

25 lutego 1932 r.

2

C05c 3/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15325.

Kl. ~~16-14~~

16b 3/00

Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy)
i Albert R. Frank
(Berlin, Niemcy).

Sposób wiązania amonjakalnego azotu.

Zgłoszono 29 stycznia 1930 r.

Udzielono 28 grudnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 30 stycznia 1929 r. dla zastrz. 1—5 (Niemcy).

Wraz z szybkim wzrostem produkcji syntetycznego amonjaku szczególną wartość nabiera każdy nowy sposób, pozwalający przerabiać amonjak na stałe nawozy. Z punktu widzenia chemii rolniczej ważne jest przytem wytwarzanie związków, w postaci których amonjak dostawałby się do roli bez materiałów obciążających, obcych samej roli lub zmieniających ją w niepożądany sposób, np. zakwaszających. Następnie przyszły rozwój gospodarki sztucznymi nawozami winien wysunąć wymaganie, by postać sztucznego nawożenia bardziej niż dotychczas zbliżała się do naturalnych na-

wozów organicznych, w szczególności w tych krajach, w których niemożliwe jest ściśle połączenie gospodarki rolnej z hodowlą bydła.

Z tych względów nawrócono do dawnej propozycji wykorzystania, w celu wiązania amonjaku, torfu i innych materiałów naturalnych, zawierających kwasy humusowe. Jednakowoż zdolność tych ciał do pochłaniania amonjaku jest zbyt mała dla celów praktycznych. Jeśli się weźmie pod uwagę ilość związanego czysto fizycznie, a więc rozpuszczalnego w wodzie, zawartej w torfie, lub luźno adsorbowanego na powierzch-

ni amonjaku, który z tego powodu może się łatwo ulotnić i działać fizjologicznie ujemnie, to łatwo zauważyć, że czysto chemiczna zdolność torfu do wiązania amonjaku jest bardzo ograniczona i odpowiada zawartości wolnych kwasów humusowych. Jeśli ciężar równoważnikowy torfu oznaczyć cyfrowo przeciętnie jako 300 (porównaj Sven Odèn „Kwasy humusowe”) i założyć, że składa się on wyłącznie z kwasów humusowych, to maksymalną zawartość azotu takiego produktu, przeliczając na suchą substancję, należałoby oznaczyć jako 4,5%. Próby dowiodły, że w praktyce nie przekracza się 3%. Taka zawartość azotu dla współczesnych nawozów azotowych jest zbyt mała.

Zasada niniejszego wynalazku polega na tem, że drogą łagodnego utleniania w niskich temperaturach zwiększa się ilość kwasowych grup w substancji wyjściowej, a łącznie z tem i zdolność wiązania amonjaku. W tym celu korzysta się z samoutleniających własności kwasów humusowych, przyczem jako środek utleniający stosuje się powietrze lub też pierwiastkowy tlen innych mieszanin. Okazało się, że najkorzystniejsze temperatury robocze leżą pomiędzy 50° i 250°, jednakże przy odpowiednio przedłużonym czasie trwania reakcji można również stosować niższe temperatury. Doprowadzenie ciepła jest konieczne tylko przy zapoczątkowaniu reakcji; potem wystarcza do podtrzymania temperatury uwalniające się ciepło reakcji. Temperaturę reakcji reguluje się przez zmianę ilości powietrza lub jego składu. Część ciepła reakcji można również użyć do odparowania wody, zawartej w materiale wyjściowym. Utlenianie może poprzedzać wiązanie amonjaku, jednakże okazało się, że najkorzystniej jest przeprowadzać obie operacje jednocześnie. W tym wypadku przez materiał wyjściowy przepuszcza się w odpowiedniej temperaturze mieszaninę amonjaku z powietrzem, tak dobierając stężenie amonja-

