

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 75 (1)

Izdan 1 marta 1934

PATENTNI SPIS BR. 10721

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft,
Basel, Švajcarska.

Spravljanje koncentrisane azotne kiseline.

Prijava od 29 maja 1933.

Važi od 1 septembra 1933.

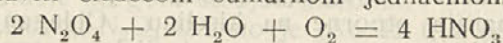
Pravo prvenstva od 4 juna 1932 (Nemačka).

Poznato je spravljanje koncentrisane, odn. jako koncentrisane azotne kiseline od razredene azotne kiseline, azotnih oksida i kiseonika pod pritiskom i pri povišenoj temperaturi. Takođe je poznato, da se pri tome može postići ubrzavanje trajanja reakcije, ako se vodi računa o finoj raspodeli između tečne i gasne faze. Za izvođenje takvih reakcija predlagani su stoga na pr. uređaji u vidu kolona, snabdeveni sa sitastim dnom ili punjeni sa Rašigovim prstenjem ili sličnim, u kojima na gore struajući kiseonik u protivpravcu prostrujava na dole padajuću uvek koncentrisaniju kiselinu.

Ustanovljeno je, da se pri besprekidnom sprovođenju tog postupka u aparatima u vidu kolona postižu naročito povoljni rezultati, ako se pobrine, pomoću odgovarajućeg regulisanja odnosa temperature u gornjem i donjem delu kolone, za ubrzanu frakcionisanu destilaciju dole žuboreće kiseline, koja se stalno koncentrisava. To se može postignuti na pr. na taj način, što se u donji deo kolone, na pr. pomoću parnog plašta, koji je smešten u tamo nakupljenu tečnost, dovodi toplota, i što se u gornjem delu kolone, na pr. pomoću deflegmatora, kondenzuju pare. Pogodno regulisanje temperature u pomenutom smislu može se postignuti na pr. i pomoću odgovarajućih uređaja za izmenu toplote, na pr. na taj način, što će se kiseonik, koji se dovodi u kolonu predgrevati sopstvenom

toplotom azotne kiseline, koja ističe iz kolone.

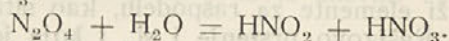
Pronalazak koncentrisane azotne kiseline na gore pomenuti način može se predstaviti sledećom sumarnom jednačinom:



Ali fizička i hemiska zbivanja, koja se odigravaju u okviru takvog procesa, veoma su mnogostrana i komplikovana, tako da se proces u stvari ne razvija prema ovoj jednostavnoj jednačini, u toliko pre što molekularni kiseonik nije u stanju ni pod pritiskom N_2O_4 da oksidiše u N_2O_5 , i što se azotasta kiselina pod uslovima, koji dolaze u pitanje ne oksidiše direktno u HNO_3 .

Tok raznih procesa može se od prilike pomoću sledećih međureakcija bolje karakterisati:

Prvo reagira N_2O_4 prvenstveno u tečnoj fazi sa vodom odn. sa razredenom azotnom kiselinom, stvarajući HNO_2 i HNO_3 :



Prednja se raspada pod vladajućim uslovima reakcije uglavnom na N_2O_3 i H_2O . Tada biva N_2O_3 od molekularnog kiseonika O_2 oksidisan u N_2O_4 . Prema jakoj azotnoj kiselini je N_2O_4 indiferentan, dok N_2O_3 i HNO_2 bivaju brzo oksidisani od jake azotne kiseline, pri čemu se azotna kiselina reducira na N_2O_4 . To je glavni razlog o kome se mora naročito voditi računa prilikom spravljanja jako koncentrisane azotne kiseline, da se kako HNO_2

tako i N_2O_3 stalno, što je moguće potpunije, odstranjuju iz tečne faze, jer se inače ravnoteža pomera uvek prema strani razređene azotne kiseline.

Tom komplikovanom mehanizmu reakcija, raznim koncentracionim stepenima odgovarajućim uslovima ravnoteže, koji ovde dolaze u obzir, kao i difuzionim procesima, koja su od jakog uticaja na brzinu reakcije, posvećena je u ovom postupku pažnja s obzirom na sledeće faktore: povišen radni pritisak, povećanu temperaturu, potpuno mešanje tečnih i gasnih faza i ubranu parcijalnu frakcioniranu destilaciju u aparatu.

