

Verfahren zur Herstellung von Ammonitrat durch  
Neutralisation von Ammoniak und Salpetersäure

Für die Ueberwindung der besonderen Schwierigkeiten bei der technischen Herstellung von Ammonitrat durch Neutralisation von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen und Salpetersäure wurde es bisher als notwendig angesehen, einen Teil der Reaktionswärme während des Neutralisationsprozesses abzuführen. Nach einem bekannten Verfahren wird ein Teil der neutralisierten Lösung aus dem Reaktionsgefäß abgezogen und nach Kühlung mit Wasser wieder in das Gefäß zurückgegeben. Nach einem anderen Verfahren erfolgt die Kühlung des abgezogenen neutralisierten Anteils durch Vakuumanwendung. In jedem Falle ist jedoch die technische Durchführung der Ammonitratgewinnung durch Neutralisation von Ammoniak und Salpetersäure an die fortlaufende Abführung eines Teils der neutralisierten Lösung, Kühlung derselben in besonderen Vorrichtungen und Rückführung zur Hauptmenge der gebildeten Ammonitratlösung gebunden. Mit diesen Verfahren konnte die Konzentration der anfallenden Ammonitratlösung nicht über rund 64 % getrieben werden.

Es wurde nun gefunden, daß die technische Durchführung der Neutralisation von Ammoniak und Salpetersäure unter wesentlich verstärkter Ausnutzung der Reaktionswärme zur Wasserverdampfung und ohne die technisch belastende Maßnahme der Kühlung eines fortlaufend abgezweigten Teiles der gebildeten Ammonitratlösung erfolgen kann. Dies wird dadurch erreicht, daß das Ammoniak oder ammoniakhaltige Gas einem Reaktionsraum in mehreren Zonen derart zugeführt wird, daß die Reaktion der an einer Stelle eingebrachten, zweckmäßig vorgewärmten Salpetersäure unter Bildung einer stufenweise stärker werdenden Ammonitratlösung erfolgt. Die endgültige Absättigung der erhaltenen sauren Ammonitratlösung findet in einem besonderen Gefäß statt. Beispielsweise erfolgt die Einführung der Salpetersäure an der Spitze eines Reaktionssturms, der in mehrere mit Füllkörpern beschickte Zonen unterteilt ist, in die einzelne Ströme des ammoniakhaltigen Gases eingeleitet werden. Bei Zuleitung von beispielsweise auf 70° vorerwärmter Salpetersäure wird in der oberen Zone die Reaktionswärme praktisch zur weiteren Aufwärmung des Dreistoffgemisches Salpetersäure-Ammonitrat-Wasser verbraucht. Bei der Zugabe des

des Ammoniaks in den weiteren Zonen wird während des Herabfließens des Dreistoffgemisches bei nur noch schwach ansteigender Temperatur in steigendem Maße Wasserdampf gebildet. Da das Ammoniak in den späteren Stufen der Zugabe auf eine Ammonitratlösung trifft, deren Säuregehalt ständig abnimmt, so kann die Temperatur gefahrlos auf rund  $120^{\circ}$  steigen, ohne daß sich hierdurch Schwierigkeiten für die technische Durchführung der Neutralisation ergeben. Durch diese Fahrweise wird eine Konzentration der Ammonitratlösung von etwa 70 % erreicht, wenn eine Salpetersäure der für die Neutralisation üblichen Stärke von rund 48 %, die auf etwa  $70$  bis  $80^{\circ}$  angewärmt ist, in den Turm eingeführt wird.

Besondere Vorteile ergeben sich, wenn die stufenweise Absättigung der vorgewärmten Salpetersäure nach der Erfindung mit Abtreibedämpfen aus einem aus Kokereigasen erhaltenen Ammoniakwasser erfolgt, das zuvor in an sich bekannter Weise durch im Verfahren anfallende Kohlensäure schwefelfrei gemacht ist. Die gemeinsam mit Ammoniak und Wasserdampf aus dem Abtreiber fortgehende Kohlensäure tritt nach Bindung des Ammoniaks aus dem Neutralisationsturm bei entsprechender Einregelung mit annähernd der gleichen Menge Wasserdampf aus. Das Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf wird in zwei Ströme geteilt. Der eine wird, zweckmäßig nach Benutzung zum Aufwärmen der zur Neutralisation bestimmten Salpetersäure, zum Entschwefeln des rohen Ammoniakwassers benutzt, während der andere Strom, der im allgemeinen mengenmäßig größer gehalten wird, gegebenenfalls nach Zuführung weiterer Wasserdampfmengen, in den Abtreiber gelangt. Hierbei ergibt sich der weitere Vorteil, daß der größte Teil der fühlbaren Wärme des in der Neutralisation gebildeten Wasserdampfes im Ammoniakabtreiber ausgenutzt wird. Gleichzeitig wird der für die Ammoniakabtreibung normalerweise notwendige Dampfbedarf herabgesetzt, da zu einem Teil die Kohlensäure die Austragung der gelösten Ammoniakmengen aus dem Wasser bewirkt. Im Reaktions-turm findet eine weitere zusätzliche Dämpfung der Reaktion durch die gemeinsam mit dem Ammoniak eingetragenen großen Kohlensäuremengen statt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Arbeitsweisen der technischen

