

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30128

Bernhard Berghaus, Berlin-Lankwitz

Kl. 12 g, 4/01

601 g 1100

Sposób przeprowadzania reakcji chemicznych i urządzenie służące do tego celu

Zgłoszono 19 listopada 1937

Udzielono 16 października 1941

Pierwszeństwo: 28 listopada 1936 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przeprowadzania reakcji chemicznych, który odznacza się tym, że składniki reakcji stałe, ciekłe lub gazowe względnie pod postacią par, ewentualnie po silnym rozdrobnieniu i zmieszaniu, poddaje się pod zmniejszonym ciśnieniem działaniu materiału rozpylonego katodowo pod wpływem elektrycznego napięcia, zwłaszcza metalu lub stopów metali. Jako składniki reakcji mogą być przy tym stosowane substancje nieorganiczne lub organiczne lub też ich mieszaniny. Do mieszaniny reakcyjnej mogą być doprowadzane substancje pomocnicze, jak gazy lub pary, które nie biorą udziału w reakcji chemicznej. Składniki reakcji doprowadza się (najlepiej) do komory rozpylania katodowego, a po ich przejściu przez pole rozpylania katodowe-

go odprowadza się produkty reakcji. Doprowadzanie nieorganicznych lub organicznych składników reakcji można uskutecznić (najlepiej) przez wydrążoną katodę, podczas gdy produkty reakcji odprowadza się np. przez wydrążoną anodę. W wielu przypadkach jest rzeczą korzystną, by składniki reakcji były podgrzewane przed ich wejściem do pola rozpylania katodowego. Wrażliwe na ciepło składniki reakcji mogą być ochładzane, zanim wejdą do pole rozpylania katodowego.

Jako katody rozpylane można przy tym stosować z korzyścią dla procesu chemicznego katody z metalu lub stopu metalowego, działające katalitycznie. Mogą więc być zastosowane przy tym zarówno łatwo topliwe, jak i trudno topliwe stopy różnych metali, jak również i metale lekkie

oraz ciężkie. Rodzaj rozpylanego materiału dobiera się przy tym odpowiednio do procesu chemicznego. Katodowo rozpylane katalizatory metalowe szczególnie dobrze działają w porównaniu ze znanymi stałymi katalizatorami metalowymi dzięki ich nadzwyczajnemu rozdrobnieniu i jednocześnie współdziałaniu pola elektrycznego, tak że przebieg wielu procesów zostaje bardzo znacznie przyspieszony. Poza tym i zużycie katalizatora staje się bardzo oszczędne.

Materiały katodowe, mające ulec rozpyleniu, jak metale lub ich stopy, mogą być ogrzewane dodatkowo. Potęguje się przez to rozpylenie ich na jednostkę czasu. Dodatkowe ogrzewanie katody może być uskuteczniane ciepłem prądu, na przykład przy użyciu katod drutowych lub taśmowych; przez ogrzewanie oporowe, na przykład w tyglu. Dodatkowe ogrzewanie katody może być dokonywane też przez ogrzewanie prądem wielkiej częstotliwości. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego urządzenia do ogrzewania prądem wielkiej częstotliwości zapewnione zostaje równomierne rozdzielanie rozpylonego materiału w całej strefie wyładowania. Dodatkowe ogrzewanie katody, mającej ulec rozpyleniu, można wreszcie uskuteczniać przez ogrzewanie łukiem świetlnym. Ten sposób ogrzewania nadaje się szczególnie do trudno topliwych materiałów, zwłaszcza do metali takich jak wolfram, ren, tantal, molibden, osm, ruten, iryd, bor, hafn, ród, cyrkon, tytan i podobne metale. Dodatkowe ogrzewanie katody można doprowadzać blisko do punktu topnienia metalu lub stopu.

Te różne sposoby ogrzewania pozwalają na regulowanie temperatury odpowiednio do pożądanego przebiegu reakcji chemicznej. Ogrzewanie i rozpylanie katody może być przy tym z korzyścią wykonywane na przemian względnie okresowo za pomocą prądu stałego lub zmiennego. Przy

ogrzewaniu prądem zmiennym do rozpylania katody można stosować na przykład prąd tętniący o napięciu stałym, którego wartości maksymalne występują w chwilach zmian kierunku prądu ogrzewającego.

