



PATENTNI SPIS BR. 4642.

Ing. Frans Georg Liljenroth, Stockholm.

Postupak i uređaj za oksidaciju amonijaka pomoću kisika ili smjese plinova, obilne kisikom.

Prijava od 26. januara 1926.

Važi od 1. decembra 1926.

Pravo prvenstva od 30. januara 1925. (Švedska).

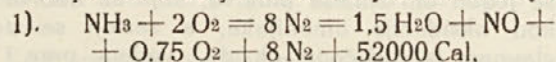
Kod oksidacije amonijaka u dušičnu kiselinu uzima se je dosele obično atmosferski zrak kao sredstvo oksidacije. Kod ovoga je postupka nedostatak, da se kod oksidacije najprije stvarani dušični oksid po dušiku zraka vrlo razredjuje, pa se stoga moraju upotrebljavati veliki i skupoceni apsorpcioni sistemi, da se dušični oksid dobije kao dušična kiselina. Dobivena dušična kiselina takodjer je razmjerno slaba.

Predlagalo se je i to, da se mjesto atmosferskoga zraka uzme zrak s dodatkom kisika ili možda čisti kisik. Ovaj predlog odgovara naročito u slučaju, kada se za proizvodnju amonijaka uzima vodik, koji se je dobio elektrolizom vode, pri čem je bez osobitih većih troškova na raspolaganje velika količina inače manje ili više bezvrijednog kisika. Tim se izbjegava jakom proredjivanju tvorenog dušičnog oksida, u drugu ali ruku nastaje veliki nedostatak, da kod oksidacije amonijaka u dušičnom oksidu i vodi proizvodjena reakciona toplina prouzrokuje mnogo jači porast temperature, nego kada se uzima atmosferski zrak. To se temelji na tom, da je kod reakcije nazočna količina plina znatno manje, kada se uzima upravo samo ona količina kisika, koja je baš potrebna za oksidaciju, nego kada je ta količina kisika praćena sa jedno četiri puta tolikom količinom dušika, kako se zbiva, kada se upotrebljuje atmosferski zrak. Usljed više temperature kod uporabe čistog ili približno čistog kisika za oksidaciju rasti brzina reakcije tako jako, da

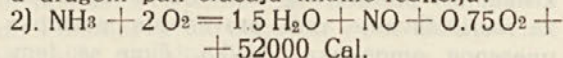
se reakcija zbiva poput eksplozije, pa usled toga metoda u praksi ne odgovara.

Gornji se izvodi dadu lahko razumjeti, kada se sravne prilike reakcije kod uporabe atmosferskog zraka s jedne i čistog kisika s druge strane za oksidaciju amonijaka.

U prvom slučaju imamo slijedeću reakciju:



u drugom pak slučaju imamo reakciju:



U prvom je slučaju množina nastalih molekula plina 11.25. Buduću da je molekularna toplina jedno 7.5, nastaje, ako sa uzme 10% gubitka topline, porast temperature

$$t_1 = \frac{52000 \times 0,9}{11,25 \times 7,5} = 560^\circ\text{C.}$$

Kada temperatura pridolazeće mješavine plinova iznosi 20°C, iznositi će temperatura upotrebjene mase katalizatora, koja se kako je poznato, sastoji iz mreže od platine platinazbesta, željeznog oksida i t. d., jedno 580°C. Ova je temperatura dosta niska, da spriječi eksplozivni učinak reakcije.

Kada se ali uzme za oksidaciju čisti kisik, onda je količina nastalih molekula plina samo 3.25, pa je stoga porast temperature u ovom slučaju uz inače iste pretpostave:

$$t_2 = \frac{52000 \times 0,9}{3,25 \times 7,5} = 1930^\circ\text{C.}$$

pa je prema tomu temperatura katalizatora jedno 1950°C. Kod ove bi se visoke tempe-

rature katalizatora reakcija odvijala silnom brzinom, t. j. poput eksplozije, katalizator bi se uništio, a nastali dušični oksid raspadao bi se u velikoj mjeri u slobodni dušik i slobodni kisik. Istina da bi se dalo rečenim nedostacima izbjeći uporabom velikog suviška kisika, ali se u tom slučaju ne bi postizavale nikakove prednosti u pogledu veličine apsorpcionog sistema ili jakosti proizvodjane dušične kiseline.

