



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46656

Kl. 42 i, 28

Kl. internat. C 01 b

Zakłady Azotowe im. Pawła Findera*)
Przedsiębiorstwo Państwowe

Chorzów, Polska

Sposób wytwarzania kwasu azotowego

Patent trwa od dnia 12 maja 1960 r.

Kwas azotowy wytwarza się obecnie wyłącznie drogą pochłaniania w wodzie tlenków azotu zawartych w gazie po katalitycznym utlenieniu amoniaku. W reakcji czterotlenku azotu z wodą prowadzącej do kwasu azotowego pozostaje jako produkt uboczny tlenek azotu, który należy następnie utlenić i ponownie doprowadzić do zetknięcia z wodą, np. zawartą w rozcieńczonym kwasie azotowym. Ten wielokrotnie powtarzany cykl wymaga urządzeń o dużej powierzchni zetknięcia fazy gazowej z fazą ciekłą oraz o dużej objętości dla zapewnienia czasu potrzebnego na utlenienie tlenku azotu w fazie gazowej, o ile nie stosuje się wysokiego ciśnienia. Proces ten przeprowadza się w wielkich wieżach absorpcyjnych, w których znajduje się równomiernie rozdzielona powierzchnia zetknięcia faz gazowej i ciekłej w dużej objętości przeznaczonej dla reakcji gazowej.

Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu reakcji między tlenkiem azotu, tlenem i parą wodną wyłącznie w fazie gazowej, aż do wytworzenia w tej fazie kwasu azotowego. Utworzoną parę kwasu azotowego wykrapla się następnie przez oziębienie. Reakcję tę przyspiesza się dzięki zastosowaniu odpowiedniego katalizatora. Sposób według wynalazku opiera się na stwierdzeniu, że równowaga w układzie gazowych substratów, a mianowicie tlenku azotu, tlenu i pary wodnej, przesuwą się tak dalece na korzyść kwasu azotowego przy zastosowaniu nadmiaru tlenu i po dostatecznie długim czasie, że praktycznie cała ilość azotu związanego przechodzi w parę kwasu azotowego. W dalszym ciągu stwierdzono, że osiągnięcie tej równowagi można przyspieszyć katalitycznie przez przyspieszenie dwóch reakcji gazowych utleniania tlenku azotu i syntezy kwasu azotowego z czterotlenku azotu i pary wodnej oraz tlenu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr inż. Eugeniusz Błasiak i dr inż. Witold Janiczek.

Z literatury znane są różne sposoby przyspieszania utleniania tlenku azotu w fazie gazowej, np. przez stosowanie podwyższonego ciś-

nienia lub niskiej temperatury. Również próbowano przyspieszyć tę reakcję na drodze katalitycznej. Jako katalizatory stosowano substancje o rozwiniętej powierzchni, jak węgiel aktywny lub żel krzemionkowy. Jednakże próby laboratoryjne z katalizatorami nie dały pozytywnych wyników, w związku z czym rozpowszechnił się pogląd, że substancje te nie nadają się do zastosowania przemysłowego jako katalizatory do utleniania tlenu azotu, a co najwyżej mogą znaleźć zastosowanie do wydzielania resztek czterotlenku lub par kwasu azotowego z gazów odlotowych. Jak się okazało niezadowolające wyniki otrzymano z tego powodu, że proces prowadzono w temperaturach zbyt niskich wychodząc z założenia, że utlenianie tlenu azotu w fazie gazowej przebiega szybciej w niskich temperaturach niż w wysokich. Stwierdzono jednak, że przebieg reakcji w sferze adsorpcyjnej jest inny, a mianowicie, jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze dostatecznie wysokiej, przewyższającej temperaturę rośnienia, którą wykazuje dana mieszanina gazu, wówczas działanie katalityczne mas chłonnych jest bardzo skuteczne i nadaje się do wykorzystania w skali przemysłowej. Jako katalizatory nadają się do tego celu wszelkie ciała chłonne, jednakże w pierwszym rzędzie ciała o charakterze hydrofobowym, jak węgiel aktywny. Wadą węgla aktywnego występującą w czasie pracy, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, jest jego skłonność do lokalnych przegrzań, powodujących utlenianie się węgla kosztem czterotlenku azotu, przy czym powstają tlenki węgla i tlenek azotu, a temperatura rośnie aż do zapłonu.

Dalej stwierdzono, że w celu przyspieszenia reakcji między czterotlenkiem azotu a parą wodną korzystne jest stosowanie jako katalizatorów wszelkich ciał chłonnych, przede wszystkim o charakterze hydrofilnym, jak żel krzemionkowy. Ponieważ zarówno reakcja utleniania tlenu azotu, jak i reakcja zachodząca między czterotlenkiem azotu, tlenem i parą wodną przebiegają obok siebie równocześnie, celowe jest użycie według wynalazku katalizatorów mieszanych składających się z substancji hydrofobnej i substancji hydrofilnej. Takim katalizatorem jest mieszanina żelu krzemionkowego z węglem aktywnym, przy czym najlepsze wyniki daje żel krzemionkowy, na którym w znany sposób osadzono węgiel aktywny. Węgiel aktywny osadzony na żelu krzemionkowym wykazuje tylko nieznaczna skłonność do lokalnych przegrzań, a przez to

do utleniania się, co jest wynikiem lepszego odprowadzania ciepła. Ponadto okazało się, że korzystne jest aktywowanie wymienionego katalizatora znanymi aktywatorami, jak metale grup pobocznych.

