

30 sierpnia 1926 r.

2

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urząd
Patentowy

CO1c 1/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3724.

Luigi Casale
(Terni, Włochy).

Kl. ~~12 k 3~~

12K, 1/04

Sposób syntetycznego otrzymywania amonjaku.

Zgłoszono 1 września 1922 r.

Udzielono 15 grudnia 1925 r.

Niniejszy wynalazek dotyczy nowego sposobu otrzymywania amonjaku ze swych pierwiastków: wodoru i azotu. Badania nad równowagą między wodorem, azotem i amonjakiem wykazały, że równowaga dla tych temperatur, przy których ona w obecności odpowiednich katalizatorów dostatecznie prędko się wytwarza, prawie całkowicie przesunięta została w stronę wodoru-azotu. Badania w tym kierunku przeprowadzał Nernst, wiedziony czysto naukowymi względami, celem otrzymania koncentracji amonjakałnych, nadających się do ścisłego określenia. Badania te przeprowadzane były na zasadzie dostatecznie znanego prawa formułowanego przez Le Chatelier, fizyko-chemicznej równowagi pod wyższymi ciśnieniami. Tym sposobem mógł Nernst wskazać drogę, którą trzeba iść,

chcąc urzeczywistnić techniczne otrzymanie amonjaku z jego pierwiastków. Techniczne otrzymanie nastąpiło w rzeczywistości wkrótce potem.

Znany jest techniczny sposób otrzymania drogą syntezy amonjaku z pierwiastków, który polega na tem, że mieszaninę wodoru i azotu przeprowadza się pod wysokim ciśnieniem w wyższej temperaturze w obecności katalizatora; pozostającą po reakcji masę gazową ochładza się do niskiej temperatury, celem wydzielenia powstałego amonjaku i przeprowadza się znów gazy oswobodzone od amonjaku, po dodaniu do nich odpowiedniej ilości mieszaniny wodoro-azotu, dla zastąpienia gazów zużytych do wytworzenia amonjaku nad katalizatorem. Działalność może się odbywać bez przerwy w zamkniętym biegu

obrotowym, w który wprowadza się ciągle pod wysokim ciśnieniem świeże ilości mieszaniny wodoru-azotu, z którego wydziela się odpowiednia ilość powstałego amonjaku. Podane dla przykładu wysokości ciśnień wynoszą około 150 atm. Najgłówniejszą wadą tego biegu obrotowego, odbywającego się pod wymienionem wysokim ciśnieniem jest trudność wydalania możliwie największej ilości amonjaku z obiegu gazów. Do osiągnięcia tego celu potrzeba chłodzić gazy, które już działały na siebie do temperatury od 40° do 50° C niżej zera, co wymaga nadzwyczajnie drogiego urządzenia maszyn chłodzących, albo też można amonjak wydzielić pod ciśnieniem krążącej wody, co zmniejsza trochę koszty urządzenia, ale zato dostarcza produkt mniejszej wartości, jakim jest roztwór wodny amonjaku w porównaniu z amonjakiem bezwodnym.

Ze względu na dający się osiągnąć w praktyce stosunek procentowy gazów, łączących się pod wskazanymi ciśnieniami, jest koniecznem przy podanym sposobie wydzielenie możliwie całkowitej ilości amonjaku z obiegu przed ponownem przeprowadzeniem pozostałych gazów nad katalitycznymi czynnikami.

Brak ten usuwa się przy pomocy innego znanego technicznego sposobu syntetycznego otrzymywania amonjaku, gdzie kataliza odbywa się pod ciśnieniem 1000 atm z tym rezultatem, że procent katalitycznego połączenia pierwiastków potraja się i że staje się możebnem odprowadzenie prawie całkowitej ilości powstałego amonjaku zapomocą zwyczajnego chłodzenia wodą przy normalnej temperaturze.