U patentu broj 4641 već se je opisalo, kako se rečeni nedostaci kod uporabe čistoga kisika kao sredstvo oksidacije mogu ukloniti tim, da se oksidacija provadja postepeno uz uporabu medjutomnog hladjenja. Odnosni postupak omogućuje, da se uporabom čistoga kisika odn. plinova, obilnih kisikom skopčane prednosti dobivaju bez drugih neprilika osim, što za izvedbu postupka potrebna aparatura biva razmjerno velika i skupa, jer iziskuje veći broj peći za oksidaciju amonijaka s pripadnim hladnicama.

Svrha je pronalaska, da se omogući oksidacija amonijaka u jednostavnoj aparaturi uz uporabu čistoga kisika ili kisikom obilnih plinova kao sredstva oksidacije, a da ne nastane štetno visoka temperatura reakcije i bez da se rezultirajući plin razrijedi većim količinama inertnih plinova, koji otežavaju izkondenziranje dušične kiseline ili sprečavaju dobivanje jake kiseline.

Pronalazak sastoji se u bitnosti u tom, da se jedan dio smjese plinova, koja se dobiva kod oksidacije amonijaka, a sastoji se u glavnom iz dušičnog oksida, vodene pare i kisika, iza primjerenog ohladjenja upotrijebi za razrijedjivanje radi provedenja postupka unesenog amonijaka i kisika, čime se temperatura reakcije snizuje na primjerenu mjeru.

Najjednostavnije se postupak pomoću jedne jedine reakcije peći provadja tako, da se od plina, koji izlazi iz peći, samo jedan dio odvodi u apsorpcioni sistem radi dobivanja dušične kiseline, dok se ostatak iza primjerenog ohladjenja i s novim dodatkom amonijaka i kisika u za reakciju teoretski ispravnom omjeru opet uvodi u reakcionu peć u neprekinutom optoku. Ako se upotrebljuje više peći za oksidaciju amonijaka, mogu se ove već prema prilikama spojiti paralelno u optičajni sistem ili smjestiti u grupama. Prva se grupa onda puni s amonijakom i kisikom koji su razredjeni s ohladnjelim plinovima iz iste ili slijedeće grupe peći, dok se amonijak i kisik kod slijedećih grupa mogu razredjivati s ohladnjelim reakcionim plinovima iz predjašnjih grupa.

Smjesa reagirajućih plinova, koji se upotrebljuju u omjerima, teoretski ispravnim za oksidaciju amonijaka u dušični oksid i vodi odn. dušičnu kiselinu, prema tomu se razredjuje s razmjerno hladnim plinovima istoga

sastava, kao što su oni, koji se dobivaju reakcijom. Iz procesa izvadjeni pretičak plinova daje stoga neposredno ili iza primjerenog dodatka kisika kod ohladjenja dušičnu kiselinu, koja se usled pomanjkanja većih količina inertnih plinova u razmjerno malenom kondenzacionom sistemu može iskondenzirati i pri tom neposredno u koncentriranoj formi dobivati.

Podjedno se razrijedjivanjem reakcionih plinova omogućuje, da se temperatura reakcije ograniči na mjeru, kod koje su gubitci usljed rastvaranja dušičnog oksida u glavnom isključeni, a i opstanek katalizatora se usljed prejake reakcije ne izvrgava pogibelji. Regulacija reakcione temperature zbiva se se regulacijom optičuće količine plinova, a do potrebe i regulacijom rashladjenja ove količine plinova.

Na nacrtu prikazane su na fig. 1 i 2 shematično dvije forme izvedbe aparata za provedbu postupka.

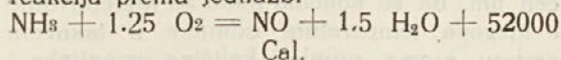
Na fig. 1 prikazuje A peć za oksidaciju amonijaka u kojoj god poznatoj konstrukciji, B hladnik na pr. u obliku parnoga kotla i C ventilator ili drugu spravu za opticanje. Rečeni su aparati pomoću cijevnih vodova a, b, c spojeni u optični sistem.

