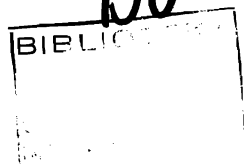




C01b 21/50



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45207

Kl. 12 i, 29-

12 i, 21/50

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania wodnych roztworów azotynu amonowego o dowolnym stężeniu

Patent trwa od dnia 18 sierpnia 1958 r.

Absorbowanie gazów nitrozowych, pochodzących z utleniania amoniaku, za pomocą wodnych roztworów wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych albo wodorotlenków metali ziem alkalicznych jest procesem znanym i stosowanym. Powstaje przy tym mieszanina azotynu i azotanu, z której można wyodrębnić azotyn, zawarty w niej w przeważającej ilości. Sposób ten jednak nie nadaje się bez zmian do wytwarzania roztworów azotynu amonowego, gdyż z jednej strony w roztworze o wciąż malejącej alkaliczności zwiększa się możliwość tworzenia się kwasu azotowego i zachodzi obawa miejscowego zakwaszania roztworu absorpcyjnego, a tym samym rozkładu azotynu amonowego, a z drugiej strony azotyn amonowy w przeciwieństwie do innych azotynów, nie daje się wydzielić z roztworu z powodu nietrwałości soli w stanie stałym. Przy absorbowaniu według znanych sposobów uzyskuje się wodne roztwory azotynu amonowego o tym

korzystniejszej zawartości azotynu, im bardziej stężona i bardziej alkaliczna jest ciecz absorpcyjna i im niższą utrzymuje się temperaturę absorpcji, ponieważ w roztworach azotynu amonowego wraz ze wzrostem temperatury i obniżaniem się alkaliczności, azotyn amonowy rozkłada się w coraz większym stopniu. Dlatego też stosowano sposób wytwarzania wodnych roztworów azotynu amonowego, według którego uzyskuje się zadawalający przebieg procesu w ten sposób, że gazy nitrozowe o składzie równocząsteczkowym ($\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$) wtłacza się w postaci drobno rozdzielonej za pomocą porowatych tulejek do silnie mieszanego, nasyconego, a więc silnie stężonego, wodnego roztworu węglanu i dwuwęglanu amonowego w temperaturach bliskich temperaturze zamarzania. Otrzymane roztwory o zawartości 130–140 g NH_4NO_2 na litr zawierają około 84% azotynu amonowego i 16% azotanu amonowego. Produkcja azotynu amonowego, według po-

wyższego sposobu na dużą skalę techniczną, w połączeniu z instalacją do produkcji kwasu azotowego, wykazuje szereg poważnych niedogodności, przez co sposób ten staje się gospodarczo nieodpowiedni.

Z powodu konieczności pracy w temperaturze bliskiej temperatury zamarzania roztworu absorpcyjnego, a więc poniżej 0°C , musi być zainstalowana odbiegająca od pozostałych agregatów, szczególnie duża i technicznie skomplikowana aparatura, a zużycie energii jest w porównaniu do zwykłej absorpcji w temperaturze otoczenia stosunkowo duże. Te dodatkowe koszty produkcji znacznie podrażają wytwarzanie azotynu amonowego.

Według znanego sposobu gazy nitrozowe uzyskiwane przez spalanie amoniaku, rozdziela się drobno w cieczy absorpcyjnej za pomocą porowatych tulejek. Gazy uzyskiwane w bezciśnieniowych urządzeniach do produkcji kwasu azotowego nie posiadają jednakże potrzebnego do tego celu ciśnienia i dlatego taka absorpcja możliwa jest dopiero po zainstalowaniu pośredniej kwasoodpornej dmuchawy do tlenków azotu. Pomijając związane z tym trudności techniczne, taki kompresor do tlenków azotu wymaga znów stałego nakładu energii, co wpływa podrażniająco na produkt.