Prema postupku u smislu ovog pronalaska može se pomoću regulisanja odnosa temperatura u gornjem i donjem delu kolone i na taj način omogućenog forsiranja frakcionirane destilacije uticati na razne faze reakcije u pojedinim delovima kolone tako, da se pod uslovima pritiska i početne koncentracije komponenata dobije uvek u najkraćem vremenu najviša koncentracija gotove kiseline, koja odgovara ravnoteži. Dalje je na taj način osiguran miran tok reakcije, što ima za posledicu, da je materijal aparature izložen ujednačenom uticaju pritiska i temperature. To opet ima preimućstvo, da se sprečava struganje i nadimanje obloge aparata otporne na kiselinu. Oblaganje pritiskog prostora sa materijalom otpornim na koroziju, kao na pr. ferosilicijumom, tantalom i sl., ne nailazi ni na kakve smetnje, što kod do sad poznatih načina rada nije slučaj.

Kao što je poznato, ova reakcija podleži jako uticaju temperature i pritiska i to su za jače koncentrisanu kiselinu potrebne odgovarajuće više temperature i veći pritisci. Pošto se reakcija razvija egzotermno, dobavlja potrebnu toplotu sam oksidacioni proces. U slučaju potrebe, može se temperatura reakcije regulisati pomoću napred pomenutog uređaja za izmenu toplote.

Za sprovođenje postupka može se na pr. upotrebiti destilaciona kolona, koja sadrži elemente za raspodelu, kao sitasta dna, Rašigovo prstenje i sl., i koja je u donjem krajnjem delu snabdevena napravom za tečnost, koja se da ložiti, a na njenom gornjem delu deflegmatorom, pri čemu se voda, odnosno razređena kiselina uvodi u gornji deo, a kiseonik u donji deo kolone. Azotni oksidi mogu se pri tome uvoditi u gornji deo, ili naročito kada se pravi najkoncentrisanija kiselina u donji deo kolone.

Azotni oksidi se probitačno upotrebljuju u suvišku na pr. tako, da krajnja kise-

lina sadrži otprilike 5–20% N_2O_4 . Krajnja kiselina može se zatim prema uobičajenim metodama beliti. Pri tome je probitačno, da se beljenje vrši u jednoj destilacionoj koloni, koja je direktno priključena na reakcionu kolonu.

Dimenzioniranjem naprave za tečnost, koja je smeštena u donjem delu kolone, može se vreme bavljenja reakcione tečnosti u pritisnoj aparaturi, odgovarajući vladajućim potrebama, produžiti i regulisati. Takva naprava može se zameniti i dovoljnim bojem pogodnih danaca kolone, odnosno u manje naprave razdeliti.

Kiseonik potreban za proces, može se uvoditi utiskivanjem u donjem delu kolone ili iznad ogledala (površine) tečnosti, ili što je naročito probitačno, u samu tečnost odnosno kroz pomenutu napravu za tečnost, na pr. upotrebom sitastih ploča sa finim porama.

Ravnomerno dovodenje N_2O_4 i vode, odnosno razređene azotne kiseline, koje mora da osigurava održavanje konstantnog odnosa komponenata reakcije, vrši se celishodno pomoću pumpe sa zupčanim točkom. Ali to se može postignuti i drugim sretstvima kao na pr. klipnom pumpom ili rotirajućom pumpom.

Da bi se izbeglo suvišno smanjivanje parcijalnog pritiska kiseonika usled onečišćenja azotom, agronom i td. ispuštaju se iz gornjeg dela kolone otpadni gasovi na pr. otprilike 10–20% od komprimovanih gasova.

Od važnosti je za uspešno sprovođenje postupka, što je moguće ravnomernije dovodenje komponenata reakcije i odgovarajuće dovodenje gotove kiseline. Neprekidan odtok kiseline najprobitačnije se postiže pomoću jednog ili više dovoljno velikih elemenata sa plovcima. Za slučaj eventualnog kvara plovaka, probitačno je predvideti električne sigurnosne uređaje, odn. kontakte, koji rade na taj način, što pri preteranom porastu nivoa tečnosti u aparaturi za reakciju, automatski prekidaču dovodenje gasa i tečnosti.