Sa cijevi b spojene su dovodne cijevi d i f za kisik odn. amonijak. Za odvodnju pretička plina iz optičnog sistema u hladnik D iz materijala, otpornog protiv kiselina, predviđen je cijevni ogranak g. Hladnik D spojen je pomoću cijevnog voda h s apsorpcionim tornjem F za dobivanje ostale dušične kiseline, koja se još nije kondenzirala u hladniku D.

Apsorpcioni toranj F shodno je poznatim načinom ispunjen protiv kiselina otpornim materijalom, pa se prostrujava vodom ili dušičnom kiselinom. Dovod amonijaka i kisika u optični sistem biva shodno na raznim točkama, kako se razabire iz nacрта, i to radi sprječenja, da nastane eksplozivna mješavina kisika i amonijaka. Između dovodnih cijevi d i f može do potrebe biti smještena klijetka za miješanje, da se kod d privedeni plin pomiješa u optičuću mješavtnu plinova prije, nego se privede druga plinska komponenta. Ventilator C shodno je smješten iza dovodnih cijevi d, f., ali ispred oksidacione peći, tako da obavi dobro pomiješanje plinova prije, nego što udju u peć, usled čega je suvišno postavljanje posebne klijetke za miješanje.

Kroz cjevni vod a, hladnik B i cijevni vod b cirkulira prema tomu neprekidno plin istog sastava kao onaj, koji se odvodi u apsorpcioni sistem, a koji se stvara reakcijom između kroz cijevne vodove d i f friško privedene količine kisika i amonijaka. Ako se uzme, da se u jedinici vremena privadja jedan volumen amonijaka kroz cijevni vod f i 1,25

volumena kisika kroz cijevni vod d , zbiva se reakcija prema jednažbi



Kada se kroz optočni sistem ne bi vodilo plina natrag u peć, dala bi potpuno provedena reakcija teoretski porast temperature

$$t = \frac{52000 \times 0.9}{2.5 \times 7.5}$$

t. j. jedno 25000° C . Kod ove bi se temperature reakcija odvijala eksplozijom, materijal katalizatora bi se razorio i veliki dio dušičnoga oksida raspao bi se u slobodni dušik i slobodni kisik. Ovaj žestoki tečaj reakcije sprječava se prema pronalasku tim, da se skupa reagirajuće količine plinova prije nego što se upuste u reakcionu peć razrijede u dovoljnoj mjeri s plinom, koji kruži u optočnom sistemu i koji je u hladniku B rashladjen.

Ako se smjesa plinova $\text{NH}_3 + 1.25 \text{ O}_2$ razrijedi na pr. s trostrukim volumenom cirkulirajućega plina, to će porast temperature u oksidacionoj peći iznositi samo četvrtinu od proračunane t. j. jedno 625° C . U hladniku B se cijela smjesa plinova $4 \text{ NO} + 6 \text{ H}_2\text{O}$ rashladi na pr. na 350° C . Onda se jedna četvrtina od smjese plinova odvodi kroz vod g u apsorpcioni sistem, dok preostali dio nastavlja cirkulaciju kroz cijev b i pri tom dobiva novi dodatak od jednog volumena NH_3 i 1.25 volumena O_2 .

Ako ti dodani plinovi imaju temperaturu od 20° C , onda temperatura smjese plinova pada, tako da dolazi u peć A s temperaturom od jedno 275° C . Temperatura katalizatora odn. plinova, koji izaze iz peći A biti će prema tomu $625 + 275 = 900^\circ \text{ C}$, koja je temperatura dosta niska, da se reakcija ne odvija poput eksplozije.

Hoće li se upotrebiti još niža temperatura, onda treba samo količinu cirkulirajućih plinova u razmjeru prema friško dodanim količinama amonijaka i kisika, povećati. To se daje najlakše postići povećanjem brzine ventilatora. Regulacijom brzine ove, daje se temperatura u katalizatoru podržavati na svakoj željenoj visini. Cirkulirajuća količina plinova i hladjenje shodno se odmjere tako da temperatura reakcije iznosi najviše 1000° C , jer gubitci usljed rastvaranja dušičnog oksida kod temperatura iznad 1000° C brzo raste.