Również według opisanego sposobu stosuje się jako ciecz absorpcyjną nasycone roztwory dwuwęglanu lub węglanu amonowego lub ich mieszanin. Z tego powodu gotowe roztwory azotynu amonowego są silnie przesycone tymi solami.

Wreszcie stosowanie do absorpcji gazów nitrozowych nasyconych roztworów węglanu amonowego jest gospodarczo nieopłacalne, co uniemożliwia otrzymywanie na wielką skalę w technice wodnych roztworów azotynu amonowego.

Stan nasycania tych roztworów absorpcyjnych utrzymuje się w czasie absorpcji przez dodawanie do nich stałego dwuwęglanu amonowego, tak że azotyn amonowy wytwarza się, praktycznie biorąc ze stałego dwuwęglanu amonowego, którego wysoka cena wchodzi do kalkulacji.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie wodnych roztworów azotynu amonowego o dowolnym stężeniu, zawierających nie więcej niż 0,5% amoniaku, który można następnie zobojętnić, a więc takich, jakie korzystanie stosuje się do wytwarzania hydroksylaminy.

W sposobie według wynalazku gazy nitro-

zowe, otrzymane przez spalanie amoniaku, o możliwie niskim stopniu utleniania, absorbuje się w słabo alkalicznych, wodnych roztworach amoniaku lub jego soli węglanowych, albo ich mieszanin w temperaturach poniżej 20°C .

Zgodnie z wynalazkiem postępuje się przy tym następująco: gazy nitrozowe otrzymane przez spalanie amoniaku, zawierające najwyżej 30% NO_2 w stosunku do całkowitej zawartości nitrozy i normalną ilość tlenu, przeprowadza się wraz z nadmiarem słabo amoniakalnej cieczy absorpcyjnej, w stan subtelnego i równomiernego rozdrobnienia, przy czym ciecz absorpcyjna obecna w nadmiarze wiąże zdolne do reakcji tlenki azotu w postaci N_2O_5 na azotyn amonowy, oraz ewentualnie obecne kropelki kwasu azotowego na azotan amonowy. Ciecz absorpcyjna pozostaje przy tym stale alkaliczna tak, że umożliwiony jest rozkład azotynu amonowego i osiąga się taki sam efekt, jak przy użyciu stężonej, silnie alkalicznej cieczy absorpcyjnej.

Te subtelne i równomierne rozdrabnianie gazów nitrozowych i cieczy absorpcyjnej przeprowadza się w aparaturze w której gazy nitrozowe zostają zassane przez strumień cieczy absorpcyjnej wypływający z dyszy strumieniowej, na przykład dyszy otworowej lub iglicowej tak, że również gazy nitrozowe pochodzące z bezciśnieniowych urządzeń do spalania amoniaku mogą być z dostateczną szybkością rozprowadzone w cieczy absorpcyjnej. Wymagane jest aby ciecz absorpcyjna, która za pomocą pompy utrzymywana jest w obiegu kołowym i której alkaliczność stale jest podtrzymywana, wchodziła do ozlebionej komory reakcyjnej przez dyszę otworową lub iglicową pod nadciśnieniem co najmniej 6 atm w stosunku do ciśnienia w komorze. Ważne jest przy tym, aby ciecz absorpcyjna opuszczała dyszę początkowo w postaci zwartego strumienia, przez co zostają zassane gazy nitrozowe. Wskutek dużej energii kinetycznej strumienia w działaniu wzajemnym z gazem oraz wskutek rozprężenia się amoniaku zawartego w cieczy, strumień zostaje następnie rozdzielony na drobne kropelki, dzięki czemu następuje bardzo intensywne i równomierne zmieszanie z gazami nitrozowymi. W komorze reakcyjnej, która może mieć postać zwykłej rury Venturiego, zbyteczne są wszelkie inne urządzenia. Na skutek intensywnego zmieszania gazu i cieczy czas reakcji ulega bardzo znacznemu skróceniu tak,