Wyższy procent składników mieszaniny gazowej, t. j. wodoru i azotu, biorących udział w reakcji, przy stosunkowo mniejszej masie tejże mieszaniny, wywołuje przy nowych wysokich ciśnieniach znaczne i niebezpieczne podwyższenie temperatury gazów i czynnika kontaktowego. Im większe są aparaty używane do katalizy, tem groź-

niejszy jest niebezpieczeństwo i liczne proponowane dotychczas sposoby do usuwania go nie mogły rozwiązać skutecznie tego ważnego zagadnienia. Na zasadzie niniejszego wynalazku ustalone zostało, że wszelkie niebezpieczeństwo przegrzewania się czynnika kontaktowego usuwa się, nie zważając na wysokość temperatury, jeżeli wprowadza się do katalitycznej przestrzeni wraz z mieszaniną gazów pewną ilość amonjaku i to w tak odmierzonej ilości, że wywiera ona prędkie wpływy na przebieg reakcji wtedy, kiedy przy podniesieniu się temperatury katalizatora procentowa ilość składników mieszaniny gazowej, biorących udział w reakcji się obniża. Można urzeczywistnić to bardzo zwyczajnym sposobem, oddalając z produktu reakcji tylko część wytworzonego amonjaku. Początkowa obecność produktu reakcji wytwarza zmniejszenie się wytwarzania amonjaku w tym stopniu, w jakim temperatura czynnika kontaktowego podnosi się i to w większym stosunku niż się zmniejsza stężenie równowagi, tak że przy każdej temperaturze, przy której stężenie równowagi amonjaku równa się początkowemu stężeniu, wytwarzanie się amonjaku ustaje. Jeżeli np. początkowe stężenie amonjaku w mających reagować gazach równa się 5 i przy pracy pod ciśnieniem 700 atm ilość procentowa poszczególnych składników mieszaniny, wchodzących w reakcję, obniża się przy określonym czynniku kontaktowym przy temperaturze 500° C tylko nieznacznie, natomiast procent ten obniża się bardzo mało przy użyciu tego samego katalizatora i przy temperaturze 750° C. W rzeczywistości stężenie równowagi wynosi w pierwszym wypadku 37%, w drugim zaś wynosi zaledwie 9%, tak że najwyższe możebne rozwinięcie się ciepłoty w drugim wypadku, zamiast stanowić około $\frac{1}{4}$ tego, co w pierwszym wypadku, spada wskutek początkowej obecności 5% produktu reakcji do $\frac{1}{8}$.

Przez wzgląd na to, że wysoki procent

składników mieszaniny, łączących się na amonjak, jest główną przyczyną niebezpieczeństwa przegrzewania się katalizatora, jest naturalnem, że to samo niebezpieczeństwo istnieje, jeżeli zamiast pracować przy bardzo wysokich ciśnieniach, używałoby się bardzo aktywnego czynnika kontaktowego, tak że kataliza odbywałaby się przy niższych temperaturach niż zwykle używana. Zapomocą katalizatora, który np. pracowałby regularnie przy 400° C temperatury i ciśnieniu 200 atm mogłoby się otrzymać stężenie amonjaku 36%. Łatwo przewidzieć, że także w tym wypadku, jeżeli temperatura katalizatora z jakiegokolwiek bądź przyczyny podniosłaby się, początkowa obecność amonjaku w mających reagować gazach, bardzo prędko wywarłaby wpływ na ilość procentową składników mieszaniny łączących się na amonjak, wskutek tego na ilość ciepła reakcyjnego. Tak jak przy 600° zawartość amonjaku w równowadze równa się 8,25%, ilość ciepła reakcyjnego obrotu jest przeszło $\frac{3}{4}$ razy mniejsza niż ilość ciepła przy 400° C, gdy przy początkowym stężeniu 5% amonjaku stopień ciepła

przy temperaturze 400° C obniża się tylko o $\frac{1}{7}$, a przy 600° C — o $\frac{9}{10}$.

W dodatku ciepło właściwe mieszaniny reakcji podnosi się w obecności amonjaku, co też wpływa na osiągnięcie zmniejszenia niebezpieczeństwa przegrzewania w czynniku katalitycznym. Wreszcie dalsza korzyść niniejszego wynalazku polega na tem, że w początku katalizy okazuje się dodatni wpływ obecności produktu reakcji na działanie i wytrzymałość czynnika kontaktowego.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego otrzymywania amonjaku z wodoru i azotu, będących pod wysokiem ciśnieniem, znamienny tem, że prowadzi się mieszaninę tych gazów nad czynnikiem kontaktowym, mieszając je z odmierzoną ilością produktu reakcji w ten sposób, że ilość ciepła reakcji reguluje się.

Luigi Casale.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

