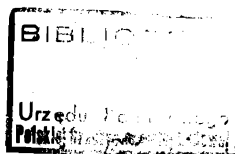


27 maja 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



COAC, 1/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 1479.

Kl. 12 k3.

„l'Air Liquide“, S-té Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation
des Procédés Georges Claude,
Paryż (Francja).

Sposób syntetycznego wyrobu amonjaku.

Zgłoszono: 18 maja 1920 r.

Udzielono: 30 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1917 r. (Francja).

Wiadomo, że wyrób syntetyczny amonjaku, wychodząc z jego części składowych mógł być wykonany technicznie tylko po doprowadzeniu do pewnego ciśnienia gazów przed reakcją. Dla tego ciśnienia proponowano rozmaite wielkości od 1 do 100 atm, działając przy temperaturze wyższej od żaru ciemnej czerwieni, przy zastosowaniu środka katalitycznego lub bez niego. Następnie Haberowi powiodło się wynaleźć sposób technicznego wyrobu, działając zarówno przy podniesionej stosunkowo temperaturze i przy zastosowaniu katalizatora, lecz używając znacznie wyższego ciśnienia jak to 100 do 200 atm, stosowanego już przy wyrobie gazów sprężonych, uważanego jednak za bardzo wysokie.

Zresztą sam Haber wskazał w swej pracy, dotyczącej się tego przedmiotu i wydrukowanej w „Czasopiśmie dla elektrochemji XIX wieku“

1913 roku, ciśnienia przy których pracował i które wahały się między wskazaniami powyżej liczbami, wzmiankował nawet, że teoretycznie zawartość NH_3 wzrasta stosownie do ciśnienia tylko wtedy, gdy warunki pozwalają na otrzymanie nieznacznych zawartości amonjaku i że dla większej koncentracji podniesienie ciśnienia nie jest tak korzystnem.

Skądinąd wiadomo, że przy ciśnieniach powyżej 200 do 300 atmosfer gazy, a mianowicie azot i wodór, wzięte oddzielnie lub zmieszane dają się sprężać mniej więcej z łatwością, co się wyraża przez określenie spółośności t. j. objętości właściwej materji, przyjętej za nieściśliwą i objętości najmniejszej, do jakiej można ścisnąć gaz. Z tego wynika, że przy tem sprężaniu gęstość gazów wzrasta wolniej niż ciśnienie i wskutek tego też samo dzieje się z działaniem, zwanem „działaniem mas“, stano-

wiacem jeden ze współczynników równowagi reakcji.

Wreszcie pod względem praktycznym jest hardzo trudno otrzymać ciśnienie wyższe od wymienionych, utrzymać przytem szczelność aparatów i skombinować ciśnienie z wysokimi temperaturami.

Z różnych więc powyższych względów należałoby porzucić wszelką myśl przekroczenia ciśnień od 150 do 200 atmosfer, stosowanych dotychczas przy wyrobie sprężonych gazów. W rzeczywistości wszystkie badania od czasu Habera były prowadzone w kierunku możliwie największego obniżenia ciśnienia działającego.

Otóż obecni wynalazcy znaleźli, że w przeciwieństwie do wymienionego powyżej dążenia, można zastosować w sposób zwyczajny ciśnienia znacznie wyższe niż wymienione, że stosowanie nadzwyczaj wysokich ciśnień o 400 — 2000 atm ma liczne zalety i cała czynność odbywa się bez trudności w warunkach, opisanych poniżej. Ciśnienia te, nieużywane jeszcze dotąd, spotykają się w artylerji i nadano im nazwę nadciśnień. Wynalazcy określili warunki pozwalające na zastosowanie tych ciśnień lub wymagające ich. Wbrew temu, co można było przypuszczać, obecność katalizatora jest konieczna, lecz zwiększenie wydajności reakcji pozwala unikać silnych katalizatorów, które są drogie, lecz można brać katalizatory znane np. żelazo.

Doświadczenia wykazały, że najodpowiedniejsza temperatura jest 500 — 700°C stosownie do właściwości katalizatora. Również, nawet przy zastosowaniu mniej silnych katalizatorów otrzymuje się praktycznie odpowiednie współczynniki przetwarzania.

