

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50892

Patent dodatkowy
do patentu

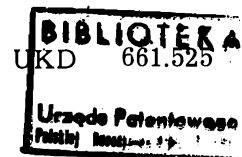
Zgłoszono: 16.VII.1963 (P 102 165)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.III.1966

Kl. 12 k, 1/18

MKP C 01 c 11/18



Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Stefan Pawlikowski, dr inż. Stanisław Biśtroń

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

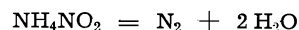
Sposób wytwarzania wodnego roztworu azotanu amonowego z roztworu azotynu amonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnego roztworu azotanu amonowego z roztworu azotynu amonowego, zwłaszcza pochodzącego z amoniakalnej absorpcji tlenków azotu z gazów nitrozowych, polegający na rozkładzie azotynu kwasem azotowym.

Tak zwana inwersja azotynu przebiega łatwo i praktycznie ilościowo w przypadku azotynów metali alkalicznych. W przypadku azotynu amonowego obok pożądanej reakcji inwersji

$3 \text{NH}_4\text{NO}_2 + 2 \text{HNO}_3 = 3 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
zachodzi według reakcji



rozkład azotynu amonowego z wydzielaniem azotu molekularnego powodujący stratę azotu związanego. Rozkład ten w pewnych warunkach może mieć przebieg wybuchowy. Ze względów bezpieczeństwa należy unikać dużych ilości roztworu azotynu, zwłaszcza w urządzeniu służącym do przeprowadzania inwersji. Z drugiej strony inwersję należy prowadzić w miarę możliwości w sposób ciągły poddając jej natychmiast otrzymywany roztwór azotynu.

Teoretycznie nie jest możliwe przeprowadzenie reakcji pożądanej, która wymaga przejścia z odczynu alkalicznego do odczynu kwaśnego bez powstania reakcji szkodliwej, ponieważ azotyn amonowy dość trwały w roztworze przy $\text{pH} > 8$ jest bardzo nietrwały w granicach $\text{pH} = 4-8$, a przez

2

tę strefę odczynu należy przejść zanim otrzyma się roztwór kwaśny, w którym zachodzi reakcja inwersji. Również wysoka temperatura sprzyja rozkładowi azotynu amonowego, zaś stosowanie temperatury niskiej, obniżające szybkość inwersji, wymaga dłuższego czasu reakcji, co powoduje niekorzystne gromadzenie się większej ilości inwertowanego roztworu.

Sposób prowadzenia inwersji znany w zastosowaniu do azotynów metali alkalicznych polega na wprowadzaniu na szczyt wieży z wypełnieniem roztworu azotynu oraz kwasu azotowego, które mieszając się ze sobą i ściekając po wypełnieniu wydzielają tlenek azotu odprowadzany z wieży do utlenienia i absorpcji. Często wprowadza się od dołu do wieży powietrze, tlen lub powietrze wzbogacone w tlen aby ułatwić usuwanie tlenku azotu oraz rozpocząć jego utlenianie już w tej samej wieży.

Sposób ten w przypadku azotynu amonowego byłby niewłaściwy i niebezpieczny. Wypełnienie wieży stwarza bowiem możliwość gromadzenia się stałego azotynu bardzo wybuchowego w przestrzeniach nieprzemylanych przez ciecz. Ponadto na wypełnieniu wieży w różnych miejscach panują niejednokrotnie warunki reakcji jak lokalne przegrzania, niedostatecznie szybkie zakwaszenie itp. W najlepszym razie jeśli nie następują wybuchy, wydajność przeliczona na azot związany nie przekracza 70%.

Znane jest wprowadzanie do cieczy gazu w stanie wielkiego rozdrobnienia. Środki aparaturowe do rozdrabniania gazu są również znane. Na przykład dna z drobnymi otworami, płyty z masy porowatej itp. Przy mniejszej ilości gazu powstaje barbotaż, co oznacza, że faza ciekła, ciągła, zawiera wznoszące się pęcherzyki gazu. Przy tym ciecz może pozostawać w stanie stacjonarnym lub płynąć w dowolnym kierunku. Powyżej pewnego stosunku objętości gazu do objętości cieczy faza ciekła, a co najmniej znaczna jej część traci ciągłość, rozdrabniając się w fazie gazowej i nie może już płynąć w innym kierunku niż gaz, który ją porywa. Jest to stan spienienia, o którym jest mowa w dalszej części niniejszego opisu. Znane jest przeprowadzanie pewnych reakcji chemicznych w stanie spienienia cieczy w gazie, jednakże stan ten nie był stosowany do konwersji roztworów azotynu.

Okazało się, że spienienie wodnego roztworu azotynu gazem stwarza doskonałe warunki do przeprowadzania inwersji. Jeżeli do spienionego roztworu wprowadza się kwas azotowy, reakcja przechodzi w zakwaszonej pianie z wielką prędkością w pożądanym kierunku. Stan spienienia cieczy umożliwia bardzo szybką defuzję tlenu azotu z cieczy do gazu, wobec czego tlenek ma zmniejszoną możliwość reagowania z amoniakiem pozostającym w roztworze. Tym tłumaczy się wysoka wydajność procesu, która w przeliczeniu na azot związany wynosi powyżej 95%.

Według wynalazku inwersję roztworu azotynu amonowego prowadzi się w dowolnym, znanym urządzeniu, nadającym się do spieniania cieczy, zwłaszcza w kolumnie zaopatrzonej w półkę lub w szereg półek z małymi otworami. Do kolumny wprowadza się na jedną z półek roztwór azotynu, a pod najniższą położoną półkę strumień gazu, zwłaszcza powietrza, powietrza wzbogaconego w

tlen bądź tlenu. Kwas azotowy doprowadza się albo do spienianego na półce roztworu albo do piany niesionej w górę przez gaz, dbając o równomierny rozdział kwasu na całym przekroju kolumny. Ilość kwasu doprowadzana odpowiada ilości stechiometrycznej z małym nadmiarem.

Szczególnie korzystne jest posługiwanie się, w celu przeprowadzenia inwersji sposobem według wynalazku, tak zwaną kolumną pianową. Jest to kolumna o kilku półkach z małymi otworami, przy czym ewentualnie półki połączone są ze sobą rurami ściekowymi o zamknięciu cieczowym. Roztwór przeznaczony do inwersji wprowadza się na górną półkę, a wraz z nim wprowadza się kwas azotowy, natomiast gaz doprowadza się pod dolną półkę. Ciecz ściekająca z jednej półki na następną tworzy na półkach ciekłą warstwę, nad którą unosi się ciecz spieniona. Piana wypełnia całkowicie lub w przeważającej części przestrzeń między półkami. Roztwór inwertowany odbiera się z dołu kolumny.

Możliwe jest również spienianie cieczy w kolumnie mającej tylko jedną półkę na dole oraz pędzenie piany wraz z gazem przez całą kolumnę z dołu do góry, a następnie rozdzielenie cieczy i gazu w separatorze. Wówczas roztwór i kwas wprowadza się do dolnej półki kolumny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wodnego roztworu azotanu amonowego z roztworu azotynu amonowego przez rozkład azotynu kwasem azotowym, **znamienny tym**, że roztwór azotynu poddaje się spienianiu w strumieniu gazu zwłaszcza powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub tlenu, a ciecz podczas spieniania lub utworzoną pianę zadaje się kwasem azotowym.