Kod postupaka sa niskim pritiskom, koji dolaze u obzir za manje koncentrisane kiseline, može se vršiti odvođenje kiseline i pomoću jedne brane sa tečnošću. Za besprekidno odvođenje otpadnih gasova, treba predvideti kao i kod uređaja za visoki pritisak organa za regulisanje. Otpadni gasovi mogu se isto tako odvoditi kroz jednu takvu branu sa tečnošću, što je naročito probitačno kod postupka sa niskim pritiskom.

Delovi aparature izloženi dejstvu kiseline, treba probitačno, odgovarajući kon-

centraciji kiseline i njenom sastavu, načiniti od ferosilicijuma, tantala, kvarca, aluminijuma ili sličnog materijala otpornog na koroziju, ili takvim materijalom obložiti.

U priloženim slikama prikazana su šematički primerima izvođenja dva pogodna uređaja za sprovođenje ovog postupka. a je kolona za frakcionisanje sa sitastim dancima b; c je deflegmator sa plaštom za hladnu vodu d; f je sigurnosni ventil, e je uređaj za ispuštanje otpadnih gasova, g je dovod za vodu odn. razređenu azotnu kiselinu sa zupčanom pumpom h i ventilom za prigušivanje i; k odn. k_1 je dovod za azotne okside, l je naprava za tečnost sa parnim plaštom m; n odn. n_1 je dovod za kiseonik, p i p_1 su dovod i odvod pare, o je sitasta ploča, p je element sa plovkom za besprekidno odvođenje azotne kiseline sa električnim sigurnosnim uređajem r; s je brana sa tečnošću za besprekidno odvođenje koncentrisane azotne kiseline i otpadnih gasova sa ventilom za regulisanje t.

Rezultati postignuti prema ovom postupku su sledeći:

| | I | II | III |
|---|---------|-------|---------|
| Ukupni pritisak at. nadprit. | 0,8—1,2 | 3,2 | 50 |
| Prosečna temper. C° | 25—35 | 30—40 | oko 100 |
| Vreme proticanja kroz kolonu u sek. oko | 60 | 40—50 | 60 |
| Konc. gotove kiseline % | 70—80 | 84—85 | 97 |
| Otpadni gas % | 10—20 | 10—20 | 10—20 |
| Visina kolone m | 5 | 5 | 6 |
| Prečnik kolone mm oko | 250 | 250 | 300 |
| Produktivna moć t/dan oko | 15 | 15 | 15 |

Primeri:

1. Za besprekidno spravljanje 70—80% azotne kiseline upotrebljena je kolona 5 m visoka, prečnika od oko 250 mm, koja je bila punjena Rašigovim prstenjem od štajnguta. Na njenom donjem kraju nalazila se naprava za tečnost, koja je imala otprilike 60 litara zapremine i koja je bila u vezi sa jednom branom za besprekidno odvođenje kiseline. U napravi za tečnost bila je smeštena jedna sitasta ploča, kroz koju je utiskivan u tečnost kiseonik pod pritiskom u finoj raspodeli. Na gornjem kraju kolone nalazio se jedan deflegmator hladen vodom. Otpadni gas otpuštan je neprekidno kroz jednu branu sa tečnošću. Naprava za tečnost bila je obložena jednim parnim plaštom. Regulisanjem količine pare i vode za hlađenje u deflegmatoru, udešeni su odnosi temperature u koloni tako, da je u istoj stvoreno dejstvo destilacije i rektifikacije potrebno za maksimalnu moć produkcije. U tečnosti je pomoću zagrevanja održavana

temperatura od 30—35° C. Razređena azotna kiselina i azotni oksidi uvedeni su u kolonu na 2/3 od njene visine. Radni pritisak, koji je vladao u koloni iznosio je oko 0,8—1,2 at., a prosečna temperatura oko 25—35° C. Azotna kiselina i N_2O_4 uticali su njihovim sopstvenim hidrostatičkim pritiskom u kolonu za reakciju. Količina za dan uvedene azotne kiseline iznosila je oko 8,3 t 50%-ne azotne kiseline, a količina azotnih oksida oko 9,5 t. Količina za dan stvorene azotne kiseline iznosila je oko 15 t proračunato na beljenu 78—80%-nu kiselinu. Sirova kiselina, koja je sadržavala 15—20% teoksida beljena je u direktnom priključku na postupak, pri čemu su odestilirani azotni oksidi opet upotrebljavani. Količina utisnutog kiseonika iznosila je dnevno oko 1000 m³ 96%nog O_2 . Azotni oksidi, koji su se nalazili u otpadnim gasovima ponova su iskorišćavani.