Durchführung der Ammonitratbildung durch Neutralisation von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen und Salpetersäure. Da eine Kühlung der gebildeten Ammonitratlösung durch Wiederaufführung eines dauernd abgezweigten und gekühlten Anteils nicht erfolgt, so wird die Neutralisationswärme in erheblich verstärktem Maße zur Einengung der gebildeten Ammonitratlösung verwandt. Dies ist besonders in Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Neutralisation von Salpetersäure mit ammoniakhaltigen Gasen aus Kokereiabwässern der Fall. Infolgedessen läßt sich unmittelbar im Großbetriebe eine rund 70 %ige Ammonitratlösung erhalten, während die Konzentration der Ammonitratlösungen mit den bekannten Verfahren nur bis zu 64 % getrieben werden konnte. Besonders überraschend ist es hierbei, daß trotz der hohen Temperaturen im Reaktionsraum ein Zerfall von Ammonitrat in Stickoxydul und Stickstoff, der sich bei Zusammengabe von Ammoniak und Salpetersäure in den verwandten Konzentrationen ohne Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf 3 % und mehr zu steigern vermag, praktisch nicht eintritt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Verwendung von Kokereigesammoniak anhand des nachstehenden Beispiels erläutert, in dem die angegebenen Mengen die Stundenleistung zeigen.

Das rohe Ammoniakwasser gelangt durch die Leitung 2 in den Entschwefler 1, in dessen unteren Teil durch die Leitung 20 wasserdampfgesättigte Kohlensäure eingeführt wird. Aus der oberen Öffnung 24 tritt ein Gemenge von 34 %  $H_2S$  und 66 %  $CO_2$  aus, während das abgetriebene Wasser durch das System 21 und die Leitung 22 abgelassen wird. Schwefelfreies Ammoniakwasser gelangt durch die Leitung 3 nach Hindurchtritt durch den Aufwärmer 4 in den Abtreiber 5. Diesem wird durch die Leitungen 18 und 19 ein Gemisch von 3100 kg  $CO_2$  und 4300 kg  $H_2O$  unter einem Druck von 1,60 ata zugeführt. An der Spitze des Abtreibers tritt ein Gemenge von 1920 kg  $NH_3$ , 5600 kg  $CO_2$  und 1100 bis 1800 kg  $H_2O$  aus, das mit einem Druck von 1,57 ata über die Leitung 6 und die Abzweigungen 7a bis c in den Neutralisationsturm 8 geführt wird. In die Spitze des Turmes tritt durch die Leitung 14 eingeführte und im Vorwärmer 15 auf rund 70° gebrachte Salpetersäure, die sich in den einzelnen Stufen des Turmes mit dem gemeinsam mit der Kohlensäure eingeführten Ammoniak und unter Erzeugung einer

Ammonitratlösung von einer Konzentration von 69 bis 71 % verbindet. Sie tritt durch die Leitung 9 aus, wird im Gefäß 10 einer Nachneutralisation unterworfen und gelangt von hier über die Leitung 11 in den Boden des Waschers 12. Nach Hindurchführung eines Teiles der Lauge durch den Wascher über die Leitung 27 und die Brause 28 wird sie durch die Leitung 13 entnommen. Aus dem oberen Teil der gefäßartigen Verbreiterung des Neutralisationsturmes 8 tritt unter einem Druck von 1,545 ata ein Gemenge von 4800 bis 5400 kg H<sub>2</sub>O und 5600 kg CO<sub>2</sub> aus, das durch die Leitung 9 in den unteren Teil des Waschers 12 geht und hier von mitgeführtem Ammonitrat befreit wird. Aus der Spitze des Waschers tritt durch die Leitung 17 ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlensäure mit einer Temperatur von 115 bis 120° und einem Druck von 1,52 ata. Die Leitung 17 teilt sich in die Arme 16 und 18. Durch den Arm 16 gehen 2500 kg CO<sub>2</sub> und 2140 bis 2400 kg H<sub>2</sub>O. Nach Abgabe ihrer Wärme an die ankommende Salpetersäure im Vorwärmer 15 gelangen sie durch die Leitung 25, den Abscheider 26 und die Leitung 20 in den Entschwefler 1. Durch den Arm 18 gehen 3100 kg CO<sub>2</sub> und 2660 bis 3000 kg H<sub>2</sub>O, denen im Kopf der Leitung 19 noch 1300 bis 1700 kg H<sub>2</sub>O zugeführt werden. Die gesamte Menge von Wasserdampf und Kohlensäure tritt alsdann aus der Leitung 19 in den Abtreiber 5. Unter Verwendung der angegebenen Mengen fallen stündlich rund 5600 kg 69 bis 71 %ige Ammonitratlauge an.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Ammonitrat durch Neutralisation von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen mit Salpetersäure, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Ammoniak bzw. ammoniakhaltiges Gas einem Reaktionsraum in mehreren Zonen derart zugeführt wird, daß die Reaktion mit der an einer Stelle eingebrachten Salpetersäure unter Bildung einer stufenweise stärker werdenden Ammonitratlösung erfolgt.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung von Abtreibedämpfen aus einem aus Kokereigasen erhaltenen Ammoniakwasser, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Abtreibung des Ammoniakwassers, das mit einem Teil der im Verfahren anfallenden Kohlensäure in an sich bekannter Weise von seinem Schwefelgehalt befreit ist, mit Hilfe eines im Kreislauf

geführten, unter geringem Ueberdruck stehenden Gemisches von Kohlensäure und Wasserdampf, das laufend im Neutralisationsraum anfällt, vorgenommen wird, worauf das aus dem Abtreiber fortgehende Gemisch aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf der Neutralisation mit Salpetersäure zugeführt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT