

4 lipca 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1624.

Hans Harter
(Würzburg, Niemcy)
i Georg Oehlich
(Berlin—Wilmersdorf, Niemcy).

Kl. 12-k₃.

12R, 1/04

**Sposób syntetycznego wytwarzania związków azotowodorowych
sposobem stykowym.**

Zgłoszono 29 marca 1921 r.

Udzielono 18 lutego 1921 r.

Pierwszeństwo: 24 maja 1919 r. dla zastrz. 1; 8 grudnia 1919 r. dla zastrz. 2 i 3 (Niemcy).

Dążeniem przy syntezie amonjaku metodą kontaktową było przy możliwie niskich ciśnieniach i niskich temperaturach osiągnąć możliwie wysoką wydajność objętościową amonjaku. Ponieważ reakcja przebiega egzotermicznie, przeto spada wydajność przy podwyższonej temperaturze w niezwykłym stopniu. Jednak gazy, służące do otrzymywania amonjaku, przedewszystkiem azot, są dość nieczynne. Skutkiem tego, pomimo że przy niskich temperaturach ma miejsce sprzyjająca równowaga, jest szybkość reakcji, a tem samem i wydajność amonjaku, nieznaczna. Ponieważ, jak wia-

domo, przez doprowadzenie energii cieplnej następuje znaczne wzmożenie przeprowadzenia gazów w postać atomową, przeto Badeńska Fabryka Aniliny i sody oraz Haber, między innemi, stosowali w swej syntezie amonjaku bardzo wysokie temperatury od 700° — 1000° C. Jednak to stosowanie wysokich temperatur było możliwe tylko przy jednoczesnem użyciu bardzo wysokich ciśnień jak np. 130 — 200 atm. Widocznem więc jest bez dalszych wyjaśnień, że takie urządzenie, które odpowiadałoby tym obu wymaganiom jest bardzo kosztowne. Z drugiej strony

przy takim sposobie fabrykacji musi być kapitał obrotowy bardzo duży, ponieważ zużycie aparatów przy tych wysokich ciśnieniach i temperaturach jest niezwykle wielkie.

Dążeniem więc techniki było otrzymanie takich samych wydajności procentowych amonjaku, przy niskich ciśnieniach i temperaturach, jak przy sposobach wyżej opisanych. Dotychczas jednak nie był znany żaden sposób, przy pomocy którego można by osiągnąć praktycznie podobny wynik.

Według następującego nowego sposobu osiąga się ten cel, jak następuje:

Umieszcza się katalizator w aparatach kontaktowych składających się z rur lub komór o określonych jednakowych wymiarach. Określoną ilość takich rur łączy się razem, jedna za drugą w baterję w ten sposób, że za każdą rurą włącza się pochłaniacz. W ten sposób amonjak, wytworzony w każdej rurze, zostaje zaabsorbowany przed wstąpieniem mieszaniny gazowej do rur następnych. Najważniejszym jest to, że ciągle ta sama mieszanina gazów, więc ta sama ilość bez dopełnień ilości gazów, zużytych do wytworzenia amonjaku, jest prowadzona przez szereg rur włączonych jedna za drugą.

Jest to więc przeciwieństwo obiegu kołowego, gdzie produkty, wstępujące w reakcję, pozostają ciągle ilościowo temi samymi, przyczem ilość gazów, zamienionych na amonjak, po zaabsorbowaniu stale się uzupełnia.

Przy pracy według tego sposobu zyskuje się wprawdzie znaczną oszczędność na sile, jednak nigdy nie osiąga się podwyższenia wydajności materiału. To ostatnie ma miejsce w gruncie rzeczy dopiero przy postępowaniu według niniejszego wynalazku, gdy tę samą masę gazów przepuszcza się poprzez wiele rur, jedna za drugą, przez ten sam katalizator, bez uzupełnienia gazu

zamienionego na amonjak, tak, że w każdej rurze zostaje przetworzona na amonjak taka sama ilość mieszaniny gazowej.

Ilość rur, jakie włączamy jedna za drugą, zależy naturalnie od czynności katalizatora i może być powiększana tylko tak długo, dopóki skład i szybkość mieszaniny gazowej nie zmieni się w ten sposób, że nastąpi przez to bardzo znaczne zmniejszenie wydajności przestrzeniomowej i czasowej.

Ten sposób pracy ma w porównaniu z procesem kołowym oprócz wspomnianych jeszcze i tę zaletę: jeżeli przepuszczać w znany sposób mieszaninę azotu i wodoru w długotrwałym procesie kołowym, przy ciągłym uzupełnianiu mieszaniny gazowej, zamienionej na amonjak, poprzez substancję kontaktową, wtedy następuje ciągle wzbogacanie mieszaniny gazowej, w ciała nadzwyczaj szkodliwe dla substancji kontaktowej, np. argon, tlenek węgla, siarka, siarkowodór, tlen, dwutlenek węgla, metan itd. Przez nagromadzenie się tych ciał w mieszaninie gazowej, już jej skład wpływa niekorzystnie na syntezę amonjaku, następnie zaś przedewszystkiem skoncentrowanie się tlenu, tlenku węgla, siarki i metanu psuje w ten sposób substancję kontaktową, że niezbędna jest albo regeneracja, albo zupełne odnowienie tej ostatniej. Zupełnie niezależnie od tego, że przez wyżej przytoczone zanieczyszczenia mieszaniny gazowej, a razem z tym i masy kontaktowej spada ciągle wydajność amonjaku, niezwykle wielkie są koszty ponownej regeneracji lub zupełnej zamiany masy kontaktowej.