U gornjem se primjeru uzelo, da se je dalo baš samo toliko kisika, koliko je potrebno za oksidaciju amonijaka u dušični oksid i vodu. U takvom se slučaju mora plinu, izašlom iz apsorcionog sistema, dodati dodatak kisika, da uzmogne tvoriti dušičnu kiselinu. Taj se dodatak shodno dovadja kroz cijevni vod i prije ulaska plina u hladnik D. Pronalazak ali na-

ravno obuhvaća i slučaj, da se sistemu za oksidaciju amonijaka dodaje više kisika, nego što se je gore uzelo, na pr. cijela količina kisika, potrebna za prevodjenje amonijaka u dušičnu kiselinu.

Da se toplina iz apsorpcionog sistema ispuštenog plina još bolje iskoristi, može se u cijevni vod g ispred hladnika D umetnuti naročiti hladnik u obliku parnoga kotla, čime se omogućuje, da izmjere hladnika D budu manje. Kada se hladnik D izgradi za osobito jako hladjenje, može se dušična kiselina u ovom hladniku potpuno izkondenzirati, tako, da se apsorpcioni toranj F može eventualno ispuštiti. Nije potrebno, da se plin iz apsorcionog sistema od jedne točke odvadja u hladnik B, već odvođenje može da se zbude i kroz cijevni ogranak iz cijevi a , u kojem se slučaju obe struje plina u po jednom parnom kotlu ili drugom hladniku ohladne na u svakom slučaju najprikladniju temperaturu.

Fig. 2 prikazuje formu izvedbe većeg uređaja sa više peći za oksidaciju amonijaka A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 . U tom se slučaju peći namještaja shodno paralelno u optočnom sistemu, koji sadrži za sve peći zajednički ventilator C i odgovarajući broj hladnika B_1, B_2 u obliku parnih kotlova. Za količinu plina odvajaju iza apsorcionog sistema D, šmješten je posebni hladnik B_3 ispred hladnika D. Sva potrebna količina kisika dovadja se kod d , amonijak kod f . Učinak je u glavnom isti kao što je gore uputom na fig. 1 opisano.

Kod opisanih se je primjera uzelo, da se plin podržava u cirkulaciji pomoću ventilatora. Pronalazak ali uključuje i one slučajeve, kod kojih se plin drugim načinom, na pr. upuhavanjem kisika ili amonijaka ili obojih po injektorima stavlja u cirkulaciju.

Nije potrebno da se amonijak unese u obliku plina, već se može unesati i u obliku dehidriranog tekućeg amonijaka, koji se uštrcava u cirkulirajuću vrući plin, pri čem se odmah raspline. Amonijak može se do potrebe unesati i u obliku vodene rastopine, u kojem se slučaju daje amonijak pomoću cirkulirajućih plinova poznatim postupkom istjerati, na pr. tako, da se plinovi vode kroz vodenu rastopinu ili u protivnoj struji k rastopini amonijaka kroz toranj.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za oksidaciju amonijaka pomoću kisika ili smjese plinova, obilne kisikom kao sredstvo oksidacije, naznačen tim, da se jedan dio kod oksidacije amonijaka dobivene, a u glavnom iz dušičnog oksida, vodene pare i kisike sastojeće smjese plinova, upotrijebi za razredjivanje u svrhu provedbe reakcije unešenog amonijaka i kisika.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se samo jedan dio iz peći za oksidaciju amonijaka odn. većeg broja paralelno smještenih peći izlazeće smješe plinova odvaja i kondenzira u dišućnu kiselinu, dok se ostatak iza shodnog ohladjenja i miješanja s amonijakom i kisikom opet odvodi natrag u oksidacionu peć ili oksidacione peći.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen tim, da se kod uređjaja s uporedo smještenim oksidacionim pećima iz jedne peći otpuštena smjesa plinova iza shodnog hladjenja upotrijebi za razredjivanje amonijaka i kisika, koji se radi izvedbe reakcije dovode u slijedeću peć.

4. Postupak prema zahtjevu 1—3, naznačen tim, da se kisik i amonijak jedan za drugim miješaju u smjesu plina, upotrebijenu za razredjivanje.

5. Postupak prema zahtjevu 1—4, naznačen tim, da se količina plina za razredjivanje i njegova temperatura odmjere u takovom omjeru prema primjesi količine amonijaka i kisika da temperatura reakcije iznosi najviše jedno 1000°C.

