliwymi obniżającymi ogólną wydajność procesu.

Na wydajność reakcji głównej (1) mają wpływ takie czynniki jak aktywność użytego katalizatora, czystość mieszaniny reakcyjnej, temperatura reakcji, czas kontaktu reagentów z katalizatorem oraz stosunek O_2 i NH_3 w mieszaninie reakcyjnej, przy czym ten ostatni czynnik ma znaczenie decydujące.

Według znanego sposobu wytwarzania tlenku azotu, polegającym na utlenianiu amoniaku tlenem w mieszaninie z parą wodną na siatkach platynowych jako katalizatorze optymalny stosunek O_2 : NH_3 wynosi około 1,35. Przy obniżeniu tego stosunku szybko maleje wydajność reakcji głównej (1) na korzyść reakcji ubocznych głównie na korzyść reakcji (3). Zwiększenie stosunku O_2 : NH_3 powyżej 1,35 zwiększa wydajność reakcji głównej ale wpływ

2

ten jest nieznaczny. Z drugiej strony nieprzereagowany nadmiarowy tlen, reaguje podczas wykraplania pary wodnej, z powstałym tlenkiem azotu według reakcji:



w wyniku czego powstaje rozcieńczony małowartościowy kwas azotowy, przez co uzysk pożądanego tlenku azotu zmniejsza się.

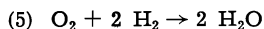
W tabeli I zestawiono wyniki wpływu stosunku O_2 : NH_3 na wydajność poszczególnych reakcji oraz na uzysk tlenku azotu.

Tabela I

Stosunek O_2 : NH_3	Wydajność reakcji %			Uzysk NO w stosunku do wprowadzonego NH_3 po uwzględnieniu reakcji (4) %
	(1)	(2)	(3)	
1	2	3	4	5
1,370	95,0	1,0	4,0	77,5
1,350	94,0	1,0	5,0	78,0
1,310	81,0	1,5	17,5	62,0
1,280	68,0	2,0	30,0	44,9

Inny znany sposób polega na tym, że utlenianie amoniaku tlenem w mieszaninie z parą wodną prowadzi się w sposób tradycyjny przy użyciu op-

tymalnego stosunku $O_2:NH_3$ wynoszącym około 1,35, a następnie do gorących gazów poreakcyjnych dozjuje się w odpowiedniej ilości gazowy wodór i tak powstałą mieszaninę wprowadza się na selektywny katalizator na którym zachodzi reakcja



Usunięty w ten sposób nieprzereagowany tlen nie reaguje już z powstałym tlenkiem azotu podczas wykraplania pary wodnej przez co sumaryczny uzysk tlenku azotu w stosunku do wprowadzonego amoniaku zwiększa się. Wadą tej metody jest skomplikowanie procesu przez konieczność użycia wodoru oraz przez prowadzenie reakcji w dwu reaktorach katalitycznych. Wad tych nie posiada sposób według wynalazku.

Polega on na katalitycznym utlenianiu amoniaku tlenem w mieszaninie z parą wodną, przy czym w mieszaninie tej stosunek $O_2:NH_3$ jest obniżony i wynosi około 1,270—1,300. Utlenianie amoniaku prowadzi się na katalizatorze dwustopniowym.

Pierwszym stopniem są siatki platynowe lub platynowo-rodowe, a drugim warstwa katalizatora tlenkowego w postaci pastylek, o składzie 88—90% Fe_2O_3 , 8,5—10% Cr_2O_3 , 1,2—2% grafitu, aktywowanym tlenkami Na, K, Ca, Mg, Al, Cu, V, Mo, W, Zn, Sn, Ag, Co, Ni, Th, Ce, La, Pb, Mn.

Temperatura reakcji wynosi około 800—850°C.

Okazało się przy tym w sposób nieoczekiwany, że pomimo obniżenia stosunku $O_2:NH_3$ wydajność reakcji głównej (1) jest bardzo wysoka i wynosi około 94—97%.

