

15 października 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



CO16 21/26²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 8742.

Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy)
i Albert R. Frank
(Berlin, Niemcy).

Kl. 12 i 26.

120, 21/26

Sposób wytwarzania związków azotowo-tlenowych, w szczególności wysokoprocentowego kwasu azotowego z mieszanin gazowych zawierających amonjak i tlen.

Zgłoszono 27 czerwca 1927 r.

Udzielono 23 kwietnia 1928 r.

Pierwszeństwo: 29 czerwca 1926 r. dla zastrz. 1—4, 6; 8 lipca 1926 r. dla zastrz. 5 (Niemcy).

Dotychczas stosowane metody wytwarzania związków azotowo - tlenowych, względnie kwasu azotowego z mieszanin gazowych, zawierających amonjak i tlen nie umożliwiały w praktyce całkowitego przetworzenia azotu, zawartego w amonjaku na związki azotowo-tlenowe.

Dotychczas podgrzewano mieszaninę amonjaku i powietrza zapomocą gazów wylotowych, przyczem zachodzi niebezpieczeństwo rozkładu amonjaku wskutek zbyt silnego ogrzania, dlatego też wydajność tego procesu nie przekraczała 8,5%.

Próby wykazały, że wydajność procesu znacznie się zwiększa, jeżeli mieszaninę

amonjaku i powietrza oziębi się przed doprowadzeniem katalizatora.

Oziębianie to musi być tak silne, aby nie mógł nastąpić wspomniany rozkład amonjaku. Granice odpowiednich temperatur oziębiania zależą od stopnia stężenia mieszaniny amonjaku i powietrza, a także od rodzaju naczynia; mianowicie naczynia metalowe ułatwiają rozkład amonjaku, naczynia kamienne utrudniają.

W odniesieniu do zmian stężenia amonjaku względnie tlenu w mieszaninie gazowej należy zauważyć, że przy stosowaniu wszystkich znanych metod niepokonaną trudnością było to, że przy stężeniach po-

nad 10% objętościowych wzrastała nadmiernie temperatura kontaktu, a stężenie 16% objętościowo stanowi dolną granicę możliwości wybuchu przy zwykłym ciśnieniu.

W celu osiągnięcia zamierzonego wyniku trzeba mieszaninę gazową zawierającą amonjak silnie oziębić przed wejściem do przestrzeni reakcyjnej, albo też wstawia się oziębiacz tuż pod katalizatorem.

Próby wykazały, że najlepiej zastosować następujące oziębianie: na drodze świeżego gazu znajduje się przed lub pod kontaktem warstwa chłodzącej cieczy, która rozciąga się na całej szerokości kontaktu i przez którą gaz przechodzi w postaci pęcherzyków. Ponieważ pęcherzyki gazowe przebijają się ciągle przez powierzchnie cieczy, więc zwierciadło cieczy nie odbija ciepła w kierunku styku, lecz większa część ciepła pochłania ciecz. Ciepło to może wytwarzać odpowiednią ilość pary, która, mieszając się z świeżym gazem, zwiększa jego pojemność cieplną w okresie przechodzenia przez kontakt.

Tym sposobem reguluje się temperaturę stykową, że przy użyciu wysoko procentowych mieszanin można utrzymać temperaturę najkorzystniejszą dla procesu.

Na fig. 1 przedstawiono schematycznie urządzenie do przeprowadzenia opisanego procesu.

Mieszanina amonjaku i tlenu płynie zdołu do góry w kierunku strzałek x , x przez urządzenie 1, nadające się do spalania na platynowym kontakcie. Kilka centymetrów pod podwójną siatką kontaktową 2 ułożona jest blacha sitowa 3, na której znajduje się warstwa wody chłodzącej 4, dopływającej rurą A i odpływającej rurą B . Otwory sita są tak dobrane np. o średnicy 0,2 mm, że gdy gaz przechodzi, to woda nie przeciska się przez sito, lecz otwory te mogą być ewentualnie tak małe, że woda nie przeciska się nawet wtedy, gdy niema gazu. Zamiast sita blaszanego można użyć

odpowiednio gęstej siatki drucianej lub tym podobne urządzenia. Palna mieszanina przechodzi przez warstwę wody 4. Aby woda nie przyskała, nie pienila się i t. d. wskutek przepływu gazu można rozpiąć nad powierzchnią wody rzadką siatkę drucianą 5 (która nie służy jako kontakt) albo dziurkowaną blachę.

Około 1 cm ponad tą siatką, lub ponad poziomem wody znajduje się warstwa stykowa, np. siatka platynowa 2. Powyższe wymiary podano tylko dla przykładu, mogą one również być inne.

Ciepło promieniste, pochłonięte przez wodę, powoduje jej równomierne parowanie na całej powierzchni, przyczem wody doprowadza się tyle, żeby stan wody nie uległ zmianie wskutek parowania, względnie żeby ilość odparowanej cieczy odpowiadała potrzebom regulacji temperatury.

Posługując się opisaniem urządzeniem można około 20% objętościowo amonjaku (i więcej) w suchej mieszaninie utleniać do wysokości 95—96% doprowadzając z warstwy chłodzącej tylko 10% objętościowo pary wodnej, 94—95% doprowadzonego amonjaku przetwarza się na kwas o 38° Bé (i więcej) przy użyciu powietrza Linde'go, zawierającego 60% tlenu. Przestrzeń skraplania wynosi zaledwie $\frac{1}{20}$ do $\frac{1}{30}$ wielkości przestrzeni skraplania w urządzeniach używanych dotychczas.

Wskutek obniżenia temperatury reakcji i zwiększenia pojemności cieplnej mieszaniny reakcyjnej nie zachodzi już niebezpieczeństwo wybuchu. W razie niezwykłych przeszkód w ruchu, więc np. przy bardzo silnych wahanach składu mieszaniny i ciśnienia, niezawodną ochronę przed wybuchem stanowi warstwa wody, bo w cienkiej warstwie pomiędzy siatką kontaktową i powierzchnią wody nie może powstać fala wybuchu i nie może też przejść zamknięcia wodnego.

W specjalnych wypadkach można regu-

lować ciśnienie i ilość pary w strefie wodnej przez ogrzewanie lub oziębianie.

Na fig. 2 pokazano zastosowanie rurek chłodzących lub węzownic 6 w warstwie wody chłodzącej. Można też wpływać na ciśnienie pary i ilość pary wodnej przez dodawanie do wody specjalnych domieszek, lub przez doprowadzanie pary z zewnątrz. Można np. zasilać warstwę chłodzącej wody wodą amonjakalną, z której amonjak wyparowuje. Warstwa wody może również służyć do oczyszczania świeżego gazu zapomocą specjalnych domieszek dodawanych do wody. W wodzie mogą być także rozpuszczone sole amonjakowe, z których NH_3 wyparowuje pod działaniem pary wodnej, albo też uwalnia się NH_3 zapomocą domieszek alkalicznych. Warstwa cieczy nie musi zawierać wody, jako głównego składnika. Można też użyć jako wody chłodzącej jakiejś innej cieczy, której pary nie utrudniają spalania amonjaku, lub której pary nie wytwarzają zbyt wysokiego ciśnienia.

Z opisu nowego sposobu wynika, że sposób ten może mieć bardzo obszerne zastosowanie do przeróbki rozmaitych mieszanin gazowych, zawierających amonjak od 7% objętościowo aż do 20% i więcej. Stężenie i tlen w mieszaninie można stosownie regulować, dając powietrze Linde'go o dużej zawartości tlenu (50—70%) albo dodając czysty tlen, tak żeby utrzymać w mieszaninie stechiometryczny stosunek amonjaku do tlenu.

Chłodzenie mieszaniny gazowej może odbywać się także przez wstawienie pod katalizator wkładki metalowej dobrze przewodzącej ciepło lub chłodzonej z zewnątrz.

Przy użyciu warstwy cieczy chłodzącej jest bardzo korzystną możliwością doprowadzania pary wodnej, która chłodzi doskonale wskutek swej wielkiej pojemności cieplnej. Do chłodzenia można też użyć zamiast domieszki pary wodnej wodoru, któ-

ry łącząc się jednocześnie z tlenem, umożliwia też regulację temperatury.

Opisany sposób i jego odmiany mogą mieć bardzo korzystne zastosowanie, bo przy spalaniu pod ciśnieniem ilość ciepła, wywiązującego się w jednostce przestrzeni, a tem samem ciepło promieniste, wzrasta proporcjonalnie do masy przerabianego gazu, opisane więc urządzenie umożliwia niezawodne podtrzymywanie najkorzystniej temperatury stykowej.