Te braki znanego sposobu kołowego są jednak zupełnie usunięte przez zgłoszony tu sposób. Jednakże z tym nie są jeszcze wyczerpane korzyści techniczne tego sposobu, w porównaniu ze sposobem kołowym.

Aby usunąć do pewnego stopnia przytoczone braki procesu kołowego przy ciągłym uzupełnianiu przemienionych mas ga-

zowych, trzeba przede wszystkim baczyć na to, aby zarówno azot, jak i wodór posiadały największą czystość. To jednak, przeważnie w stosunku do wodoru, który stanowi większą część mieszaniny gazowej, połączone jest z niezwykle kosztami i trudnościami. Ponieważ wodór elektrolityczny wypada dla syntezy amonjaku zbyt drogo, przeto musi być stosowany otrzymywany z gazu mieszanego, wodnego, generatorowego lub gazów odchodzących, takie jednak gazy zawierają wyżej przytoczone zanieczyszczenia w wielkich ilościach. Nawet przy ponownym oczyszczaniu niemożliwym jest zupełne wydalenie szczególnie tlenku węgla, siarki i metanu. Ponieważ według przytoczonego sposobu pracy masę gazową przeprowadza się tylko raz jeden przez substancję kontaktową w poszczególnych piecach i w ten sposób co najwyżej stopniowo po dłuższym czasie może nastąpić małe zanieczyszczenie masy; w dwu ostatnich piecach można stosować wodór i azot z większymi ilościami zanieczyszczeń, bez obawy, że substancja kontaktowa skutkiem tego ucierpi. Przez to oszczędza się nie tylko bardzo znaczne koszty oczyszczania gazów, lecz można używać do syntezy amonjaku także gazów, zawierających wodór, których zastosowanie przy znanych sposobach jest wykluczone.

Według przedłożonego sposobu udaje się więc w przeciwieństwie do innych znacznie podwyższyć wydajność substancji już przy użyciu niskich ciśnień.

Przez włączenie wielu rur jedna za drugą przy ciągłym absorbowaniu utworzonego amonjaku, bez uzupełniania przetworzonej masy gazów, może być początkowa szybkość gazów znacznie wyższa, niż to by było możliwe w przeciwnym razie. Dzięki temu osiąga się na litr przestrzeni kontaktowej ilość amonjaku o wiele wyższą i skutkiem tego bardzo znaczne zaoszczędzenie czasu i przestrzeni, co przy praktycznym

wykonaniu syntezy amonjaku ma największe i najważniejsze znaczenie.

Jednak dzięki temu sposobowi można nie tylko zwiększyć ilość rur, włączonych jedna za drugą, i w ten sposób podwyższyć jednocześnie wydajność materiału oraz wykorzystać przestrzeń i czas, lecz można przede wszystkim wybrać o wiele większą długość powierzchni ogrzewalnej pojedynczych rur, przez co również osiąga się zwiększenie wydajności materiału, nie stwarzając przytem niebezpieczeństwa, że skutkiem większej prędkości gazów przekroczone będzie w poszczególnych rurach temperatura dysocjacji amonjaku.

Sposób wyłuszczoney dotychczas ma tę wadę, że szybkość gazów w poszczególnych piecach jest nierównomierna, a szczególnie w ostatnich szeregach bardzo niewielka. Ta niejednakowa szybkość gazów w poszczególnych piecach kontaktowych utrudnia bardzo dokładne regulowanie temperatury. Lecz gdyby nawet przyjąć, że temperatura trochę wyższa, niż potrzeba nie zmniejszy wydajności amonjaku, to jednak byłby ten sam sposób połączony z bardzo złą ekonomią ciepła.

W ten sposób marnowałyby się w oddzielnych piecach wielka ilość ciepła. Inną wadą polega na tem, że wydajność czasu i przestrzeni, a tem samem i ilości amonjaku w jednostkę czasu przy jednakowych warunkach pozostałych, skutkiem zmniejszającej się ciągle szybkości gazów, byłaby coraz to mniejsza. W następujący sposób nie tylko, że unika się tych wad, lecz ilość amonjaku w jednostkę czasu przy tej samej ilości pieców kontaktowych może być prawie zdwojona. Łączy się np. 50 pieców kontaktowych, każdy o 10 rurach kontaktowych, jeden za drugim. Niech ilość przepływających gazów będzie na początku 50 m³ na rurę i na godzinę, 500 m³ na piec. Wydajność amonjaku na rurę niech będzie przyjęta za 2%. To, co jest nowe w sposobie, polega na tem, żeby utrzymywać po-

czątkową szybkość gazów we wszystkich 50 piecach mniej więcej na tej samej wysokości, nie dopełniając ilości gazów, przetworzonych w poszczególnych piecach. Osiąga się to najprościej w ten sposób, że masy gazowe po wyjściu z poszczególnych pieców i pochłaniaczy wpuszcza się tylko do takiej ilości rur, żeby ilość gazów, przechodzących na godzinę przez poszczególne rury, oprócz ilości, zamienionej na amonjak i zaabsorbowanej, wynosiła 50 m³, jednakże by nie spadła do tego stopnia, aby to mogło ujemnie wpłynąć na wydajność.

Według przytoczonego wyżej przykładu w ciągu godziny w 1 i 2 piecu przechodziła ilość gazu równa 500 m³, przez każde 10 rur, w 3, 4 i 5 piecu — mniejsza ilość przez każde 9 rur, w 6, 7, 8, 9 i może 10 piecach — jeszcze mniejsza ilość przez każde 8 rur i t. d. To kolejne włączanie może być stosowane z powodzeniem tak długo, żeby w ostatnim piecu ilość gazów, nie przetworzonych na amonjak, wynosiła jeszcze tylko 50 m³ na godzinę, a więc przechodziła jeszcze tylko przez jedną rurę. W ten sposób szybkość gazów w poszczególnych rurach i piecach jest ciągle prawie taka sama. Wskutek tego jednak w poszczególnych piecach ilość rur byłaby bardzo różna i przez to ekonomja cieplna w poszczególnych piecach niezadawalniająca. Aby usunąć tę wadę włącza się do każdego z 50 pieców tę samą ilość rur, w naszym więc przykładzie po 10 rur. Te ostatnie łączy się w ten sposób, jak to jest przedstawione schematycznie na załączonym rysunku. Pojedyncze piece oznaczone są cyframi I, II, III i t. d., i przedstawione jako prostokąty zapomocą cienkich linii, podczas gdy rury i ich połączenia zaznaczone są grubszymi liniami. Aby we wszystkich rurach była mniej więcej ta sama szybkość gazów wpuszcza się, jak wyżej opisano, określoną ilość gazu, powiedzmy 500 m³ na godzinę do 9 rur pieca I i do 9 rur pieca II, następnie jednak tylko do 8 rur

pieców III, IV i V, do 7 rur pieców VI do IX, do 6 rur najbliższego pieca i tak dalej, aż w ostatnim piecu będzie gaz przechodził tylko przez jedną rurę. Przez pozostałe zbyteczne rury prowadzi się tę samą ilość gazów w odwrotnym kierunku, a więc najpierw poprzez 9 rur ostatniego i przedostatniego pieca, stamtąd poprzez 8 rur trzech następnych bliższych pieców i t. d. aż wprowadzi się gaz do jedynej rury pierwszego pieca. Kierunek gazów pokazany jest na rysunku zapomocą strzałek. W ten sposób otrzymuje się piece o takiej samej ilości rur kontaktowych, w których stale ma miejsce ta sama szybkość gazów. Korzyści tego nowego sposobu są znaczne. Po pierwsze ogrzanie poszczególnych pieców jest zupełnie równomierne, ponieważ ciągle we wszystkich piecach mniej więcej ta sama ilość gazów jest do ogrzania. Następnie otrzymuje się w ciągu tego samego czasu mniej więcej podwójną ilość amonjaku, ponieważ w tym samym czasie w tej samej ilości pieców przetwarza się nie 500, lecz 1000 m³ gazów na amonjak. Dalej bardzo znaczne jest zaoszczędzenie siły, ponieważ w porównaniu z poprzednim trzeba tylko od 100 do 120 m³ sprowadzić od 0 do 60 atm. Przez to, że w ciągu tego samego czasu przemienia się mniej więcej podwójną ilość gazów na amonjak, potrzeba znacznie mniej pieców i aparatów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania amonjaku z jego pierwiastków w komorach kontaktowych, znamienny tem, że łączy się szereg komór jedna za drugą i skupia w baterję, i mianowicie w ten sposób, że amonjak, powstały w każdej komorze kontaktowej, usuwa się z mieszaniny gazów przed wstąpieniem do najbliższej komory, przytem bez uzupełnienia ilości mieszaniny gazowej przetworzonej w amonjak.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że ogólny przekrój włączonych je-
den za drugim aparatów kontaktowych w
poszczególnych piecach zostaje tak wybra-
ny, że w każdym z aparatów stale ma miej-
sce prawie jednakowa szybkość gazów.

3. Urządzenie do przeprowadzenia po-
stępowania według zastrz. 2, znamienne
tem, że w piecach włączonych jeden za dru-

gim, przysposobiona jest jednakowa ilość
rur kontaktowych, które złączone są w ten
sposób, że dwa prądy gazów przechodzą
w przeciwnych kierunkach przez ilość rur
kontaktowych zmniejszającą się od pieca
do pieca.

H a n s H a r t e r
G e o r g O e h l r i c h.
Zastępca: Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