Produkty reakcji korzystnie jest zagęszczać w chłodnicy, połączonej z komorą rozpylania katodowego. Produkty reakcji, które nie ulegają zagęszczeniu, mogą być zbierane w zbiorniku na gazy i ewentualnie doprowadzane ponownie do procesu reakcji. Oczywiście do oddzielania produktów reakcji mogą być stosowane też i inne zabiegi fizyczne lub chemiczne

Metale, rozpylone katodowo, mogą być z korzyścią skupiane i zbierane za pomocą cewki, zasilanej prądem elektrycznym, która wzbudza pole magnetyczne i otacza strefę reakcyjną. W ten sposób zwiększa się stężenie metalu w przestrzeni reakcyjnej. Jako metale względnie stopy metali, które mają ulec rozpyleniu, można oprócz metali lekkich stosować z korzyścią i metale ciężkie lub stopy metali ciężkich, zwłaszcza o wysokich punktach topnienia, które w inny sposób nie dają się otrzymywać w tak wielkim rozdrobnieniu. Szczególna korzyść tego sposobu polega na tym, że rozpylone katalizatory są zawsze i ciągle świeżo wytwarzane.

Stosowane przy sposobie niniejszym napięcie rozpylające, natężenie prądu, temperaturę katod i temperaturę strefy reakcji, jak również wartość podciśnienia w przestrzeni reakcyjnej dobiera się stosownie do rodzaju reakcji chemicznej. Napięcie do rozpylania może być stosowane od kilkuset woltów do 100 000 woltów i wyższe. Korzystny zakres pracy mieści się w granicach napięcia od 1 000 woltów do 10 000 woltów. Natężenie prądu ustala się w stosunku do napięcia oraz w stosunku do wielkości i wzajemnej odległości katody i anody. W małych aparatach przy napięciu 2 000 woltów wystarcza już natężenie

od 1 — 50 miliamperów, podczas gdy w aparatach większych stosuje się większe natężenie prądu. Przy normalnym rozpylaniu katodowym z katodą nieogrzewaną rozpylanie katalizatora jest możliwe tylko w granicach ciśnień około 5 mm do 0,001 mm. Dodatkowe ogrzewanie katody prowadzi do rozpylania również i przy wyższych ciśnieniach. Jest to szczególnie korzystne wtedy, gdy reakcję chemiczną pragnie się prowadzić pod ciśnieniem wyższym niż ciśnienie odpowiadające normalnemu rozpylaniu katodowemu. Reakcja składników powinna być przeprowadzana (najlepiej) w zakresie maksimum rozpylania katodowego. Granice tego zakresu zależą między innymi od rodzaju gazu, jego temperatury i prężności. Pompa próżniowa, połączona z komorą reakcyjną i zaopatrzona w urządzenie regulujące dopływ składników reakcji, utrzymuje stałe ciśnienie w komorze reakcyjnej. Ciśnienie to może być przy tym regulowane samoczynnie w przestrzeni reakcyjnej za pomocą manometru kontaktowego, połączanego z pompą próżniową i urządzeniem doprowadzającym składniki reakcji.

Wynalazek dotyczy również urządzenia do przeprowadzania sposobu niniejszego. Urządzenie to składa się z komory rozpylania katodowego, z anody i katody, zasilanych źródłem prądu do rozpylania, z urządzenia doprowadzającego składniki reakcji i urządzenia odprowadzającego produkty reakcji oraz z przyłączonej pompy próżniowej. Urządzenie może posiadać (korzystnie) wydrążoną katodę z dziurkowaną płytą do rozpylania, służącą do doprowadzania składników reakcji, a także i wydrążoną anodę z dziurkowaną płytą anodową do odprowadzania produktów reakcji. Urządzenie posiada ponadto chłodnicę, połączoną z przewodem odprowadzającym produkty reakcji, zbiornik gromadzący skropliny, zbiornik gazów odłotowych, zbiornik zapasowy na składniki re-

akcji, dalej zawór redukcyjny oraz ogrzewacz wstępny względnie chłodnicę w przewodzie prowadzącym od zbiornika zapasowego do komory reakcyjnej. Urządzenie posiada ponadto cewkę wielkiej częstotliwości oraz źródło prądu do ogrzewania rozpylanych metali i zasilaną ze źródła prądu cewkę biegunową do kierowania względnie skupiania materiału rozpylanej katody. Urządzenie posiada wreszcie dodatkową, ogrzewaną oporowo katodę ze źródłem prądu lub katodę ogrzewaną dodatkowo cewką wielkiej częstotliwości i źródło prądu wielkiej częstotliwości albo katody ogrzewane łukiem świetlnym.