Wreszcie wynalazcy wykryli, że nawet przy aparatach o słabej stosunkowo wydajności, reakcja raz rozpoczęta nie potrzebuje dla swego podtrzymania ciągłego doprowadzania ciepła. Nadmiar ciepła, który powinien być usunięty przez odpowiednie ostudzenie zewnętrznej powierzchni środka katalizującego w strefie reakcji, może być łatwo zebrany pod nadającą się zużytkować postacią np. w postaci pa-

ry wodnej o wysokiem ciśnieniu, która mogłaby np. dostarczyć części siły napędnej, niezbędnej do wykonania procesu.

Z powodu osiągniętego wysokiego współczynnika złączenia i ciśnienia przy procesie, otrzymany amonjak może być łatwo skroplony za pomocą obiegu zimnej wody za wyłączeniem wszelkiego innego specjalnego środka chłodzącego. W ten sposób unika się trudności technicznych, opisanych przez Habera. Daje się to osiągnąć bez znacznej straty ciepła aparatów pod ciśnieniem, których jedna część jest nagrzana do wysokiej temperatury, a druga ostudzona dość nisko mniej więcej do 30°C poniżej zera, co jest koniecznem w tym wypadku do skroplenia amonjaku.

Dalej zamiast przepuszczać kilkakrotnie raz za razem mieszaninę reakcyjną nad tym samym katalizatorem, dodając po każdym przepływie cokolwiek świeżej mieszaniny, jak to ma miejsce w znanych dotychczas sposobach, znaleziono korzystnem przepuszczać mieszaninę stopniowo nad katalizatorami, umieszczonemi w szereg zwykle w ilości dwóch do trzech (jedynie dla 1000 atm) wskutek wysokiego współczynnika przetwarzania. Sposób ten pozwala na usuwanie gazów nazewnątrz po przejściu nad ostatnim katalizatorem, zawierających, oprócz nieznacznej pozostałości niezwiązanego azotu i wodoru, także domieszki, jak argon, jeżeli azot był wzięty z powietrza atmosferycznego. Z tego wynika, że proces odbywa się w sposób ciągły, podczas gdy przy znanych, dotychczas sposobach koniecznem jest przerywanie od czasu do czasu procesu dla usunięcia nazewnątrz odpadków, jakie się powoli gromadzą.

Dzięki obecnemu sposobowi wydajność amonjaku wzrasta znacznie, ponieważ czynnik przetwarzania może dochodzić do 50% przy działaniu pod ciśnieniem 1000 atm podczas gdy przy dawnych sposobach nie przekraczał 11 do 14%.

Załączony przy niniejszym rysunek schematyczny przedstawia jeden z typów aparatu do wykonania obecnego procesu.

Przypuśćmy, że mieszanina azotu i wodoru, złożona z 3 części objętościowych wodoru na jedną część azotu zostaje ściśnięta zapomocą znanych maszyn przy 100 atm. W tym stanie mieszanina ta zostaje wessana przez rurkę t i po ewentualnym przepływie przez oczyszczacze, nie przedstawione na rysunku, przez specjalny kompresor o bardzo wysokiem ciśnieniu, zwany nadkompresorem, $C_1 C_2$. Maszyna ta składa się np. z dwóch stopni i z dwóch cylindrów z nurnikami p, p' . W pierwszym stopniu ciśnienie mieszaniny zostaje podniesione ze 100 do 350 atm, w drugim zaś z 350 do 1000.

K jest to pierwszy katalizator, do którego mieszanina o nadciśnieniu dopływa przez t, B . Aparat ten składa się z bardzo szerokiej rury T bez szwów ze stali lub odpowiedniego metalu o wysokiej odporności mechanicznej, a nieznacznem przewodnictwie cieplnem, zamkniętej na prawym końcu, w której umieszczona jest współśrodkowa węższa rura T_1 otwarta na prawym końcu i prowadzona na swym swobodnym końcu w pierścieniu dziurkowanym. Ta druga rura, zawierająca z prawego końca substancję katalizującą, jest umocowana na lewym końcu w korku metalowym A , naciśniętym szczelnie (zapomocą wstawionych uszczelnień np. miedzianych) na lewy koniec zewnętrznej rury. W korku A jest osadzona szczelnie druga rura szeroka G , tworząca skraplacz i otoczona w tym celu pochwą E z cyrkulacją wody.

