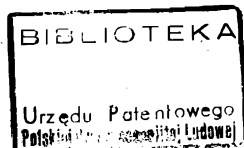


5 grudnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



Colc 1/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 2502.

Louis Duparc i Charles Urfer
(Genewa, Szwajcaria).Kl. 12-k³.

12/12, 1/04

Sposób wytwarzania syntetycznego gazu amonjakalnego.

Zgłoszono 17 marca 1921 r.

Udzielono 14 lipca 1925 r.

Pierwszeństwo: 13 marca 1919 r. (Szwajcaria).

Patent niemiecki Nr 311234 dotyczy metody wyrobu amonjaku lotnego ze składników jego, a mianowicie z azotu i wodoru, która polega na tem, że gazy te pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze stosunkowo niskiej przepływają ponad związkami azotowymi, w szczególności nad azotkiem barowym, które to ciała działają przytem, jako katalizatory. Wadą tej metody jest, że związki baru i azotu, które służą, jako katalizatory, tracą stopniowo swe własności czynne i wypada je odnawiać. Procesu niepodobna przeto uczynić ciągłym, ponieważ regeneracji katalizatora nie można urzeczywistnić w atmosferze wodoru i w temperaturze, w której powstaje amonjak.

Wynalazek niniejszy usuwa powyższe braki. W tym celu jako katalizator służy

nie zgóry spreparowany związek azotu, lecz jeden lub kilka metali, które, ogrzane w atmosferze złożonej z wodoru i azotu, tworzą azotek, rozkładający się na nowo pod działaniem wodoru i wydzielający amonjak. Azot łączy się przytem z metalem i odwrotnie wodór rozkłada wytworzony związek w jednakowych temperaturach. Amonjak powstaje przytem bez żadnej przerwy. Przy należytem ustosunkowaniu zarówno azot, jak i wodór idą całkowicie na wytworzenie amonjaku. Reakcja zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym i w niskiej stosunkowo temperaturze, która w zależności od własności użytego, jako katalizatora, metalu wynosi od 350° do 600° C.

Katalizatorem może być również czynna masa złożona z jednego lub z kilku metali,

które w stanie czystym rozłożone zostają na podłożu biernym. Przedewszystkiem nadają się tutaj metale jak lit, cer, uran, następnie metale ziem alkalicznych, jak wapń, stront, bar, wreszcie rzadkie metale, jak tor, cyrkon, tytan, dydym, lantan, wolfram i molibden. Można również stosować magnez. Podłoże stanowić może glina, magnezja, wapno i t. p. ciała.

Zamiast stosować metale w stanie czystym, można posiłkować się niemi w postaci tlenków albo soli. Związki te wobec azotu i azotków innych metali przechodzą przytem w azotki.

W ten sposób można ogrzewać np. chloruki ziem alkalicznych w mieszaninie z azotkami magnezu lub litu w prądzie azotowowodorowym, poczem powstają azotki ziem alkalicznych stanowiące katalizator. Azotki można również wytwarzać przez ogrzewanie w obecności azotu chlorków z sodem lub potasem.

Dla wykonania procesu należy wytworzyć złożoną z trzech części wodoru i jednej części azotu mieszaninę, oczyściwszy ją przytem od wszelkich domieszek tlenu. W tym celu mieszanina przechodzi ponad odpowiednią pochłaniającą tlen substancją, jak miedź, sproszkowany nikiel, pallad i tym podobne metale, ogrzane poniżej temperatury wybuchu gazu tlenowodorowego. Po oczyszczeniu należy mieszaninę wysuszyć i potem wprowadzić ją do przewodów, w których zachodzi reakcja i które zawierają katalizator. Katalizator, który składa się z jednego lub kilku wyżej wyszczególnionych metali, tlenków lub soli metali, lub z mieszaniny powyższych metali w stanie sproszkowanym, mieści się w przewodach, w których zachodzi reakcja, nie przeszkadzając obiegowi gazów w przestrzeni, oddzielonej również przepuszczającymi gaz korkami. Katalizatory ogrzewać można w dowolny sposób. Przewody umieścić można w rurowych piecach elektrycznych, albo zanurzyć do roztopionych metali. Uchodzące z rur

gazy przechodzą przez naczynia absorbcyjne, gdzie np. niezwiązany wodór i azot odpływają do przewodu dolnego, który zawiera katalizator, i ponownie wytwarzają amonjak. Amonjak pochłania znowu odpowiedni plyn, niezwiązane zaś wodór i azot odpływają do trzeciego przewodu i t. d., dopóki cała wprowadzona do pierwszego przewodu ilość $N + 3H$ nie połączy się i nie wytworzy amonjaku. Ilość naczyń, w których reakcja kolejno zachodzi, zależy od właściwości katalizatora.

Katalizator składać się może z biernego podłoża, jak glina, magnezja, wapno i t. p. ciała, pokrytego jednym lub kilkoma metalami czynnymi. Podobną masę można wytworzyć w pewnych warunkach przez odtlenienie tlenków metali zapomocą glinu, magnezu lub wapnia. Metoda, która do tego celu prowadzi, stanowi przedmiot zgłoszenia innego. Stosowanie takiej masy pozwala przeprowadzić zachodzącą pomiędzy azotem i wodorem reakcję w temperaturach znacznie niższych, aniżeli przy stosowaniu czystych metali albo ich azotków. Wapń czysty działa na mieszaninę gazową dopiero w $600^{\circ}C$, ten sam wapń na podłożu biernym działa już w $400^{\circ}C$. Zastosowanie podobnej masy czynnej zaleca się przede wszystkim ze względu na korzyści, jakie wynikają z pracy w niskich temperaturach. W ten sposób można wytwarzać amonjak pod ciśnieniem atmosferycznym bez obawy ponownego jego rozkładu.

Do realizacji sposobu służyć może instalacja złożona co najmniej z jednego wytwarzającego azot i wodór aparatu z przyrządami pomiarowymi gazów, przetwarzanych na amonjak. Następnie posiadać należy co najmniej jeden aparat do czyszczenia i do suszenia mieszaniny gazowej, szereg naczyń, zawierających niezbędny do przeprowadzenia reakcji katalizator, wreszcie przyrządy grzejne naczyń do reakcji i obok tych przynajmniej po jednym dla każdego naczynia zbiorniku absorbcyjnym, zawiera-

jącym pochłaniającą wytworzony amonjak substancję.

Azot i wodór mogą dopływać z osobnych zbiorników, albo w postaci mieszaniny w stosunku 1:3. Mieszaninę taką można przechowywać we wspólnym zbiorniku.

Do pomiaru objętości gazów mogą służyć oparte na zasadzie anemometrów liczniki albo rury kalibrowane.

Przyrząd czyszczący mieszaninę stanowić może rura wypełniona substancją odtleniającą, a więc np. miedzią, sproszkowanym niklem i tym podobnymi metalami albo osadzonemi w rurkach porcelanowych na podłożu. Przyrząd ten można ogrzewać w odpowiedni sposób, np. zapomocą rurowych pieców elektrycznych oporowych. Zbiorniki absorbcyjne mogą zawierać kwas, pochłaniający amonjak i przepuszczający dalej niezwiązane jeszcze wodór i azot. Ustawiając naczynia, w których zachodzi reakcja, w szereg można uzupełnić reakcję, polegającą na powstawaniu amonjaku (NH_3), a wówczas gaz z ostatniego naczynia wcale wydzieląć się nie będzie.

Załączony rysunek przedstawia schemat instalacji do fabrykacji syntetycznej amonjaku.

Zbiorniki gazu *a* i *b* zawierają azot *N* i wodór H_2 . Przewody *c* z łącznikami c^1 i c^2 oraz rozwidlona rura *d* łączą zbiorniki z przewodem *e*, zaopatrzonym w zawór redukcyjny *f*. Szereg palników gazowych *g* ogrzewa przewód *e* do temperatury niedośćającej temperatury wybuchu gazu tlenowodorowego. Przewód *e* łączy się ze zbiornikiem absorbcyjnym *h*, w którym znajduje się zgęszczony kwas siarkowy, oraz z wieżą *i* wypełnioną wapnem niegaszonem i chlorkiem wapnia. Dopływająca ze zbiorników *a* i *b* mieszanina składa się z jednej części objętościowej azotu na trzy części wodoru. Mieszanina po oddzieleniu w rurze *e* domieszki tlenu i wysuszeniu w zbiorniku absorbcyjnym *h* i w wieży *i* przechodzi do pierwszej rury reakcyjnej *k*, która zawiera

sproszkowaną masę katalizacyjną *m* pomiędzy korkami *l*. Z rury *k* mieszanina gazowa przechodzi do pewnego zbiornika absorbcyjnego n_1 , n_1 , w którym znajduje się kwas, pochłaniający amonjak. Niezwiązane azot i wodór przechodzą przez drugie naczynie reakcyjne k_1 , wypełnione również masą katalizującą. Za naczyniem k_1 leży zbiornik absorbcyjny n_2 , następnie rura *k* i dolny zbiornik absorbcyjny n_3 . Opory elektryczne *o*, otaczające każdą z rur *k*, ogrzewają je do temperatury od 350° do 600° C, stosownie do rodzaju katalizatora.

Rury *k*, k_1 , k_2 , są dość krótkie. Katalizator styka się przeto z amonjakiem na niewielkiej długości, co zabezpiecza od reakcji odwrotnej.

Zapomocą takiego przyrządu i katalizatorów można całkowicie przerobić gazy na amonjak. Nadmiar gazu ułatwia się jedynie w tym wypadku, jeżeli składające się na amonjak gazy zostały niewłaściwie ustosunkowane.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób syntetycznego wyrobu amonjaku zapomocą przeprowadzenia azotu i wodoru, znajdujących się pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze stosunkowo niskiej, przez katalizatory, znamieny tem, że katalizator stanowi jeden lub kilka metali, które po ogrzaniu i w obecności mieszaniny azotu i wodoru wytwarzają azotki, rozkładające się pod wpływem wodoru zpowrotem, z wydzielaniem się amonjaku, przyczem zarówno powstawanie, jak rozkład azotku zachodzi w tej samej temperaturze, co umożliwia ciągłość procesu i całkowite przetwarzanie mieszaniny gazów na amonjak.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny zastosowaniem katalizatorów w postaci sproszkowanych metali litu, ceru, uranu, wapnia, baru, strontu, toru, cyrkonu, dy-

dymu, lantanu, wolframu, molibdenu, magnezu i t. p.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że czynny katalizacyjnie metal spoczywa w postaci mialko rozdrobnionej na biernym podłożu, złożonem z gliny, magnezji lub wapna.

4. Instalacja do urzeczywistnienia sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że zbiorniki absorbcyjne i naczynia, w któ-

rych zachodzi reakcja, ustawione są w szeregu w tym celu, by wytworzony amonjak mógł być niezwłocznie pochłaniany bez stykania się z masą katalizatora w naczyniu następnem.

Louis Duparc.

Charles Urfer.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

