

Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.



C 01 b 21/40

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34614'

Kl. ~~12-1, 26~~
12-1, 21/40

Herman Frischer

(New York, New York, Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania kwasu azotowego

Udzielono z mocą od dnia 9 grudnia 1948 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasu azotowego przez absorpcję tlenków azotu w wodzie lub roztworach wodnych. Jest rzeczą znaną, że tlenki azotu, które otrzymuje się przez utlenianie amoniaku lub też które są zawarte w gazach odlotowych wytwarzających się przy niektórych procesach chemicznych, można przetwarzać na kwas azotowy drogą absorpcji w wodzie pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym, np. 4 — 7 atm.

Według znanych sposobów gazy zawierające NO_2 lub NO wprowadza się w przeciwną stronę z jednej strony baterii absorpcyjnej, wodę zaś z drugiej strony, dzięki czemu woda wzbogaca się stopniowo w HNO_3 i opuszcza aparaturę absorpcyjną w stanie mniej lub więcej nasyconym HNO_3 . Gaz, opuszczający aparaturę absorpcyjną, jest prawie pozbawiony tlenków azotu.

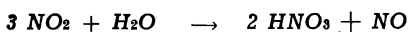
Prowadzenie absorpcji w sposób wyżej opisany pod ciśnieniem atmosferycznym posiada tę przewagę, że do uzyskania przepływu gazów przez aparaturę wystarczają wentylatory, zuży-

wające niewielką ilość energii, np. 30 — 45 kWh na tonę HNO_3 . Poza tym ściany absorberów mogą być niewielkiej grubości, np. 2,5 — 4 mm. Naprawy tego rodzaju urządzeń oraz koszty ich utrzymania są dość niskie. Jednakże praca pod ciśnieniem atmosferycznym posiada tę ujemną stronę, że wymaga bardzo dużych przestrzeni reakcyjnych, np. do wytworzenia 1 tony HNO_3 na dobę w postaci kwasu 50 — 55%-owego potrzeba 25 — 30 m³. Poza tym absorpcji ulega zaledwie 94 — 97% tlenków azotu przy użyciu wody chłodzącej o normalnej temperaturze.

Gdy prowadzi się wyżej wymieniony proces w znany sposób pod ciśnieniem 4 — 7 atm., wystarczy 3 — 1 m³ przestrzeni reakcyjnej do wytworzenia 1 tony HNO_3 na dobę. Wymaga to jednak zastosowania drogiej kolumn absorpcyjnej o znacznej grubości ścian oraz kompresorów, które zużywają 300 — 400 kWh na wytworzenie 1 tony HNO_3 . Koszty utrzymania i napraw tego rodzaju aparatury są dość wysokie.

Sposób według wynalazku usuwa opisane wyżej wady znanych sposobów, mianowicie umożliwia przeprowadzanie absorpcji w małej przestrzeni pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym zarówno zużycie energii jak i koszty aparatury oraz jej utrzymania i napraw są bardzo niskie. Wobec tego koszty wytwarzania kwasu azotowego przy zastosowaniu sposobu według wynalazku są znacznie niższe niż według sposobów dotychczas znanych.

Sposób według wynalazku polega na kilkostopniowej absorpcji tlenków azotu w wodzie lub roztworach wodnych, przy czym wodę lub roztwory stosowane do absorpcji doprowadza się w różnych punktach baterii absorpcyjnej, a kwas azotowy wytworzony w poszczególnym stopniu absorpcji odpływa z urządzenia wraz z cieczą absorpcyjną, nie zaabsorbowany zaś tlenek azotu odprowadza się do następnego stopnia absorpcji i w tym okresie utlenienia tlenem zawartym w tymże gazie na dwutlenek azotu. Jest rzeczą korzystną doprowadzanie wody lub wodnego roztworu kwasu w każdym poszczególnym stopniu w takiej ilości, aby około 2/3 tlenków azotu zawartych w gazie ulegało absorpcji według następującego wzoru



Tlenek azotu tworzący się wskutek tej reakcji ulega utlenianiu tlenem zawartym w gazie na NO_2 podczas przejścia gazów reakcyjnych do następnego stopnia absorpcji, w którym znowu doprowadza się taką ilość wody, aby 2/3 doprowadzonego NO_2 mogło wytworzyć kwas azotowy.