ku, by z naczynia reakcyjnego uchodził gaz możliwie wolny od amonjaku. W celu regulowania szybkości utleniania można dodawać do materiałów wyjściowych katalizatory, ujemne lub dodatnie. Pod katalizatorami dodatnimi rozumie się sole metali alkalicznych, sole metali ziem alkalicznych lub też sole metali ciężkich, np. chlorek potasu, a pod katalizatorami ujemnymi rozumie się tlenki, wodorotlenki i węglany. Również do powietrza lub mieszaniny amonjaku z powietrzem można dodawać inne gazy, jak np. parę wodną, kwas węglowy. Reakcję można prowadzić nie tylko w suchym stanie, lecz również i na mokro, suspendując materiały wyjściowe w wodzie lub innych cieczach, przyczem można szczególnie dogodnie usuwać uwalniające się ciepło reakcji. Szczególnie korzystnie jest przytem pracować pod zwiększonym ciśnieniem. Bardzo celowo jest np. miazgę torfową, otrzymaną sposobem natryskiwania wodą pod ciśnieniem, poddawać dalszemu traktowaniu na mokro amonjakiem i powietrzem, ewentualnie pod ciśnieniem. Jako materiał wyjściowy służą kwasy humusowe, następnie materiały pochodzenia roślinnego, zawierające kwasy humusowe lub zbliżone do nich, jak torf, węgiel brunatny, zbutwiałe drzewo lub takie materiały, które mogą wytwarzać kwasy humusowe, jak roślinne odpadki, zawierające węglowodany, np. trociny. Produkty, otrzymane według niniejszego wynalazku, zawierają 10 — 20% azotu, a nawet więcej. Produkty te bądź same, bądź w mieszaninie z innymi środkami odżywczymi dla roślin stanowią już nawóz lub materiał polepszający glebę, jednakże dla celów technicznych można je dalej przerabiać.

Przy prowadzeniu procesu suchym sposobem otrzymuje się produkt bogaty w azot, posiadający jednakże bardzo mały ciężar właściwy w stanie sypkim (0,2—0,3), podczas gdy sposób mokry daje produkt uboż-

szy w azot o ciężarze właściwym w stanie sypkim (0,8—0,9). Z tego powodu korzystnie jest prowadzić proces w dwóch fazach w ten sposób, iż najpierw w procesie mokrym otrzymuje się gęsty materiał o mniejszej zawartości azotu, który następnie traktuje się na sucho amonjakiem i powietrzem celem otrzymania wartościowego produktu o większej gęstości w stanie sypkim.

W tym celu korzystnie jest najpierw traktować materiał w mokrym stanie w autoklawie amonjakiem i tlenem lub gazami zawierającymi tlen, a następnie po przesączeniu poddać suchemu traktowaniu mieszaninami powietrza z amonjakiem. Przy zastosowaniu opisanego sposobu do surowców lekkich, jak np. torf, otrzymane produkty posiadają wielką wadę ze względu na zbyt niski ciężar właściwy. Jeżeli np. bierze się jako materiał wyjściowy torf bagniskowy z mchu, to otrzymuje się produkt o ciężarze właściwym 0,2. Tak niski ciężar właściwy uniemożliwia poprostu transportowanie surowca, a poza tem nie pozwala na należyte wykorzystanie autoklawu, gdyż przy całkowitem wypełnieniu go daje zbyt mało substancji. Aby materiał wyjściowy był bardziej ścisły, a więc objętościowo cięższy, można go poddać przedewszystkiem tak zwanemu „mokremu zwęgleniu” np. zapomocą krótkotrwałego ogrzewania w temperaturach 80°C i pod ciśnieniem parą wodną przegrzaną przy temperaturach 180° — 200°. Dopiero tak potraktowany materiał wyjściowy poddaje się utlenianiu pod ciśnieniem i w obecności amonjaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wiązania amonjakalnego azotu, znamienny tem, że kwasy humusowe lub materiały roślinne, zawierające lub

mogące wytwarzać kwasy humusowe, zwłaszcza węgiel brunatny lub torf, poddaje się w temperaturach od 50° do 300°C łagodnemu utlenianiu gazami, zawierającymi tlen, głównie powietrzem, a przez otrzymane tą drogą produkty przepuszcza się gazowy amonjak.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że amonjak przepuszcza się jednocześnie z powietrzem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że do mieszaniny utleniającej dodaje się inne gazy, jak parę wodną lub kwas węglowy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że do stałego materiału wyjściowego dodaje się katalizatory, jak sole metali alkalicznych lub sole metali ciężkich.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że materiały wyjściowe suspenduje się w wodzie lub w innych cieczach.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że proces odbywa się pod zwiększonym ciśnieniem.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że wilgotny materiał wyjściowy poddaje się uprzedniemu zwęgleniu przez ogrzanie do 200°C przegrzaną parą wodną.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że materiał wyjściowy poddaje się w autoklawie pod ciśnieniem mokremu traktowaniu amonjakiem i zawierającymi tlen gazami, a po odsączeniu w suchym stanie traktuje się ponownie mieszaninami amonjaku z powietrzem.

Nikodem Caro.
Albert R. Frank.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.