Wynalazek niniejszy wyjaśniają bliżej cztery przykłady wykonania, pokazane na rysunku, a mianowicie fig. 1 przedstawia schematyczny przekrój całości urządzenia do przeprowadzania reakcji chemicznych, fig. 2 — przekrój komory reakcyjnej z katodą ogrzewaną oporowo, fig. 3 — przekrój katody ogrzewanej prądem wielkiej częstotliwości, a fig. 4 — przekrój katody ogrzewanej łukiem świetlnym.

Według fig. 1 cyfrą 1 oznaczono naczynie reakcyjne do rozpylania katodowego, wykonane na przykład ze szkła, porcelany lub metalu, z odejmowanymi zamknięciami 2 i 3. Przez górną pokrywę przeprowadzona jest katoda wydrążona 4, odizolowana izolatorem 5, podczas gdy przez dolną pokrywę przechodzi poprzez izolator 7 anoda wydrążona 6. Katoda rozszerza się na końcu w postaci dziurkowanej płyty rozpylającej 8, a anoda, rozszerzona na końcu lejkowato, jest wyposażona w płytę dziurkowaną 9. Składniki reakcji wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej przez dziurkowaną płytę katodową, a produkty reakcji odprowadza się przez dziurkowaną płytę anodową, która może być wykonana w postaci sita. Liczbą 10 oznaczono źródło napięcia rozpylającego, które łączy się z anodą i katodą poprzez regulowany opornik 11. Liczbą 12 oznaczono zbiornik mie-

szaniny składników reakcji, który poprzez zawór redukcyjny 13 i podgrzewacz względnie oziębialnik 14 oraz izolator 15 łączy się z katodą wydrążoną. Część górna katody 4 może być otoczona warstwą izolacyjną, na przykład szklaną 16, która uniemożliwia rozpylanie się katody w miejscu niepożądanym.

Anoda łączy się poprzez izolator 17 z chłodnicą 18 do skraplania produktów reakcji oraz ze zbiornikiem 19 gromadzącym skropliny. Od zbiornika 19 prowadzi przewód 20 do pompy próżniowej 21, połączonej ze zbiornikiem 22, gromadzącym gazy odlotowe, które mogą być ewentualnie doprowadzane z powrotem do zbiornika 12.

Liczbą 23 oznaczono przewód dodatkowego gazu pomocniczego, jak wodoru, argonu, azotu, tlenku węgla, dwutlenku węgla lub podobnego gazu. Liczba 24 oznacza manometr, wykazujący ciśnienie w komorze reakcyjnej.

Liczbą 25 oznaczono cewkę, zasilaną ze źródła 26 prądu stałego i wytwarzającą pole magnetyczne w celu zbierania metalu, rozpylanego przez płytę katodową 8. Liczba 27 oznacza ekran, oddzielający cewkę 28 zasilaną prądem wielkiej częstotliwości ze źródła prądu 29. Cewka ta może być chłodzona wodą i służy do ogrzewania rozpylonego metalu. Wymieniona płyta katodowa 8 jest wykonana z metalu lub stopu metali, które mają ulec rozpyleniu.

Fig. 2 przedstawia komorę rozpylania 1 z anodą 31 o postaci lejka z sitem 30, służącą do odprowadzania produktów reakcji. Liczbą 32 oznaczono przewód, doprowadzający składniki reakcji, liczbą 33 — katodę w postaci ogrzewanego drutu, połączonego przewodami 34 ze źródłem prądu 35 poprzez regulowany opornik 36. Liczba 10 oznacza również źródło napięcia rozpylającego, połączone poprzez opornik 11 z katodą i anodą.

Fig. 3 przedstawia katodę wydrążoną

37, otoczoną chłodzoną cewką 38 wielkiej częstotliwości i zasilaną ze źródła prądu wielkiej częstotliwości 39. Liczba 40 oznacza cewkę, skupiającą rozpylony metal, zasilaną ze źródła 41 prądu stałego. Przewód, doprowadzający składniki reakcji, oznaczono liczbą 42.

Na fig. 4 liczba 43 oznacza elektrody metalowe łuku świetlnego, regulowane w zwykły sposób i tworzące katodę naprzeciw anody pierścieniowej 44. Źródło prądu 45 dostarcza prądu dla łuku świetlnego poprzez opornik regulowany 46. Liczba 47 oznacza potencjometr, włączony równolegle. Kontakt suwakowy 48 łączy się z biegunem ujemnym źródła 10 napięcia rozpylającego poprzez opornik 11, a drugi biegun tego źródła jest połączony z anodą 44. Cewka 53, zasilana ze źródła prądu 49 poprzez opornik regulowany 50, skupia rozpylony metal. Składniki reakcji doprowadza się przewodem 51, a jej produkty odprowadza przewodem 52.

