

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 116906

Int. Cl. C 01 b 21/36 kl. 12i-21/36

Patentsøknad nr. 169.804 Inngitt 20.IX 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.VI 1969

Prioritet begjært fra: 26.IX 1966 Tyskland,
nr. F 50.286

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main), 80, Tyskland.

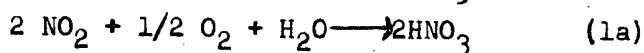
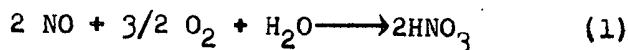
Oppfinnere: Heinz-Karl Hofmeister, Atriumweg 3, Kelheim/Tannus,
Rudolf Kohlhaas, Gebuschusstr. 52, Frankfurt/Main,
Ernst Dönges, Grillparzerstr. 33, Frankfurt/Main,
Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til oksydasjon av nitrogenoksyder.

Ved fremstilling av salpetersyre og nitrogendioksyd fra nitrøse gasser, som fåes ved forbrenning av ammoniakk er nitrogenoksydets oksydasjon et viktig delskritt.

I de kjente fremgangsmåter settes det til de gasser som kommer fra forbrenninger og som inneholder ca. 10% nitrose, hovedsakelig i form av NO, luft eller oksygen, nemlig i et lite overskudd utover den støkiometrisk nødvendige mengde; ved fremstilling av NO₂ ifølge likning 3, ved fremstilling av salpetersyre ifølge likning 1 og 1a



116906

likningene 1 og 1a er bruttolikningene; i detalj tjener det i gassen inneholdte oksygen også til å videreoksydere det ved absorpsjon av NO_2 ved hjelp av vann ifølge likning (2)



dannede nitrogenmonooksyd ifølge den i likning 3 angitte reaksjon.

Den homogene oksydasjon av nitrogenmonoksyd i gassfase forløper etter følgende likning



I henhold til teknikkens stand gjennomføres denne oksydasjon til fremstilling av salpetersyre med et overskudd på ca. 10% over den stökiometriske nödvendige mengde oksygen. Derved er forholdet av de i et teknisk anlegg inntredende mengder av $\text{NO} : \text{O}_2$ fastlagt. Forholdet $\text{NO} : \text{O}_2$ utgjör ca. 1 : 0,83, det stökiometriske forhold (sml. likning 1) vil utgjöre 1 : 0,75. Gassen som kommer fra ammoniakkforbrenningen og som har et kjent NO -innhold krever en bestemt mengde oksydasjonsgass, for å overholde $\text{NO} : \text{O}_2$ -forholdet (1 : 0,83). Dermed er tvangsmessig oksygeninnholdet av den ved begynnelsen inn i reaksjonen inntredende gassblanding fastlagt.

Utbyttet i et teknisk anlegg til oksydasjon av nitrogenoksyder og fremstilling av salpetersyre er ved liktblivende produksjon (mengde pr. tidsenhet) avhengig av reaksjonsgassens trykk og dens temperatur, såvel som av det spesifikke reaksjonsvolum. Fölgelig kan det ved ökning av trykket, nedsettelse av temperaturen, resp. ökning av reaksjonsvolumet oppnås en ökning i utbyttet. Disse forholdsregler ville imidlertid forutsette mer teknisk kompliserthet.

Ifölge engelsk patent nr. 758.417 er det videre kjent en fremgangsmåte til fremstilling av salpetersyre, hvor en del av de nitröse gasser innføres sammen med oksygen eller luft i rolig salpetersyre som befinner seg i spesielle oksydasjonssektorer av absorpsjonsskolonnene, for i flytende fase å overføre en del av nitrogenmonoksydet i nitrogendioksyd, og denne forholdsregel gjentas flere ganger under absorpsjonen, idet oksygeninnholdet stadig ökes. Den for et slikt anlegg nödvendige utformning av de enkelte bunner i absorpsjonsskolonnen til oksydasjonssektorene betinger et större teknisk oppbud og er apparatbyggmessig som fremgangsmåteteknisk en vesentlig avvikelse fra den ellers vanlige gassfaseoksydasjon.

Til grunn for oppfinnelsen ligger den oppgave uten forandring av trykk, temperatur og reaksjonsvolum i gassfase å oppnå

en utbytteøkning og avgasningsavlastning.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til oksydasjon av nitrøse gasser ved hjelp av oksygen eller oksygenholdige gassblandinger med et tilsammen 5 til 20%-ig overskudd av oksygen utover det stökiometriske forhold $\text{NO} : \text{O}_2$ og hvor oksydasjonen utføres i flere trinn, og fremgangsmåten er karakterisert ved at de nitrøse gasser først blandes bare med en del av oksydasjonsgassen som tilsvarende 70 til 80 volumprosent, fortrinnsvis 73 til 77 volumprosent av den tilsammen nødvendige oksygenmengde og at den resterende oksydasjonsgassmengde deretter på kjent måte tilsettes ved forskjellige steder av oksydasjonskaret, men således at den gassformede reaksjonsblandingens oksygeninnhold alltid ligger mellom 20 og 30 volumprosent, fortrinnsvis 23 til 27 volumprosent, av oksygeninnholdet av den tilblandede oksydasjonsgass.

For gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det fordelaktig å fordele den resterende oksydasjonsgassmengde på den første tredjedel av reaksjonskarets lengde, således at det etter graden av oksygenforbruket tilføres først større og deretter avtagende mengder av oksydasjonsgass.

Som oksydasjonsgasser kan det anvendes oksygen, luft eller andre oksygenholdige gassblandinger. Ved den foretrukkede anvendelse av luft skal den gassformede reaksjonsblandingens oksygeninnhold ligge mellom 4,17 og 6,25 volumprosent, fortrinnsvis mellom 4,8 og 5,63 volumprosent oksygen.

Oksydasjonsreaksjonen ifølge oppfinnelsen forløper i homogen gassfase, derfor kan den gjennomføres såvel i enstrømningsreaktor, dvs. i en gassledning i et forankoplet oksydasjonsvolum eller i en gasskjøler. Dessuten kan oksydasjonsreaksjonen imidlertid også gjennomføres når samtidig det finner sted absorpsjon av dannet nitrogendioksyd ved hjelp av vandig salpetersyre. Sistnevnte gjennomføring byr på den fordelaktige mulighet å oppfange det ved absorpsjonen dannede nitrogenmonoksyd, likeledes i tilknyttede reaksjonsreaksjoner; i dette tilfelle gjennomføres oksydasjonsreaksjonen fortrinnsvis i tekniske absorpsjonseenheter som fyllegeme- eller bunnkolonner, såvel under vanlige som også under forhøyet trykk.

Det er overraskende at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås nettopp ved en nedsatt tilsetning av luft eller oksygen i visse områder av reaksjonsvolumet et høyere utbytte av oksydasjonsproduktet nitrogendioksyd.¹⁸

3, 4

Dr. ... synkron

2 og ... vil

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås ved fremstilling av nitrogendioksyd et i forhold til teknikkens stand vesentlig forhøyet utbytte av sluttprodukt. Ved absorpsjon av de nitrøse gasser til fremstilling av salpetersyre oppnås økning av nitrogendioksydinholdet og dermed av den nitrøse gass oksydasjonsgrad. Det betyr at den samlede absorpsjonsprosess til fremstilling av salpetersyre kan gjennomføres i et foreliggende absorpsjonsanlegg med større absorpsjonsomsetning og/eller høyere syrekonsentrasjoner og/eller lavere avgasskonsentrasjoner.

Eksempler.

I anvendelsen av oppfinnelsestanken på absorpsjon av nitrøse gasser til fremstilling av salpetersyre ble den oksygenholdige gass innført i en absorpsjonskolonne på forskjellige steder godt dimensjonert ved hjelp av egnede regulerings- og måleinnretninger. Forsøkene ble utført med en kolonne av 5 cm diameter, 500 cm lengde, som var fylt med raschigringer av glass. Kolonnen var oppdelt i 18 avsnitt av lik lengde, som hver var utstyrt med påsetningsstusser for lufttilføring.

Eksempel 1.

Først ble tilsvarende teknikkens stand den samlede mengde oksydasjonsgass innført sammen med nitrogen og nitrogenmonoksyd, nemlig i samlede volum på 2100 liter/time. Reaksjonsgassblandingen besto av 1100 liter/time N_2 , 800 liter/time luft og 200 liter/time NO. I fyllegemekolonnen ble det i motstrøm ovenifra fylt 680 ml vann/time.

Reaksjonsblandingen inneholder ved kolonnens nedre ende 9,52 volumprosent NO og 7,9 volumprosent O_2 . Under disse kjente reaksjonsbetingelser utgjorde absorpsjonsutbyttet ved kolonnens øvre ende 33% NO_2 , referert til anvendt NO.

Eksempel 2.

I et forsøk under betingelsene ifølge oppfinnelsen ble det tilsammen tilført den samme gassmengde, imidlertid av luftmengden bare 600 l/time ved kolonnens nedre ende, mens hver gang det ble tilført 100 liter/time ved kolonneavsnittene 4 og 6 i avstander på 100 og 170 cm fra den nedre kolonneende. Absorpsjonsutbyttet utgjorde her 44% NO_2 , referert til anvendt NO.

Eksempel 3.

En ytterligere oppdeling av den til oksydasjonen nødvendige luftstrømmer i f.eks.

580 ml luft tilført ved den nedre kolonneende,
100 ml luft tilført i kolonneavsnitt 3,
50 ml luft tilført i kolonneavsnitt 5,
40 ml luft tilført i kolonneavsnitt 7,
30 ml luft tilført i kolonneavsnitt 9
fører til et absorpsjonsutbytte på 48% NO₂, referert til anvendt NO.

Eksempel 4.

I et ytterligere forsøk ble det i stedet for den i eksemplene 1 til 3 anvendte ene kolonne av 5 cm diameter og 500 cm lengde anvendt 5 kolonner av samme type etter hverandre koplet. Ved fremgangsmåten gjennomføring i henhold til teknikkens stand under ellers like betingelser som angitt i eksempel 1 ble det oppnådd et absorpsjonsutbytte på 96%.

Ved en gjennomføring av forsøket under betingelsene ifølge oppfinnelsen ifølge de i eksempel 2 ovenfor angitte data ble det oppnådd en økning av absorpsjonsutbyttet på omtrent 1,2% til 97,2%. Det betyr i praksis at avgasemmisjonen under tekniske betingelser nedsettes med 30% av den ellers vanlige verdi.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til oksydasjon av nitrøse gasser ved hjelp av oksygen eller oksygenholdige gassblandinger med et tilsammen 5 til 20%-ig overskudd av oksygen utover det stökiometriske forhold NO : O₂ og hvor oksydasjonen utføres i flere trinn, k a r a k t e r i s e r t ved at de nitrøse gasser først blandes bare med en del av oksydasjonsgassen som tilsvarer 70 til 80 volumprosent, fortrinnsvis 73 til 77 volumprosent av den tilsammen nødvendige oksygenmengde og at den resterende oksydasjonsgassmengde deretter på kjent måte tilsettes ved forskjellige steder av oksydasjonsskaret, men således at den gassformede reaksjonsblandingens oksygeninnhold alltid ligger mellom 20 og 30 volumprosent, fortrinnsvis 23 til 27 volumprosent, av oksygeninnholdet av den tilblandede oksydasjonsgass.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den resterende oksydasjonsgassmengde fordeles på den første tredjedel av reaksjonsskarets lengde, således at etter graden av oksygenforbruket tilføres først større og deretter avtagende mengder av oksydasjonsgass.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1-2, k a r a k t e r i s e r t ved at den gassformede reaksjonsblandingens oksygeninnhold ligger mellom 4,17 og 6,25 volumprosent, fortrinnsvis mellom 4,8 og 5,63 volumprosent oksygen.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 758.417