Przy możliwie całkowitym utlenianiu tlenku azotu między poszczególnymi stopniami absorpcji wystarczy 4 — 5 stopni utleniania, aby przeprowadzić w kwas azotowy 99 — 99,7% początkowej ilości tlenków azotu.

W celu przyspieszenia utleniania NO na NO_2 utlenianie to uskutecznia się według wynalazku drogą działania na gazy kwasem azotowym, korzystnie o stężeniu 50 — 57%. Okazało się bowiem, że działanie tego kwasu tak dalece zwiększa prędkość utleniania NO na NO_2 , iż w tych warunkach przebiega ono w ciągu paru sekund. Stężenie kwasu nie ulega przy tym obniżeniu, ale przeciwnie, może nawet zwiększyć się. Kwas azotowy wymienionego stężenia posiada pewnego rodzaju działanie katalityczne. Przy zastosowaniu kwasu o większym stężeniu ulega on rozcieńczeniu.

Przy przepuszczaniu gazu przez roztwór kwasu gaz ten porywa kropelki cieczy i tworzy mgłę, którą należy przed następną absorpcją

usuwać, ażeby nie spowodować rozcieńczenia kwasu służącego do utleniania między poszczególnymi stopniami absorpcji. W czasie usuwania mgły część, a nawet niejednokrotnie większa część tlenku azotu ulega utlenianiu na dwutlenek.

Ciepło, które wywiązuje się w czasie procesu absorpcji i utleniania, usuwa się przez zaopatrzenie aparatury absorpcyjnej w chłodnice lub przez zastosowanie zarówno w strefach absorpcji jak i w strefach utleniania chłodzenia kwasu.

Sposób według wynalazku może być przeprowadzany zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod ciśnieniem wyższym i nadaje się zwłaszcza do wykorzystania tlenków azotu z bardzo rozcieńczonych gazów, otrzymywanych przez utlenianie azotu atmosferycznego w łuku elektrycznym, gdy przeróbce poddaje się bardzo duże objętości gazów.

Rysunek przedstawia schematycznie i przykładowo urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Wieża absorpcyjna 1 jest zaopatrzona w przewód 2 do doprowadzania gazu do dolnej części wieży i przewód 3 do odprowadzania gazów z górnej części. Wieża jest podzielona na pięć stref reakcyjnych a^1, a^2, a^3, a^4 i a^5 . Każda strefa reakcyjna jest podzielona na strefy absorpcyjne b^1, b^2, b^3, b^4 i b^5 , strefy odwadniania lub usuwania mgły c^1, c^2, c^3, c^4 i c^5 oraz strefy utleniania d^1, d^2, d^3 i d^4 . Każda strefa reakcyjna jest oddzielona od następnej dniami 4.

Strefy absorpcji, usuwania mgły oraz utleniania mogą być zaopatrzone w dowolne znane narządy, mogą być np. wypełnione pierścieniami lub posiadać talerze z pokrywkami, jak w kolumnach rektyfikacyjnych.

Do każdej strefy absorpcyjnej doprowadza się wodę lub rozcieńczony kwas przewodami 5 zaopatrzonymi w dowolne znane narządy 6 do rozpylania cieczy. Do każdej strefy utleniania doprowadza się przewodami 7 i poprzez dysze 8 kwas azotowy 50 — 57%-owy. Ciecz z każdej strefy absorpcyjnej odpływa przewodami e^1, e^2, e^3, e^4 i e^5 , z każdej strefy do usuwania mgły — przewodami f^1, f^2, f^3, f^4 i f^5 , z każdej zaś strefy utleniania — przewodami g^1, g^2, g^3 i g^4 .

Powyższe urządzenie działa w sposób następujący.

Gazy zawierające tlenki azotu i wolny tlen dopływają przewodem 2 do pierwszej strefy absorpcyjnej b^1 , w której dwutlenek azotu zawarty w gazie przemienia się na kwas azotowy według podanego powyżej równania. Kwas azotowy opuszcza wieżę absorpcyjną przewodem e^1 . Po-

zostałe gazy przechodzą przez strefę usuwania mgły c^1 , w której większa część pozostałego tlenu azotu utlenia się na NO_2 . Wydzielony z gazu rozcieńczony kwas azotowy, tworzący się wskutek skroplenia mgły, opuszcza strefę c^1 przewodem f^1 . Gazy pozbawione mgły i częściowo utlenione wchodzi do strefy utleniania d^1 , w której zrasza się je kwasem azotowym 50 — 57%-owym; i wypływają z wieży przewodem g^1 .

