

8 kwietnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *co 1c. 1/04*

Nr 3234.

Louis Duparc i Charles Urfer
(Genewa, Szwajcaria).

Kl. 12 k 3.

*12A, 1/04***Metoda wyrobu substancji katalizacyjnej.**

Zgłoszono 17 marca 1921 r.

Udzielono 17 października 1925 r.

Pierwszeństwo: 13 marca 1919 r. (Szwajcaria).

Przy pochłanianiu azotu, stosowaniem, na przykład, w syntetycznym sposobie wytwarzania amoniaku z azotu i wodoru, można otrzymać pomyślne wyniki przez zastosowanie w charakterze katalizatorów metali, które wytwarzają bezpośrednio w obecności azotu i przy ogrzaniu do pewnej temperatury azotki i których azotki ulegają ponownemu rozkładowi pod działaniem ciepła w atmosferze wodoru. Metale podobne w stanie czystym oddzielnie lub łącznie, albo łącznie ze swymi azotkami lub rzeczony azotki oddzielnie lub w mieszaninie stosuje się w stanie sproszkowanym. W grę wchodzić mogą lit, cer, uran, lantan, tor, tytan, metale ziem alkalicznych jak wapń, tor, stront, następnie cyrkon, wanad, molibden i t. d. Można rów-

nież stosować mieszaninę tych metali lub ich azotków z metalami grupy platynowej. Katalizatory składające się z podobnych metali umożliwiają reakcje bez stosowania nadciśnienia a więc pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturach względnie niskich, leżących pomiędzy 350° C i 600° C (stosownie do patentu Nr 2502). Najlepsze wyniki można osiągnąć, nie przekraczając przytem granic wskazanych temperatur, jeżeli stosować masę, złożoną z mieszaniny wymienionych metali lub ich azotków, albo pomienionych metali i ich azotków. Sposób przygotowania masy stanowi przedmiot niniejszego wynalazku.

W rozrzedzonej atmosferze powietrznej, w środowisku azotowym albo niekiedy wprost w powietrzu na metal odtleniający,

jak glin, magnez, wapń i t. p. działa co najmniej jeden z tlenków metali, które ogrzane w obecności azotu bezpośrednio wydzielają azotki, które następnie pod działaniem ciepła i wodoru rozpadają się zpowrotem.

Temperatura, w której zachodzi reakcja, zależy od stosowanego metalu i od odtlenianego tlenku. Po ostudzeniu powstaje sproszkowana masa, przez którą gazy mają przechodzić i która w pewnych wypadkach posiada własności pyroforyczne. Masa poczęści zawiera odtleniony metal albo jego azotek w wybitnie rozdrobnionym stanie, zmieszany z tlenkiem metalu odtleniającego, który (glin, magnezja albo wapno) stanowi bierne podłoże metalu czynnego. Metal czynny może również być stosowany samodzielnie albo w mieszaninie wyłącznie ze swymi azotkami, które powstają przy odtlenianiu tlenku w azocie albo w powietrzu. Metal ten znajduje się z biernym podłożem w ścisłej mieszaninie.

Masa tego rodzaju stanowi bardzo czynny katalizator, który z powodzeniem można stosować na przykład przy syntezie amoniaku pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze względnie niskiej. Masa znajduje także zastosowanie wszędzie tam, gdzie chodzi o wiązanie azotu.

Używane do wyrobu takiej masy tlenki są to przede wszystkim tlenki litu, uranu, ceru, potem lantanu, toru, wapniowców jak wapnia, baru, strontu, cyrkonu, wanadu i molibdenu, wolframu i t. p. Oziębienie masy po odtlenieniu tlenku może się odbywać na powietrzu albo lepiej w atmosferze azotu. W ostatnim wypadku masa składa się w przeważnej swej części z azotków odtlenionego metalu. Taka masa, jako katalizator, jeszcze skuteczniej będzie wiązała azot, niż gdyby zawierała sam tylko metal.