Rura G rozszerza się u dołu w części F , gdzie się gromadzi skroplona ciecz, usuwana nazewnątrz przez kurek R , podczas gdy niezwiązane gazy kierują się przez rurę H do drugiego katalizatora K' i, o ile tego potrzeba, do trzeciego, których rozmiary mogą być mniejsze.

Lewa część zespołu T, T_1 tworzy wymiennic ciepła, gdzie mieszanina gazowa, dopływająca przez B , ogrzewa się do temperatury reakcji, dzięki wytworzonemu przez nią ciepłu. W prawej części mieszanina ta pośredni-

czy w odprowadzaniu ciepła reakcji nazewnątrz. Spostrzeżono, że nieznaczne wymiary środkowej rury, wynik bezpośredni nadzwyczajnego ciśnienia, ułatwia znacznie odprowadzanie poprzez ścianki ciepła, rozwiniętego dla uzyskania najodpowiedniejszej dokładnej temperatury, ponieważ wielka ilość ciepła jest wytworzona w bardzo małej objętości.

Tu odprowadzanie pewnej ilości ciepła o wysokiej temperaturze poprzez stosunkowo nieznacznym przekrój przejścia wywołuje znaczną różnicę temperatury pomiędzy wewnętrzną komorą katalizy i zewnętrzną ścianką pochwy, wytrzymującej ciśnienie; różnica ta zostaje osiągnięta przez to, że pochwa jest utworzona, jak to powiedziano powyżej, z metalu o złym przewodnictwie ciepła. Z tego wynika, że warstwy zewnętrzne pochwy, pozwalając całkowicie na odprowadzanie znacznej ilości ciepła nazewnątrz, utrzymują się przy dość niskiej temperaturze, by nie narazić odporności mechanicznej metalu i swej nieprzenikliwości względem gazów. Zresztą, o ile jest potrzebnem, można ułatwić osiągnięcie niskiej temperatury zewnętrznej przez umieszczenie między komorą reakcyjną a wewnętrzną ścianką, wytrzymującą ciśnienie, warstwy substancji izolującej, jak to azbestu, który zwiększy różnicę temperatury między wnetrzem komory reakcyjnej i zewnętrzną częścią pochwy, wytrzymującą ciśnienie. Na załączonym rysunku ta warstwa izolująca znajduje się naprzeciwko wewnętrznej ścianki rury T .

Naturalnie, reakcja nie rozpoczyna się sama przez się. Zapoczątkować ją można, np. przez działanie ogrzewacza elektrycznego, umieszczonego około prawego końca rury T ; prąd elektryczny zostaje wstrzymany z chwilą zacementowania reakcji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób syntetycznego wyrobu amoniaku z jego elementów, pod ciśnieniem i przy podniesionej temperaturze i odzyskaniem przed

reakcją ciepła, wytworzonego przez gazy, które już reagowały, tem znamienny, że wywierane ciśnienie znajduje się w granicach 400 do 2000 atm, że proces odbywa się przy zastosowaniu zwykłej substancji katalizującej, i że po rozpoczęciu reakcji, osiągniętej przez doprowadzanie ciepła zewnętrznego, temperatura reakcji utrzymuje się na wysokości 500° do 700°C przez ciepło wytworzone przez łączenie, przyczem nadmiar tego ciepła zostaje odprowadzony nazewnątrz.

2. Sposób według zastrz. 1, tem znamienny, że mieszanina gazowa przepływa w postaci

ciągłego prądu stopniowo przez kilka katalizatorów, zaopatrzonych w wymienniacze ciepła i umieszczonych jeden za drugim, i że po przejściu przez każdy katalizator i przenośnik, zostaje skroplona zapomocą zimnej wody większa część wytworzonego amonjaku, i że pozostałość gazowa ostatniego skroplenia uchodzi nazewnątrz strumieniem ciągłym.

**„l’Air Liquide“, S-té Anonyme pour l’Etude
et l’Exploitation des Procédés
Georges Claude.**

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