że składniki przereagowują bez miejscowych zakwaszeń cieczy absorpcyjnej i przy opuszczeniu przez nie rury reakcyjnej reakcja jest już zakończona. W celu natychmiastowego odprowadzenia ciepła reakcji, rura reakcyjna ze względów praktycznych zbudowana jest w postaci chłodnicy. W dołączonych dalszych wieżach reakcyjnych zachodzi utlenianie resztek tlenu azotu za pomocą obecnego tlenu i w dalszym ciągu absorpcja, do której stosuje się ciecz absorpcyjną wychodzącą z rury reakcyjnej. Oba te procesy zostają tak wzajemnie dostosowane, że absorpcja zachodzi szybciej niż utlenianie, dzięki czemu wydajność azotynu znacznie wzrasta.

Wieże absorbcyjne jeśli chodzi o prowadzenie cieczy i gazu są tak włączone, że malejącej zawartości amoniaku w cieczy absorpcyjnej odpowiada coraz mniejsza ilość nitrozy w gazie. Sposobem według wynalazku otrzymuje się roztwory azotynu amonowego zawierające 96% azotynu amonowego i tylko 4% azotanu amonowego oraz wykazujące zawartość amoniaku — wolnego lub związanego z kwasem węglowym — tylko 0,5g/100 cm³ roztworu. Roztwory te można zatem wprost, bez niedogodności stosować do syntezy Raschiga. Zawartość azotynu amonowego w roztworze może być dowolna i można ją łatwo regulować doprowadzając w procesie tym, prowadzonym najkorzystniej w sposób ciągły, do obiegu kołowego, przez dyszę strumieniową, wodę amoniakalną o różnym stężeniu albo też tylko gazowy amoniak w odpowiedniej ilości. Do wytwarzania czystych roztworów, azotynu amonowego można stosować gazy o dowolnej zawartości nitrozy. W skali wielkoprzemysłowej stosuje się gazy z końcowego absorbera instalacji do wytwarzania kwasu azotowego, do których, w celu obniżenia stopnia utlenienia, dodaje się nieutlenionego gazu pochodzącego wprost ze spalania amoniaku. Ten ostatni gaz można też sam

stosować. Dalej można stosować tlenek azotu, otrzymywany np. przez rozkład za pomocą kwasu azotowego azotynu sodowego lub wapniowego otrzymywanego w wyniku końcowej alkalicznej absorpcji, który to rozkład przeprowadza się w celu zamiany azotynów na azotany. Do tego wysokoprocentowego tlenu azotu dodaje się, zależnie od pożądanego stopnia utlenienia, odpowiednie ilości powietrza lub tlenu.

Zastosowanie energii kinetycznej strumienia uchodzącego z dyszy w celu intensywnego rozdrobnienia amoniakalnej cieczy absorbcyjnej w gazach nitrozowych przy produkcji azotynu amonowego, nie było dotychczas znane. Osiągnięty przez to wynik, a mianowicie otrzymanie wodnych roztworów azotynu amonowego, zawierających 96% azotynu, przy tylko 4% azotanu amonowego, przez absorpcję gazów nitrozowych w słabo amoniakalnej cieczy absorpcyjnej, w temperaturach około + 20°C, był nieoczekiwany i trudny do przewidzenia przy dotychczasowym stanie techniki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wodnych roztworów azotynu amonowego, o dowolnym stężeniu, z gazów nitrozowych, o niskim stopniu utlenienia, oraz wodnych roztworów amoniaku lub jego soli węglanowych albo ich mieszanin, znamieny tym, że amoniakalną ciecz absorpcyjną wtryskuje się za pomocą dyszy strumieniowej na przykład dyszy otworowej lub iglicowej do chłodzonej komory reakcyjnej pod nadciśnieniem co najmniej 6 atm. w stosunku do ciśnienia gazów nitrozowych.

VEB Leuna Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy