



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

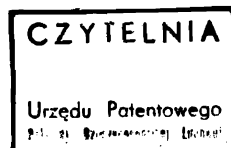
Int. Cl.<sup>3</sup> C01B 21/24

Zgłoszono: 06.05.80 (P. 224090)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983



**Twórcy wynalazku:** Jerzy Stocki, Józef Głowiński, Mieczysław Seweryniak

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Politechnika Wrocławska,  
Wrocław (Polska)

### **Sposób otrzymywania tlenków azotu z amoniaku**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tlenków azotu z amoniaku.

Znana jest i powszechnie stosowana w praktyce przemysłowej metoda utleniania amoniaku  $\text{NH}_3$  do tlenku azotu  $\text{NO}$  na katalizatorze. Proces realizowany jest w wersji bezciśnieniowej lub przy ciśnieniu podwyższonym najczęściej do około  $10^3$  kPa. Do utleniania stosuje się mieszaniny amoniaku z powietrzem, powietrzem wzbogaconym w tlen lub tlenem. Skład mieszaniny mieści się zazwyczaj w granicach 1,25–2,25 mola  $\text{O}_2$  na 1 mol  $\text{NH}_3$ . Na odpowiednio dobranym kontakcie-katalizatorze o właściwościach selektywnych; najczęściej jest to platyna z dodatkiem rodu w postaci siatek, przy temperaturze rzędu 1000–1200 K i odpowiednim czasie zetknięcia reagentów z katalizatorem przebiega reakcja tworzenia  $\text{NO}$ . W skali przemysłowej proces prowadzony jest w sposób autotermiczny bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Mieszanina opuszczająca kontakt jest schładzana i poddawana dalszej obróbce — procesowi absorpcji z otrzymywaniem kwasu azotowego lub procesowi skraplania otrzymanych tlenków z kolejnym ich przerobem na stężony kwas azotowy.

Zasadniczą niedogodnością katalitycznego utleniania amoniaku do  $\text{NO}$  jest mała trwałość katalizatora oraz duża jego wrażliwość na zanieczyszczenia mieszaniny amoniak-utleniacz. Powoduje to konieczność częstej wymiany katalizatora. Straty katalizatora rosną w miarę zwiększania temperatury i ciśnienia procesu. Są one rzędu 0,25–0,5 g Pt na tonę azotu w utlenionym amoniaku. Po stracie 1/3 części swego ciężaru siatka platynowa musi ulegać wymianie. Duże wymagania stawiane są mieszaninie surowców. Muszą one być pozbawione praktycznie wszelkich zanieczyszczeń a zwłaszcza takich jak pył, rdza, olej,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ponadto istnieją ograniczenia co do składu mieszaniny stosowanej w procesie z uwagi na wybuchowość mieszanin amoniak-powietrze (tlen) co z kolei ogranicza stężenie tlenków azotu w mieszaninie poreakcyjnej.

Znany jest fakt, że przy spalaniu mieszanin amoniak-tlen tworzą się tlenki azotu, np. przy spalaniu wybuchowym otrzymuje się do 15% przemiany amoniaku w tlenki. Podstawowymi ograniczeniami dla wykorzystania tego faktu są trudności ze stabilizacją płomienia i kontrolowaniem przebiegu reakcji w pożądanym kierunku, tj. do tworzenia tlenków azotu a nie azotu. Sposób według wynalazku eliminuje wady metod katalitycznego utleniania amoniaku.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzaniu do płomienia lub spalin otrzymanych ze spalania pomocniczego paliwa z pomocniczym utleniaczem amoniaku z utleniaczem w postaci mieszaniny lub rozdzielnie i wytworzenie strefy reakcji o temperaturze powyżej 1300 K. Korzystne jest następne schłodzenie otrzymanej mieszaniny zawierającej tlenki azotu.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się inicjowanie przemiany chemicznej płomieniem lub spalinami dla zapoczątkowania, stabilizacji i przyspieszenia oraz kontrolowania reakcji w kierunku tworzenia tlenku azotu.

Aby nie dopuścić do zajścia reakcji wtórnych i ubocznych prowadzących m.in. do wytworzenia  $N_2O$  i  $N_2$  korzystnie jest schłodzić mieszaninę reagującą w momencie osiągnięcia maksymalnej zawartości tlenku azotu. Ochłodzona mieszanina zawiera tlenek azotu lub/i dwutlenek azotu, trójtlenek azotu oraz czterotlenek azotu w proporcjach zależnych od temperatury końcowej i składu mieszaniny poddawanej schładzaniu.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymywać stężone tlenki azotu co jest jego zaletą z uwagi na dalszy przerób NO na kwas azotowy.

**Przykład I.** Do cylindrycznego reaktora stalowego o objętości całkowitej  $13,2 \cdot 10^{-7} m^3$  doprowadza się w sposób ciągły wodór techniczny w ilości  $0,09 m^3 H_2/h$  (4 mole  $H_2/h$ ) i tlen techniczny w ilości  $0,045 m^3 O_2/h$  (2 mole  $O_2/h$ ), które po zapaleniu wytwarzają płomień typu dyfuzyjnego. Na wysokość 1/4 reaktora, w strumień wytworzonych spalin wprowadza się jednorodną mieszaninę złożoną z  $0,85 m^3 O_2/h$  (38 moli  $O_2/h$ ) i  $1 m^3 NH_3/h$  (44,6 mola  $NH_3/h$ ). Po czasie reakcji mieszaniny amoniakalno-tlenowej rzędu  $10^{-4}s$ , przy ciśnieniu  $1,1 \cdot 10^2 kPa$ , produkty schładza się przeponowo wodą do temperatury około 290 K. Uzyskuje się  $0,58 m^3/h$  (25,9 mola/h) produktów gazowych o składzie: 8,0% obj.  $NO_2$ ; 9,5% obj.  $O_2$  i 82,5% obj.  $N_2$ .

**Przykład II.** Do czaszy zamykającej cylindryczny reaktor stalowy o objętości całkowitej  $6,8 \cdot 10^{-4} m^3$  doprowadza się w sposób ciągły stechiometryczną mieszaninę wódór-tlen w ilości  $0,024 m^3/h$  (0,07 mola/h). Mieszanina ta zapalona na wylocie przewodu doprowadzającego umieszczonego w osi reaktora wytwarza stacjonarny płomień kinetyczny. Na obwodzie reaktora, w połowie jego wysokości, doprowadza się w sposób ciągły mieszaninę amoniakalno-powietrzną o strumieniu objętości  $1 m^3 NH_3/h$  (44,6 mola  $NH_3/h$ ) i  $5,95 m^3$  powietrza/h (265,5 mola powietrza/h). Przepływające gazy ulegają następnie zmieszaniu z powietrzem wprowadzanym na wysokości 1/4 reaktora, w ilości  $5,5 m^3$  powietrza/h (245,5 mola powietrza/h). Po całkowitym czasie reakcji rzędu  $10^{-3}s$  przy ciśnieniu  $1,1 \cdot 10^2 kPa$  produkty są schładzane przeponowo wodą do temperatury około 290 K. Otrzymuje się  $11,11 m^3/h$  (495,5 mola/h) mieszaniny o składzie: 1,0% obj.  $NO_2$ ; 13,5% obj.  $O_2$  i 85,5% obj.  $N_2$ .

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenków azotu z amoniaku polegający na utlenianiu amoniaku powietrzem, tlenem lub mieszaniną powietrza z tlenem, **znamienny tym**, że mieszaninę amoniaku z utleniaczem wprowadza się do płomienia lub spalin otrzymanych ze spalania pomocniczego paliwa z pomocniczym utleniaczem, przy czym amoniak i utleniacz wprowadza się w proporcji od 0,5 do 2,5 mola tlenu na 1 mol amoniaku, natomiast pomocnicze paliwo i pomocniczy utleniacz w proporcji od 0,001 do 0,25 mola na 1 mol wprowadzonego amoniaku.

2. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że korzystne jest doprowadzenie dodatkowo do strefy reakcji pary wodnej lub wodoru lub ich mieszaniny w ilości do 0,5 mola na 1 mol mieszaniny poddawanej utlenieniu.

3. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że ciśnienie reakcji wynosi od  $10^2 kPa$  do  $10^4 kPa$ .