6. Uredjaj za izvedbu postupka prema zahtjevu 1—4, naznačen time, što ima sistem cirkulacije plinova, u kojem je sadržana jedna ili više peći za oksidaciju amonijaka, jedan ili više hladnika na pr. parnih kotlova, spravu, pomoću koje se u sistemu zatvoreni plin meće u cirkulaciju i nadalje uređjuje za dovod amonijaka i kisika u sistem, dok jedan organak vodi iz sistema u aparat za kondenzaciju, u koji se može odvodjati pretičak plina da se tamo kondenzira.

Fig. 1.

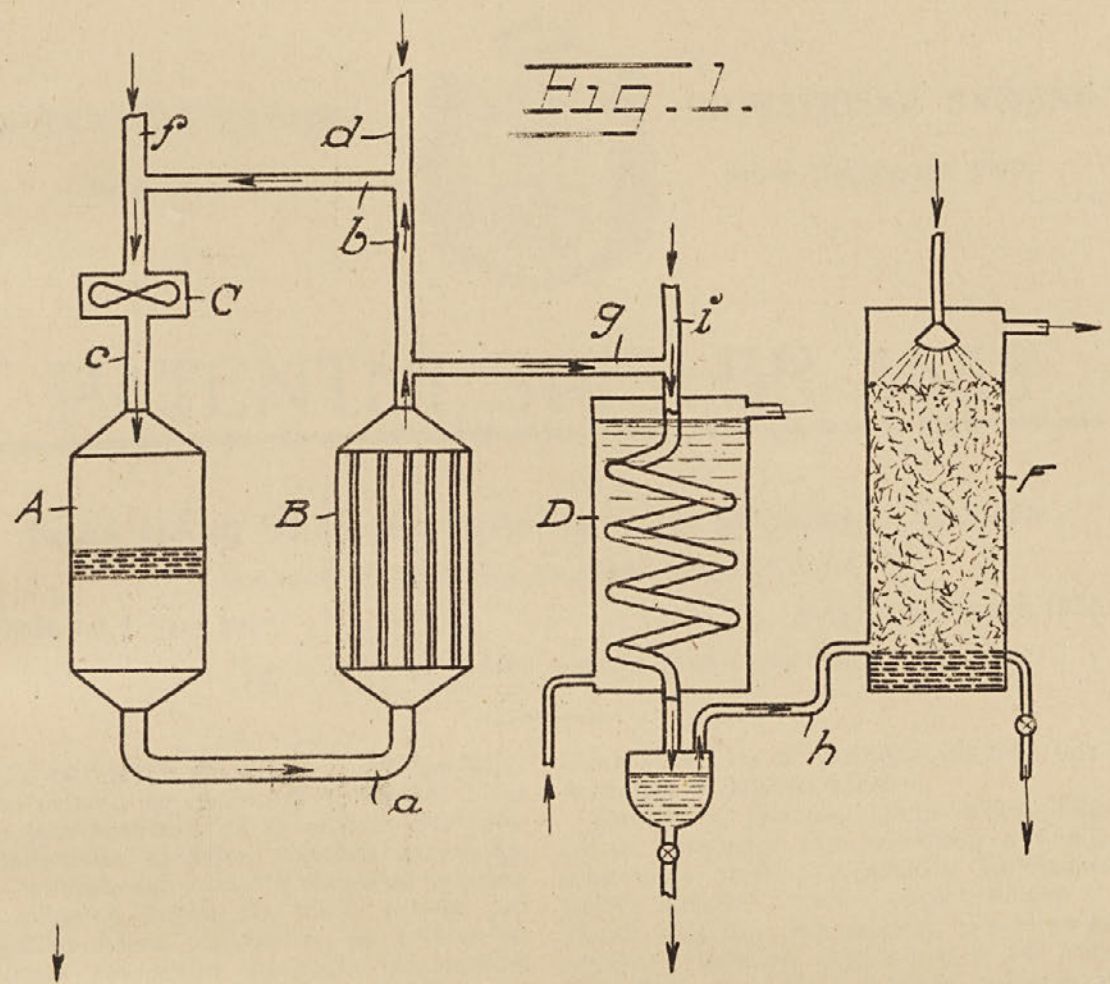


Fig. 2.