2. Za spravljanje jedne od oko 97%-ne azotne kiseline upotrebljen je uređaj građen za pogonski pritisak od 50 at.

Kolona za reakciju imala je prečnik 300 mm a visinu 6 m i bila je snabdevena jednim deflegmatorom i napravom za tečnost. Imala je 20 sitastih danaca preko kojih je tekla reakciona tečnost, dok je od dole na gore strujao kiseonik.

Dovod N_2O_4 iznosio je oko 12 t, a dovod razređene t. j. 50%ne azotne kiseline oko 5,6 t dnevno. Obe tečnosti utiskivane su besprekidno u ujednačenoj struji, pomoću jedne zupčane pumpe, u uređaj za reakciju. Za oksidaciju potrebni kiseonik iznosio je 60 m³ na sat.

Toplotni odnosi bili su tako regulisani, da se dešavala u koloniji povišena parcijalna frakcionirana destilacija; u tu svrhu bio je donji deo kolone sa parom nešto zagrevan, dok su pomoću gore postavljene delegmatora, proizvedene pare bivale opet kondenzovane.

Kiselina dobivena u besprekidnom pogonu i zatim priključno beljena imala je krajnju koncentraciju od oko 97% HNO_3 . Moć produkcije iznosila je dnevno 14 do 16 t.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za besprekidno spravljanje koncentrisane azotne kiseline od vođe, odn. razređene azotne kiseline, azotnih oksida i kiseonika, pod pritiskom i pri povišenoj temperaturi u uređajima u vidu kolona, kroz koje struje u protivstruji prema uzdižućim se parama i gasovima fino raspodeljene tečne komponente reakcije, naznačen time, što se postiže po-

moću regulisanja temperature u gornjem i donjem delu kolone, jaka frakcionisana destilacija dole žuboreće kiseline, koja se stalno koncentriše, na pr. na taj način, što se u donjem delu kolone dodaje toplota, a u gornjem delu iste kondenzuju pare.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se destilacija i temperatura mogu regulisati pomoću uređaja za izmenu toplote na pr. na taj način, što se kiseonik, koji se dovodi u proces predgreva kiselinom, koja se odvodi.

3. Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se azotni oksidi upotrebljuju u suvišku, na pr. tako, da krajnja kiselina sadrži otprilike 5—20% N_2O_4 .

4. Postupak prema zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se vreme bavljenja tečnosti u uređaju reguliše na već poznat način dimenzionisanjem jedne naprave za tečnost, koja se nalazi na donjem delu aparature.

5. Postupak prema zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se kiseonik utiskuje u uređaj kroz napravu za tečnost na već poznat način u finoj raspodeli, na pr. u potrebnom sitastih ploča sa finim porama.

6. Postupak prema zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se dovod azotnog tetroksida i vode odn. razredene azotne kiseli-

ne vrši na već poznat način, pomoću zupčanih pumpi.

7. Uređaj za sprovođenje postupka prema zahtevu 1 do 6, naznačen time, što se sastoji od jedne već poznate kolone za frakcionisanje sa deflegmatorom, elementa za raspodelu, kao sitastih danaca, Rašigovog prstenja ili sličnog i jedne naprave za tečnost, koja se po potrebi može grejati i što uređaj na svom gornjem delu ima organe za dovod vode odnosno razredene kiseline i azotnih oksida, a na donjem delu dovodne organe za kiseonik.

8. Uređaj prema zahtevu 7, naznačen time, što su dovodni organi za azotne okside postavljeni u donjem delu kolone.

9. Uređaj prema zahtevu 7 do 8, naznačen time, što isti ima mesto jedne jedine naprave za tečnost, što je već poznato, više manjih naprava u obliku danaca kolone.

10. Uređaj prema zahtevu 7 do 9, naznačen time, što ima jednu ili više naprava sa plovkom, koje su probitačno dopunjene sigurnosnim kontaktima za prekidanje dovoda gasa i tečnosti i koje naprave osiguravaju besprekidan odtok kiseline.

11. Uređaj prema zahtevu 7 do 10, naznačen time, što isti ima već poznatu branu sa tečnošću, kroz koju se vrši besprekidno odvođenje kiseline.

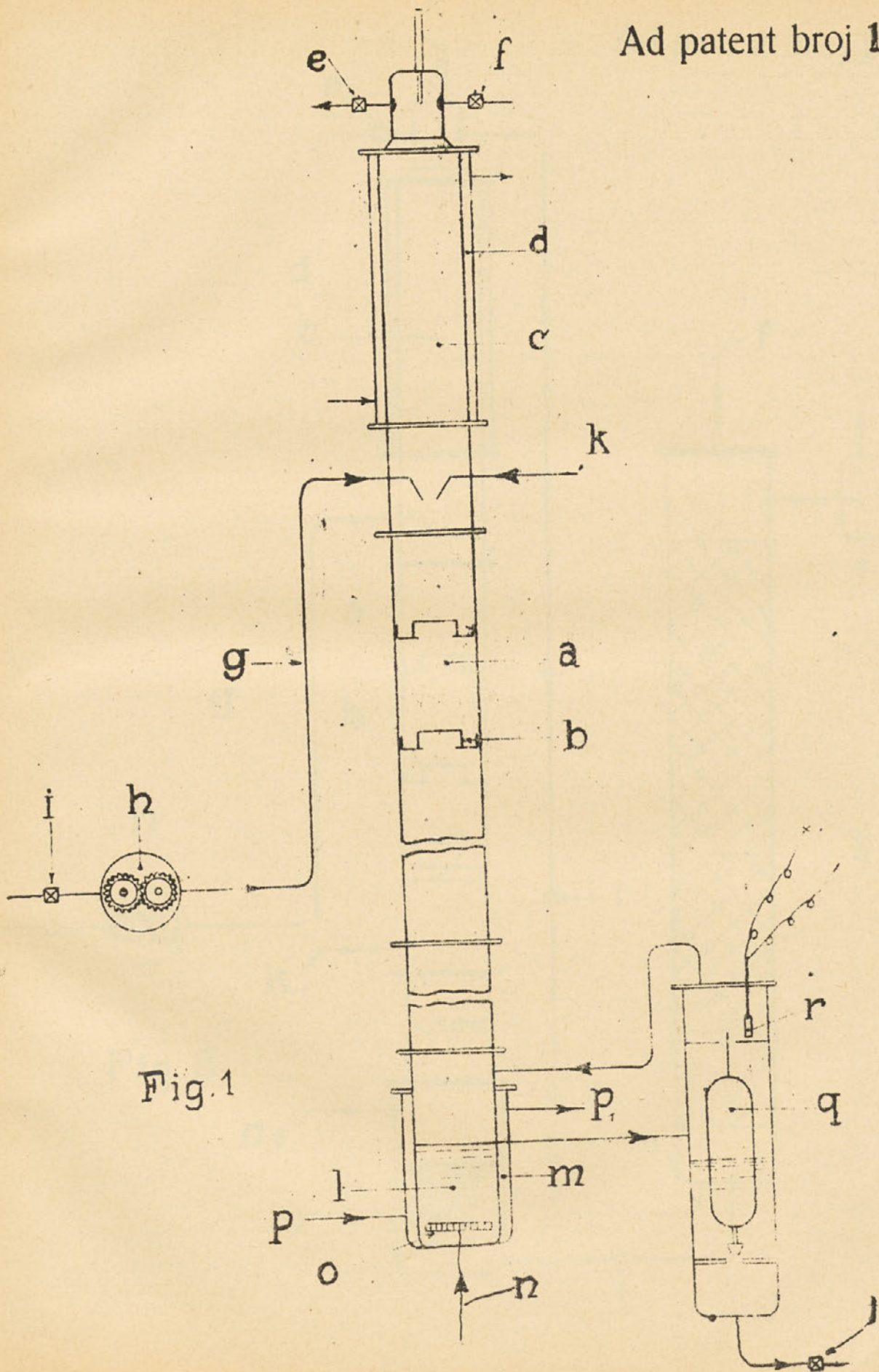


Fig.1

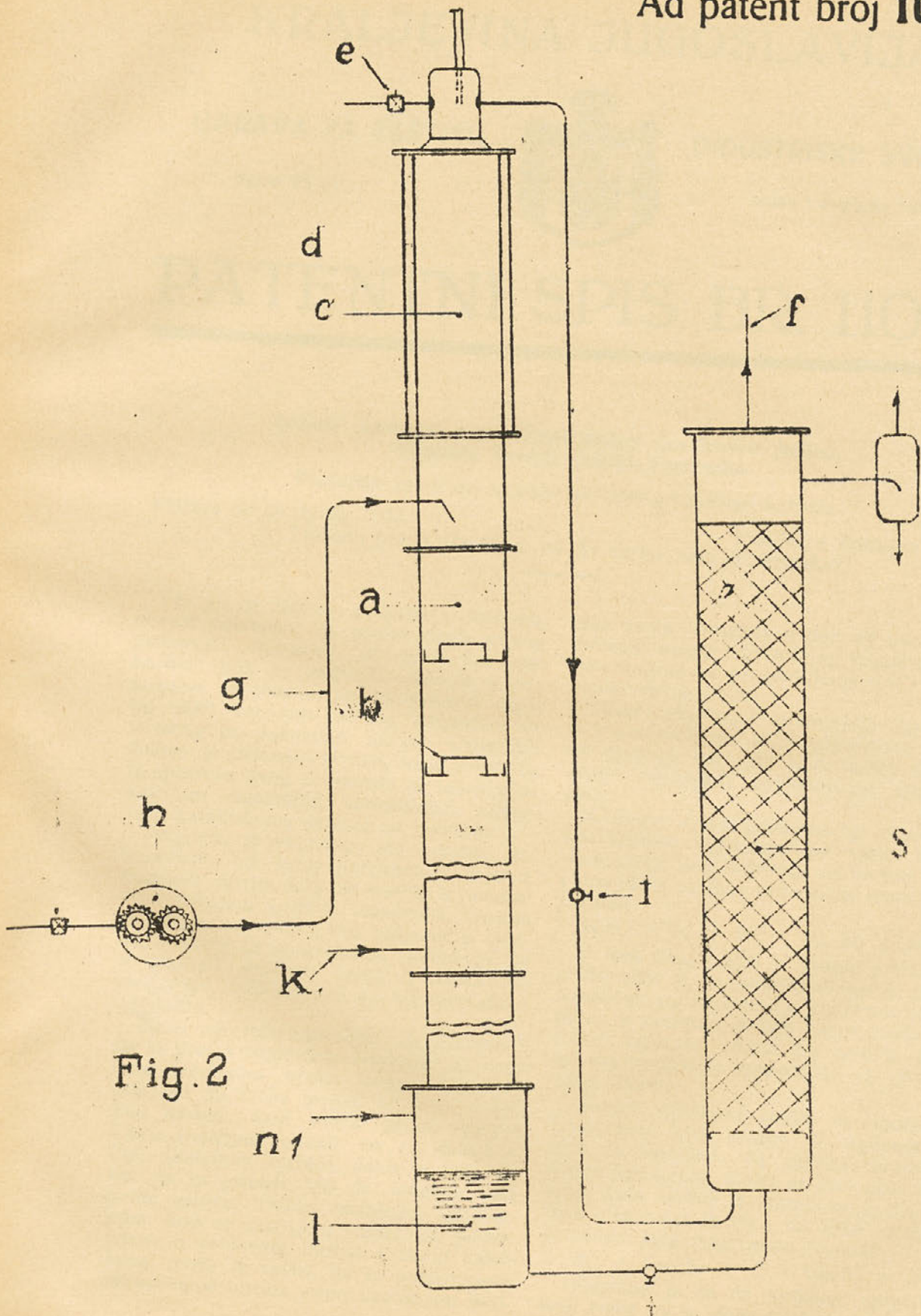


Fig. 2