Z niemieckiego opisu patentowego nr 407617 znane jest wprowadzenie stosowanie żelu krzemionkowego w celu przyspieszenia reakcji prowadzących od tlenu azotu, tlenu i pary wodnej do kwasu azotowego. Według metody podanej w tym opisie patentowym reakcja przebiega na żelu w warunkach w których pochłania on substraty reakcji, lecz nie oddaje produktu. W celu desorpcji kwasu azotowego należy okresowo żel wygrzewać, przy czym otrzymuje się kwas o stężeniu 80%. Ten sposób pracy jest zbyt skomplikowany i dlatego nie znalazł nigdzie zastosowania technologicznego.

Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu reakcji między tlenkiem azotu, tlenem i parą wodną w fazie gazowej przy użyciu jako katalizatora żelu krzemionkowego z węglem aktywnym. Mimo, że reakcja zachodzi głównie w warstwie adsorpcyjnej katalizatora, można ją nazwać reakcją gazową, gdyż zarówno substraty, jak i produkty reakcji znajdują się w fazie gazowej. Temperaturę reakcji utrzymuje się stale powyżej temperatury rośnienia. W związku z tym temperaturę dobiera się w zależności od stężenia gazów reagujących, przy czym w każdym przypadku winna być ona tak wysoka, aby żel nie kumulował substancji absorbowanych, a jedynie służył jako katalizator. Temperatura dla gazu o składzie otrzymywanym przez katalityczne utlenianie amoniaku powietrzem wynosi 100—120°, a dla gazu znacznie bardziej suchego i o niskim stężeniu tlenków azotu może być znacznie niższa, np. 45°. Sposób według wynalazku może być prowadzony przy dowolnym stężeniu gazów reagujących, czyli przy dowolnym rozcieńczeniu tlenków azotu azotem z powietrza. Z gazu poreakcyjnego przez ochłodzenie wykrapla się kwas azotowy obecny w tym gazie w postaci pary. W celu pochłonięcia reszty niewykraplanej pary kwasu azotowego, jak również reszty nieprzereagowanego czterotlenku azotu, doprowadza się gaz do zetknięcia z wodą. Tą drogą w jednym cyklu pracy można pochłoniąć około 80% azotu związanego.

Sposób według wynalazku może mieć zastosowanie zarówno do pochłaniania tlenków azotu z gazów, w których występują w dużym stężeniu, jak również z gazów zawierających jedynie ich minimalne ilości. Można go za-

równie stosować do przeróbki gazów stężonych w celu podwyższenia stężenia otrzymywanego kwasu, jak również do przeróbki gazów wylotowych w celu obniżenia strat azotu związanego.

Przykłady podane poniżej ilustrują sposób według wynalazku i są tak dobrane, że gaz odlotowy w przykładzie I posiada stężenie tlenu azotu mniej więcej odpowiadające gazowi początkowemu w przykładzie II, a gaz odlotowy w przykładzie II posiada stężenie tlenu azotu odpowiadające mniej więcej stężeniu w gazie początkowym w przykładzie III. Przykłady te, traktowane jako całość przeróbki gazu nitrozowego na kwas azotowy, stanowią rozwiązanie według wynalazku w trzech etapach wymagające urządzenia o trzech elementach zamiast znanego szeregu ogromnych wież absorpcyjnych. Ogólna objętość tego urządzenia jest wielokrotnie mniejsza niż objętość urządzeń do pracy w znany sposób. Należy zaznaczyć, że gaz przy przejściu z jednego etapu do następnego wymaga podgrzania.

Przykład I. Gaz po spaleniu amoniaku zawierający około 10% NO , 17% H_2O i 9% O_2 prowadzono w temperaturze 110° przez złożę z żelu krzemionkowego z osadzonym na nim węglem aktywnym. Gaz poreakcyjny składał się z 6,4% NO_2 , 4,2% HNO_3 , 16% H_2O , 3,2% O_2 . Przez ochłodzenie tego gazu i wykroplenie otrzymano kwas o stężeniu powyżej 50% z wydajnością powyżej 70%.

Przykład II. Gaz zawierający 3% NO , 7% O_2 oraz 5% H_2O wprowadzono w temperaturze 70° przez złożę katalizatora jak w przy-

kładzie I. Gaz poreakcyjny zawierał 1,2% NO_2 , 1,8% H_2O i 5% O_2 . Przez wykroplenie oraz absorpcję otrzymano kwas azotowy o stężeniu powyżej 40% z wydajnością około 80%.

Przykład III. Gaz zawierający 0,5% NO , 7% O_2 i 2% H_2O prowadzono w temperaturze 45° przez katalizator jak w poprzednich przykładach. Wykroplenie i absorpcja wodna obniżyły w gazie łącznie zawartość azotu związanego do poniżej 0,1%. Wydajność powyżej 80%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu azotowego z tlenu azotu, tlenu i pary wodnej w dowolnym rozcieńczeniu gazem obojętnym w podwyższonej temperaturze w obecności substancji chłonnej, znamienne tym, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora złożonego z żelu krzemionkowego i węgla aktywnego w temperaturze wyższej od punktu rosenia, który wykazuje dana mieszanina gazów, po czym kwas azotowy utworzony w stanie pary wykrapla się przez ochłodzenie gazu, a następnie gaz pozostały po wydzieleniu wykroplonego kwasu doprowadza się do zetknięcia z wodą w celu pochłonięcia pozostałej w nim reszty pary kwasu azotowego i części dwutlenku azotu.

Zakłady Azotowe

im. P. Findera

Przedsiębiorstwo Państwowe

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel

rzecznik patentowy