Potraktowane w ten sposób gazy wkracają do strefy absorpcyjnej b^2 drugiej strefy reakcyjnej, w której powtarza się wyżej opisany cykl przeróbki.

Tak postępuje się we wszystkich następnych strefach reakcyjnych, aż wreszcie po przejściu ostatniej strefy usuwania mgły c^5 gazy prawie pozbawione tlenu azotu opuszczają wieżę.

Części aparatury odpowiadające poszczególnym strefom reakcyjnym mogą nie stanowić jednej kolumny, jak przedstawiono na rysunku, lecz zależnie od warunków lokalnych mogą być ugrupowane w dowolny sposób w ustawionych obok siebie aparatach. W myśl wynalazku niekoniecznie trzeba stosować pięć następujących po sobie stref reakcyjnych, których liczba może być większa lub mniejsza i jest zależna od ilości tlenków azotu zawartych w gazie pierwotnym, od warunków klimatycznych, wymaganej wydajności aparatury, od stężenia wytwarzanego gazu itd.

Przykład I. Do urządzenia absorpcyjnego dopływa 2000 m³ na godzinę ochłodzonego gazu, pochodzącego z katalitycznego utleniania amoniaku powietrzem. Gaz ten zawiera 8 — 9% NO_2 . Ta ilość NO_2 odpowiada około 500 kg HNO_3 . W pierwszej strefie absorpcyjnej a^1 stosuje się do absorpcji 340 kg wody, która pochłania $2/3$ NO_2 , wytwarzając 333,5 kg HNO_3 w postaci kwasu o stężeniu 54 — 55%. Pozostała trzecia część NO_2 równoważna 166,5 kg HNO_3 ulega przy tym redukcji do NO . Przechodząc do drugiej strefy absorpcyjnej a^2 tlenek azotu utlenia się całkowicie na NO_2 . Z nowo utworzonego NO_2 absorbuje się $2/3$ przy pomocy 114 kg wody i otrzymuje się 111 kg HNO_3 w postaci kwasu 54%-owego. Następna trzecia część odpowiadająca 55,5 kg HNO_3 pozostaje jako NO w gazie i przechodzi do trzeciej strefy absorpcyjnej a^3 . Po utlenieniu oraz absorpcji za pomocą 37,8 kg wody wytwarza się 37,2 kg HNO_3 . W gazie pozostaje ilość NO , odpowiadająca 18 kg HNO_3 . W strefie absorpcyjnej a^4 ilość ta ulega utlenianiu i absorpcji za pomocą 12,5 kg wody i wytwarza się 12 kg HNO_3 . Pozostały gaz przechodzi do piątej strefy absorpcyjnej a^5 , w któ-

rej po utlenieniu NO na NO_2 i absorpcji za pomocą 4,1 kg wody wytwarza 4 kg HNO_3 . W sumie otrzymuje się z wieży 497,4 kg HNO_3 , co stanowi wydajność 99,5%.