Poniżej wyjaśniono bliżej działanie urządzenia na przykładzie zastosowania. W urządzeniu według fig. 1 doprowadza się ze zbiornika 12 mieszaninę dwutlenku siarki (SO_2) i tlenu (O) do komory reakcyjnej 1 poprzez podgrzewacz 14, w którym mieszanina zostaje ogrzana do $400^{\circ}C$, oraz poprzez elektrodę wydrążoną 4 do przestrzeni reakcyjnej.

Płyta katodowa jest wykonana z platyny, którą się rozpyla pod napięciem 2 000 woltów i przy natężeniu 10 mA. W przestrzeni reakcyjnej tworzy się w tych warunkach bezwodnik kwasu siarkowego, który odprowadza się przez anodę 6. Ciśnienie w przestrzeni reakcyjnej wynosi przy tym 1 mm słupa rtęci. Trójtlenek siarki zagęszcza się w chłodnicy 18 i zbiera w zbiorniku 19.

W podobny sposób można przeprowadzać również i reakcje związków organicznych, na przykład można otrzymywać z mieszaniny dwutlenku węgla i wodoru

metan. Stosuje się przy tym mieszaninę 1 objętości dwutlenku węgla i co najmniej 4 objętości wodoru. Jako katalizator rozpyla się katodowo nikiel. Temperatura reakcji wynosi 200 — 400°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzania reakcji chemicznych, znamienny tym, że substancje przerabiane doprowadza się w stanie stałym, ciekłym lub gazowym względnie w postaci par, ewentualnie po silnym rozdrobnieniu i zmieszaniu, do reakcji chemicznej ze sobą pod zmniejszonym ciśnieniem w komorze rozpylania katodowego w obecności katalitycznie czynnego materiału, zwłaszcza metalu lub stopów metali, rozpylanych katodowo pod działaniem elektrycznego napięcia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że doprowadzanie składników organicznych i nieorganicznych uskutecznia się przez jedną elektrodę, a odprowadzanie produktów — przez drugą elektrodę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że składniki reakcji podgrzewa się przed wprowadzaniem ich w pole rozpylania katodowego.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wrażliwe na działanie ciepła składniki reakcji chłodzi się przed wprowadzaniem ich w pole rozpylania katodowego.

5. Sposób wykonywania katod do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że katodę, mającą ulec rozpylaniu, wykonuje się z metali lub stopów metalowych, działających katalitycznie na przebieg procesów chemicznych.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że katodowo rozpylone metale lub stopy metalowe podgrzewa się podczas procesu za pomocą pola indukcyjnego wielkiej częstotliwości do temperatury

potrzebnej do przeprowadzenia reakcji.

7. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że jako metale lub stopy metalowe, mające ulec rozpyleniu, stosuje się metale ciężkie lub stopy metali ciężkich, zwłaszcza o wysokich punktach topnienia.

8. Sposób według zastrz. 1 i 5, znamienny tym, że materiały katodowe, jak metale i stopy metali, mające ulec rozpylaniu, podgrzewa się dodatkowo.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że katodę ogrzewa się dodatkowo oporowo.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że katodę ogrzewa się dodatkowo za pomocą prądu wielkiej częstotliwości.

11. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że katodę ogrzewa się dodatkowo łukiem świetlnym.

12. Sposób według zastrz. 8 — 11, znamienny tym, że katodę ogrzewa się dodatkowo aż do punktu bliskiego punktu topnienia metalu lub stopu metalowego.

13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamienny tym, że produkty reakcji zagęszcza się w chłodnicy połączonej z komorą rozpylania katodowego.

14. Sposób według zastrz. 13, znamienny tym, że nieskraplające się produkty reakcji zbiera się w zbiorniku gazu i ewentualnie ponownie doprowadza do reakcji.

15. Sposób według zastrz. 1 — 14, znamienny tym, że metale, rozpylone katodowo, skupia się i zbiera za pomocą cewki, przez którą przepływa prąd elektryczny, wytwarzający pole magnetyczne.

16. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 15, znamienne tym, że posiada komorę rozpylania katodowego, katodę i anodę, zasilane prądem do rozpylania katodowego, urządzenie do doprowadzania składników reakcji i odprowadzania produktów reakcji oraz dołączoną do niego pompę próżniową.

17. Urządzenie według zastrz. 16, znamienne tym, że posiada katodę, zaopatrzoną w dziurkowaną wymienną płytę do rozpylania katalizatora i wydrążoną w celu doprowadzania przez nią składników reakcji, oraz anodę zaopatrzoną w dziurkowaną płytę anodową, również wydrążoną w celu odprowadzania przez nią produktów reakcji.

18. Urządzenie według zastrz. 16 lub 17, znamienne tym, że posiada chłodnicę, połączoną z przewodem odprowadzającym produkty reakcji, zbiornik na skropliny i zbiornik na gazy odlotowe oraz zbiornik zapasowy na składniki reakcji, zawór redukcyjny i podgrzewacz względnie chłodnicę w przewodzie łączącym zbiornik zapasowy z komorą reakcyjną.

19. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tym, że posiada ogrzewającą cewkę wielkiej częstotliwości ze źródłem prądu do ogrzewania rozpylonego metalu.

20. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tym, że posiada cewkę biegunową, zasilaną ze źródła prądu stałego, do kierowania względnie skupiania rozpylonego materiału katodowego.

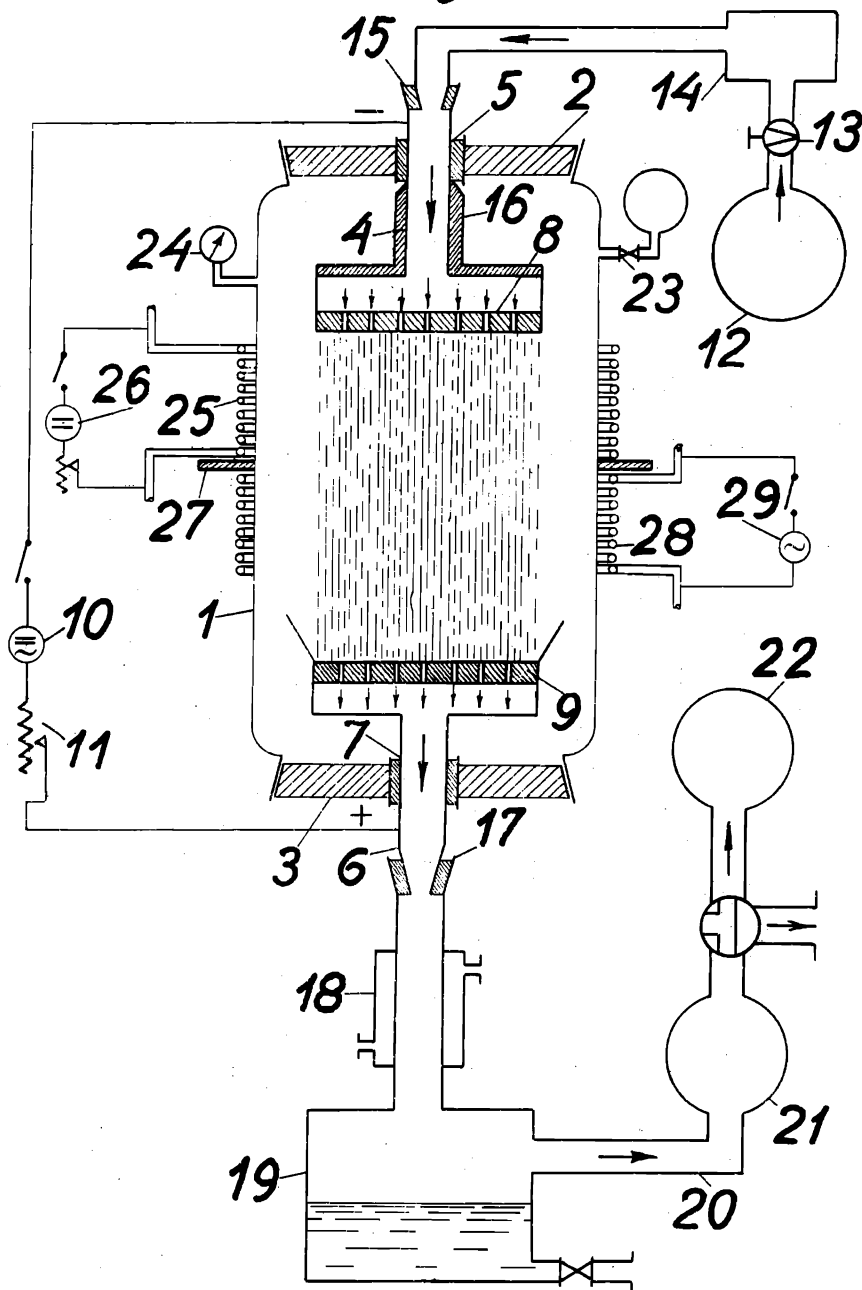
21. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tym, że posiada katodę dodatkowo ogrzewaną oporowo oraz źródło prądu ogrzewającego.

22. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tym, że posiada katodę dodatkowo ogrzewaną cewką wielkiej częstotliwości oraz źródło prądu wielkiej częstotliwości.

23. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tym, że posiada katodę ogrzewaną łukiem świetlnym.

Bernhard Berghaus
Zastępca: inż. Cz. Raczyński
rzecznik patentowy

Fig. 1



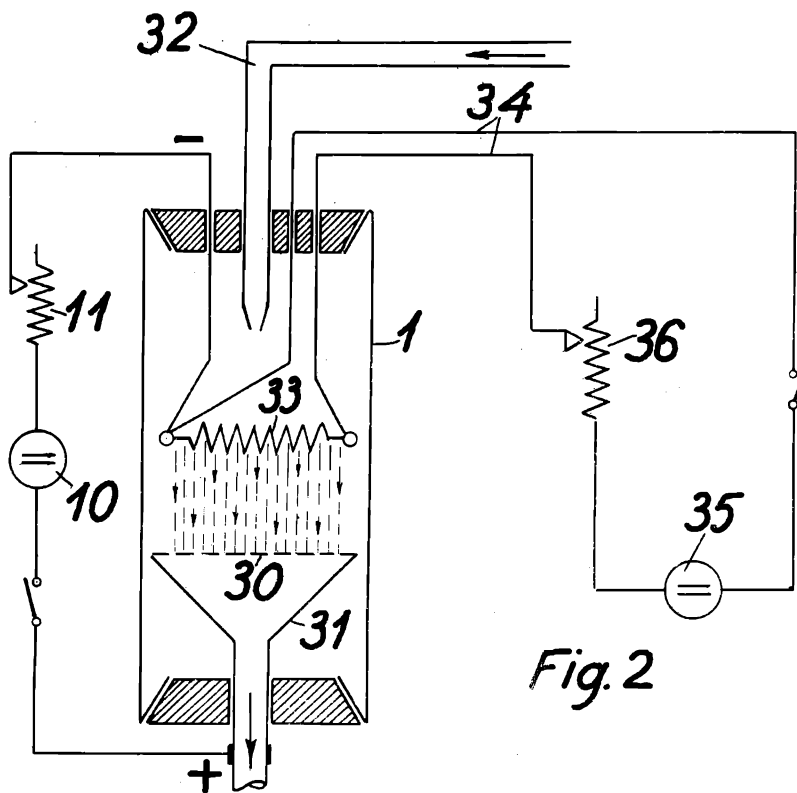


Fig. 2

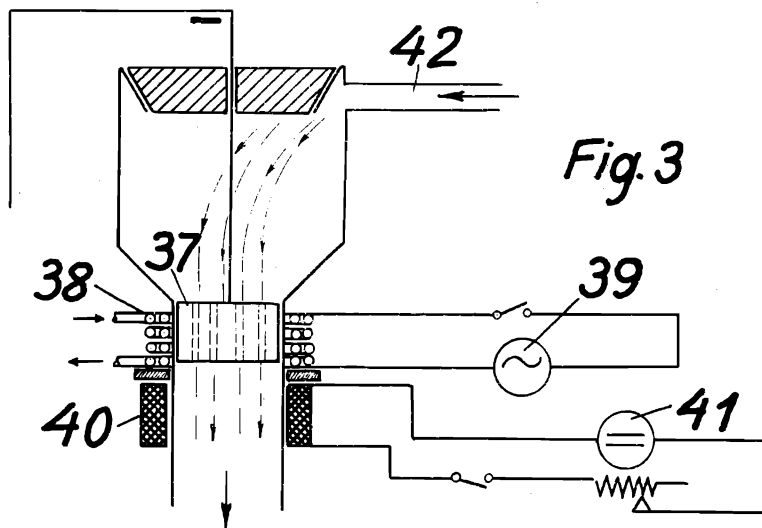


Fig. 3

Fig. 4