Masę przygotować można w sposób następujący: 1) Sproszkowane wapno nie-

gaszone zostaje zmieszane z drobnym proszkiem glinu. Mieszaninę praży się w tyglu, aż do powstania reakcji, która może zachodzić na powietrzu, w próżni, najlepiej zaś w atmosferze azotu. Następnie masa stygnie, tworząc proszek, zawierający glinę Al_2O_3 , zawierającą drobno rozpylony wapń oraz jego azotek. Masa ta posiada tę własność, że w jej obecności synteza amoniaku, t. j. reakcja pomiędzy azotem a wodorem zachodzi w temperaturze niższej aniżeli w tym wypadku, gdy reakcja odbywa się wyłącznie w obecności wapnia albo jego azotku w roli katalizatora, chociażby katalizator ten był jak najbardziej rozdrobniony. Wapń metaliczny działa na mieszaninę azotu i wodoru dopiero w $600^{\circ}C$ wówczas, gdy wapń w związku z gliną wywołuje reakcję już w 400° .

2. Miaszamy tlenek ceru z $1\frac{1}{4}$ częściami wagowymi przesianego i odtuszczonego proszku glinu. Mieszaninę ogrzewa się w atmosferze azotowej aż do odtlenienia tlenku ceru. Po ostudzeniu w azocie otrzymuje się czarną pyroforyczną masę, pochłaniającą w zwykłej temperaturze zarówno azot, jak wodór.

Magnez odtlenia w zupełnie podobny sposób. W niektórych wypadkach, kiedy tlenki stosowane powstają w niskich temperaturach, można stosować metody glino-termij. Jeżeli odtlenianie zapomocą glinu lub magnezu odbywa się zbyt gwałtownie, jak to zdarza się na przykład z tlenkiem litynu, można odtleniać zapomocą wapnia.

Dla więcej równomiernego rozkładu czynnego metalu lub jego związku azotowego w biernej podstawie można otrzymany przy pierwszej reakcji produkt poddać powtórному procesowi. W tym wypadku dodać należy pewną określoną ilość glinu, magnezu, względnie wapnia.

Jeżeli katalizator traci swe własności, można go wzmocnić przez dodanie glinu, magnezu lub wapnia oraz pewnej ilości

świeżego tlenku w takim stosunku, by % zawartego metalu po reakcji zachować bez zmiany.

W sposób powyższy można wyrabiać masę: 1) lityn i glina, albo lityn i magnezja lub wapno; 2) cer i glina, albo cer i magnezja lub wapno; 3) uran i glina, albo uran i magnezja lub wapno; 4) wapień i glina, albo wapień i magnezja; 5) bar i glina, albo bar i magnezja lub wapno; 6) stront i glina, albo stront i magnezja lub wapno; 7) lantan, tor i glina, albo lantan, tor i magnezja lub wapno; 8) cyrkon i glina, albo cyrkon i magnezja lub wapno; 9) wanad i glina, albo wanad i magnezja lub wapno; 10) molibden i glina, albo molibden i magnezja lub wapno; 11) wolfram i glina, albo wolfram i magnezja lub wapno.

Oprócz czystych metali w skład masy może wchodzić mniejsza lub większa ilość ich azotków.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda wyrobu masy katalizacyjnej, nadającej się zwłaszcza do wiązania azotu, znamienna tem, że metal odtleniający, jak glin, magnez, wapń i t. p. metale, działa w próżni albo w atmosferze powie-

trza lub azotu na jeden lub kilka tlenków metali, które po ogrzaniu w obecności azotu wydają związki azotowe, rozkładające się zpowrotem pod działaniem ciepła i wodoru, i wytwarzają sproszkowaną masę, zawierającą czysty metal albo jego azotek w mieszaninie z tlenkiem metalu odtleniającego, stanowiącym podłoże bierne metalu czynnego lub jego azotku.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że odtlenianiu poddaje się tlenki takich metali, jak lityn, uran, cer, lantan, tor, wapń, bar, stront, cyrkon, wanad, molibden i t. p. metale.

3. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że powstała masa stygnie na powietrzu, w próżni lub w atmosferze azotowej.

4. Masa katalityczna wytworzona według metody w zastrz. 1, znamienna tem, że zawiera podłoże bierne, złożone z gliny, magnezji lub wapna, w mieszaninie z jednym conajmniej z (wyżej) wyszczególnionych metali czynnych lub ich azotkami.

Louis Duparc.

Charles Urfer.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.