Przykład II. Do urządzenia absorpcyjnego dopływa 2000 m³ ochłodzonego gazu pochodzącego z katalitycznego utleniania amoniaku powietrzem. Gaz ten zawiera 8 — 9% tlenków azotu, z nich 80% stanowi NO_2 , zaś 20% — NO ; w sumie ilość tlenków równoważna jest 500 kg HNO_3 . Absorpcja jest przeprowadzana w wieży absorpcyjnej o 7 strefach reakcyjnych. We wszystkich strefach NO utlenia się na NO_2 tylko w 80%-ach, a nie do 100% jak w poprzednim przykładzie. Dwie trzecie NO_2 stanowiącego 80% tlenu azotu w gazie odpowiadają 267 kg HNO_3 . W strefie a^1 absorbuje się je za pomocą 272 kg wody. Pozostała część niezaabsorbowana oraz 20% pierwotnej zawartości tlenków azotu odchodzą w postaci NO w ilości odpowiadającej 233 kg HNO_3 . W strefie a^2 80% tych tlenków azotu utlenia się na NO_2 , a z tego dwie trzecie wynoszące 124,3 kg HNO_3 absorbuje się w 127 kg wody. Pozostała trzecia część oraz tlenek, który wszedł do strefy a^2 i nie został utleniony, łącznie stanowią ilość NO odpowiadającą 108,7 kg HNO_3 i przechodzą do strefy a^3 , w której znowu 80% tej ilości ulega utlenieniu, a $2/3$ z tego — absorpcji. Tworzy się w ten sposób $2/3 \times 108,7 \times 0,8 = 58$ kg HNO_3 , które absorbuje się w 59 kg wody. Reszta gazu opuszcza strefę a^3 z zawartością NO odpowiadającą 50,7 kg HNO_3 i przechodzi do strefy a^4 , w której absorbuje się w 28 kg wody, dając $2/3 \times 50,7 \times 0,8 = 27$ kg HNO_3 . W podobny sposób do 5-tej strefy a^5 wchodzi gaz z zawartością NO odpowiadającą 23,7 kg HNO_3 , ulega utlenieniu i absorpcji w 12,6 kg wody i dając $2/3 \times 23,7 \times 0,8 = 12,6$ kg HNO_3 . Gazy, które opuściły strefę a^5 , wpływają do szóstej strefy a^6 w ilości NO odpowiadającej 11,1 kg HNO_3 , w której absorbuje się je w 6 kg wody, otrzymując $2/3 \times 11,1 \times 0,8 = 5,9$ kg HNO_3 . W siódmej i ostatniej strefie a^7 gazy zawierające przy wejściu NO w ilości odpowiadającej 5,2 kg HNO_3 zostają zaabsorbowane w 2,9 kg wody tworząc $2/3 \times 5,2 \times 0,8 = 2,8$ kg HNO_3 . Ogólna ilość kwasu wytworzonego $267 + 124,3 + 58 + 27 + 12,6 + 5,9 + 2,8 = 497,6$ kg, co stanowi wydajność 99,5%.

Przytoczone powyżej przykłady dowodzą, że absorpcja w 5-ciu strefach jest dostatecznie dobra, jeżeli następuje w każdej strefie całkowite utlenienie NO na NO_2 , oraz że tę samą wydajność można osiągnąć przy nie całkowitym utlenianiu, np. do 80%, jeżeli zastosuje się odpo-

wiednio większą liczbę stref. Zarówno absorpcja NO_2 jak i utlenianie NO do NO_2 wymagają zaledwie paru sekund, wobec czego do osiągnięcia 1000 kg HNO_3 na 24 godziny potrzebna jest objętość reakcyjna zaledwie 2 — 2,5 m^3 przy pracy pod ciśnieniem atmosferycznym, gdy temperatura gazów i cieczy w wieży jest utrzymywana pomiędzy 15° a 20°C .

Gdy temperatura wewnątrz wieży absorpcyjnej panuje blisko 0°C , prędkość utleniania NO znacznie się zwiększa, a do utleniania można stosować kwas o znacznie większym stężeniu, np. 70 — 90%-owy HNO_3 , bez obawy, aby uległ rozcieńczeniu. Dzięki znacznemu przyspieszeniu reakcji można objętość reakcyjną zmniejszyć do 1 m^3 do wytworzenia 1 tony HNO_3 , a równocześnie przy niskich temperaturach możliwe jest osiągnięcie większego stężenia produkowanego kwasu, np. 60 — 65%-owego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu azotowego przez kilkostopniową absorpcję tlenków azotu, np.

w wodzie, rozcieńczonym kwasie azotowym lub roztworach zasadowych, znamienny tym, że do poszczególnych stref reakcyjnych doprowadza się świeżą ciecz absorpcyjną, kwas zaś wytworzony w poszczególnych strefach odprowadza się z urządzenia absorpcyjnego, przy czym nie zaabsorbowany tlenek azotu z resztą gazu przeprowadza się z poszczególniej strefy reakcyjnej do następnej po oddzieleniu z niego mgły i utlenianiu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że gazy po utlenianiu tlenku azotu absorbują się za pomocą rozcieńzonego kwasu azotowego, korzystnie o stężeniu 50 — 57%.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że do absorpcji NO_2 używa się wody lub kwasu azotowego w ilości takiej, aby mniej więcej $\frac{2}{3}$ dwutlenku azotu zawartego w dochodzącym gazie wytwarzało kwas azotowy w każdej poszczególniej strefie reakcyjnej.

H e r m a n F r i s c h e r

Zastępca: J. Felkner
rzecznik patentowy