Przez skraplanie tlenków azotowych, otrzymanych opisaną metodą, otrzymuje się wysoko-procentowy kwas, a jednocześnie gazy wylotowe zawierają bardzo wysoki procent azotu z nieznaczną domieszką innych gazów, które łatwo usunąć. W myśl niniejszego wynalazku można użyć otrzymanego w ten sposób azotu do azotowania węglików ziem alkalicznych, to znaczy do wytwarzania azotanu wapnia, albo do znanej syntezy amonjakowej po dodaniu odpowiedniej domieszki wodoru.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków azotowo-tlenowych, a w szczególności wysoko-procentowego kwasu azotowego, z mieszanin gazowych, jak np. z powietrza lub tlenu zawierających amonjak, znamienny tem, że na drodze ruchu gazów znajduje się przed lub pod strefą stykową warstwa cieczy chłodzącej, np. wody, przez którą przerabiany gaz przebija się pęcherzykami, przyczem ciepło promieniujące z kontaktu pochłaniania ciecz chłodzącą i wytwarza parę w ilości, odpowiadającej ilości pochłoniętego ciepła, tak że para ta, miesząc się z przerabianą mieszaniną gazową, reguluje temperaturę stykową, podczas gdy ilość wywiązującej się pary można regulować, zmieniając prędkość dopływu cieczy do warstwy cieczy chłodzącej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że warstwy cieczy chłodzącej znajdu-

ją się tak blisko pod lub przed warstwą stykową, że w wolnej przestrzeni pomiędzy temi dwoma warstwami nie mogą się wytworzyć fale wybuchu.

3. Przeprowadzenie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że jako cieczy chłodzącej używa się nasyconych lub rozcieńczonych roztworów amoniaku, roztworów soli amonowych albo roztworów lub zawiesin innych ciał w wodzie, albo też cieczy nie zawierających wody i wpływających na ciśnienie pary w warstwie cieczy chłodzącej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienne tem, że temperaturę warstwy cieczy reguluje się zapomocą węzownic rurowych lub tym podobnych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienne tem, że do mieszaniny gazowej do-

daje się domieszkę elementarnego wodoru.

6. Przeprowadzenie sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienne tem, że reakcję przeprowadza się ciśnieniem wyższem od atmosferycznego.

7. Przeprowadzenie sposobu według zastrz. 1—6, znamienne tem, że azot zawarty w gazach wylotowych powstających po skropleniu tlenków azotu, spożytkowuje się po wstępnem oczyszczeniu do azotowania węglików ziem alkalicznych (wyrób azotanu wapnia) albo do syntezy amoniaku.

Nikodem Caro.

Albert R. Frank.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

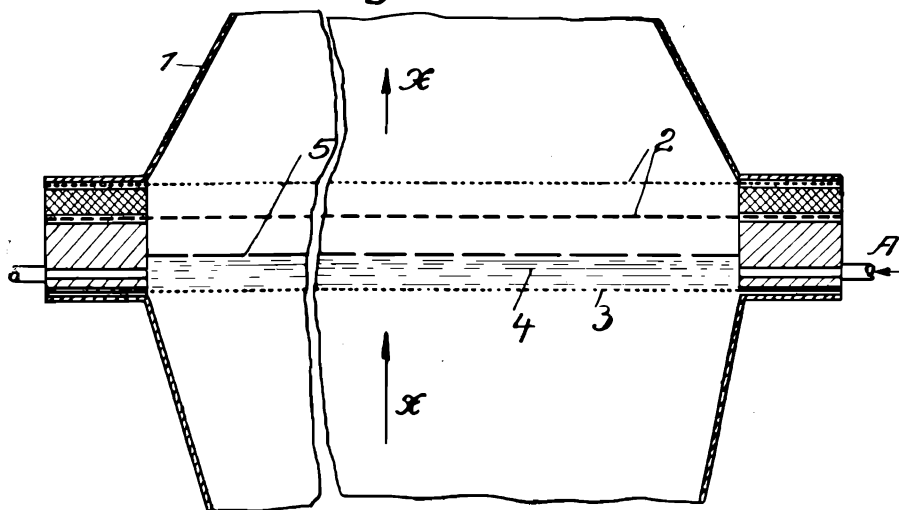


Fig. 2.