Mieszanina reakcyjna przepływa z góry na dół, kontaktując się najpierw z warstwą siatek platynowych w ilości 2—3 sztuk, a następnie z warstwą katalizatora tlenkowego w wysokości 50—500 mm, która jest zabudowana w reaktorze bezpośrednio pod siatkami platynowymi. Katalizator tlenkowy stosuje się w postaci pastylek o zróżnicowanym kształcie i wielkości, ułożonych w warstwie o wysokości 50—500 mm.

Przez zastosowanie niższego stosunku $O_2:NH_3$, w gazach poreakcyjnych znajduje się mniejsza ilość nieprzereagowanego tlenu, a tym samym mniejsza ilość powstałego tlenku azotu przereagowuje według reakcji (4) do kwasu azotowego w czasie wykraplania pary wodnej, przez co zwiększa się uzysk tlenku azotu w stosunku do wprowadzonych do reakcji surowców.

W tabeli II zestawiono wyniki wpływu stosunku $O_2:NH_3$ na wydajność poszczególnych reakcji oraz na uzysk tlenku azotu przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku.

Przykład. Do reaktora w którym zamontowano 2 siatki platynowo-rodowe posiadające 1024 oczek/cm², przy grubości drutu siatki 0,076 mm oraz warstwę katalizatora tlenkowego grubości 70 mm wprowadza się mieszaninę reakcyjną zawierającą

około 47,5 kmol NH_3 , około 61,2 kmol O_2 i około 117,4 kmol pary wodnej. Katalizator w formie pastylek o wymiarach 8×6 mm zawiera w swym składzie około 8,5 — 10% tlenków chromu, około 51—55% Fe w formie tlenków, około 1,2—2% grafitu oraz aktywatory w formie tlenków Na, K, Ca, Mg, Al, Cu, V, Mo, W, Zn, Sn, Ag, Co, Ni, Th, Ce, La, Pb, Mn.

Tabela II

Stosunek $O_2:NH_3$	Wydajność reakcji %			Uzysk NO w stosunku do wprowadzonego NH_3 po uwzględnieniu reakcji (4)
	(1)	(2)	(3)	
1	2	3	4	5
1,300	97	—	3	88,9
1,285	96	—	3	89,5
1,280	94	1	5	86,8

Temperatura reakcji wynosi około 850°C. Z reaktora odprowadza się około 45,1 kmol NO, około 0,7 kmol N_2O , około 1,7 kmol N_2 i około 188,7 kmol pary wodnej.

Wydajność reakcji tworzenia tlenku azotu wynosi około 95%. Gazy opuszczające reaktor kieruje się do skraplacza pary skąd po wykropleniu oprócz gazów inertnych odprowadza się około 41,6 kmol NO i około 3554 kg kwasu azotowego o stężeniu około 5,4%. Całkowita wydajność procesu wynosi około 87,5% licząc na zużyty amoniak.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenku azotu, przez dwustopniowe utlenianie amoniaku tlenem rozcieńczonym parą wodną najpierw wobec katalizatora platynowego a następnie wobec katalizatora złożonego z tlenków metali w temperaturze 800—850°C, i następnie wykroplenie z gazów poreakcyjnych zawartej w nich pary wodnej, **znamienny tym**, że utlenianiu poddaje się mieszaninę reakcyjną o molowym stosunku tlenu do amoniaku wynoszącym 1,270—1,330 przy czym mieszaninę tą przepuszcza się najpierw przez siatki platynowo-rodowe a następnie przez warstwę katalizatora tlenkowego składającego się z 8,5—10% Cr_2O_3 , 88—90% Fe_2O_3 , 1,2—2% grafitu, aktywowanych tlenkami Na, K, Ca, Mg, Al, Cu, V, Mo, W, Zn, Sn, Ag, Co, Bi, Th, Ce, La, Pb, Mn.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator tlenkowy ukształtowany w postaci pastylek o zróżnicowanym kształcie i wielkości, ułożonych w warstwie o wysokości 50—500 mm.