

23 czerwca 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



Urząd
Patentowy

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO1C, 1/04

Nr 3457.

Kl. 12 k 3.

„L'Air Liquide” Société Anonyme pour l'Étude et l'Exploitation
des Procédés George Claude
(Paryż, Francja).

Sposób bezpośredniej syntezy amoniaku.

Zgłoszono 26 sierpnia 1920 r.

Udzielono 16 listopada 1925 r.

Pierwszeństwo: 8 września 1919 r. (Francja).

Wiadomo, że kiedy wytwarza się połączenie wodoru z azotem pod wspólnym działaniem stosownych ciał katalizujących, oraz dostatecznej temperatury i bardzo wielkich ciśnień równych lub przewyższających 400 atm, które w poprzednich patentach nazwano nadciśnieniem (mianowicie w patencie francuskim Nr 503281 na „Sposób urzeczywistnienia chemicznych syntez egzotermicznych, wytwarzanych pod ciśnieniem i przy wysokiej temperaturze”), — czynnik łączący osiąga wartości bardzo wysokich, mogących praktycznie dochodzić do 50% pod ciśnieniem 600 atm.

Wielkie ilości ciepła są tym sposobem

wydzielane na jednostkę objętości katalizującego pomieszczenia i wyeliminowanie tego ciepła poprzez ściankę aparatu reakcyjnego stanowi zadanie tem trudniejsze, im większą jest siła aparatu. Jeżeli, pomimo użycia węzownic zewnętrznych, przez które przebiega woda lub też pomimo użycia płaszcza, w którym eliminowane ciepło służy do wytworzenia pary wodnej pod wysokim ciśnieniem, zgodnie z patentem francuskim wskazanym powyżej, — ilość ciepła mającego być wydalonem na jednostkę powierzchni ścianki staje się większą od zdolności przepuszczania ciepła tej ścianki, będzie to wymagało podłużenia a-

paratu katalitycznego o wiele więcej, niż byłoby koniecznem, jeżeliby ciepło mogło być wydalone z łatwością.

Z drugiej strony krążenie cieczy ochładzających wewnątrz aparatu jest trudne do urzeczywistnienia, z przyczyny warunków specjalnych ciśnienia i temperatury, przy których krążenie to winno mieć miejsce.

Trudność wydalenia nazewnątrz ciepła reakcyjnego może zresztą doprowadzić do innej konsekwencji, która może poważnie narazić trwałość aparatów. Ażeby to zrozumieć, trzeba zauważyć najpierw, że jeżeli ciepło reakcji, odpowiadające czynnikowi połączenia o 50%, wziętego tu jako przykład i możliwego, dzięki użyciu nadciśnienia, mogłoby być utrzymane w gazach reakcyjnych, to ciepło to mogłoby je ogrzać od 400 do 500°C ponad ich pierwotną temperaturę reakcji, na przykład 550°C, to znaczy doprowadzić gazy do 1000° lub 1100°C. Oczywiście, taka temperatura nie może iść w parze z zawartością 30% amoniaku w gazach, która odpowiada czynnikowi połączenia o 50% i reakcja, która według przypuszczenia jest adiabatyczna, jest niezbędnie ograniczona. Jednakże, ponieważ jednym z wyników nadciśnienia jest utrzymywanie procentowości w równowadze i o wartościach wysokich, i ponieważ z drugiej strony reakcja dąży tem prędzej do możliwej granicy, im prędzej temperatura podnosi się z racji samej reakcji, wpływa z tego, że pomimo wszystko można będzie otrzymać bardzo szybko znaczną część 50% połączenia prawie że metodą adiabatyczną, przedewszystkiem w silnych aparatach, gdzie są wytwarzane ogromne ilości ciepła w porównaniu ze zdolnością przepuszczania ciepła przez ścianki. Wpływa z tego podniesienie raptowne temperatury gazów reagujących, dochodzące na przykład do 200° lub 250°C począwszy od pierwszych skutecznych warstw pomie-

szczenia katalitycznego. Jeżeli więc gazy reagujące stykają się z ciałem katalizującym, stosownie do zwykłej praktyki, po całkowitem przyprowadzeniu ich do początkowej temperatury reakcji przez przejście ich w kierunku odwrotnym w przyrządzie zamieniającym temperaturę i przy pośrednim kontakcie gazów już reagowanych, — temperatura ich szybko podniesie się o 600°C, na przykład do 800° lub 850°C począwszy od pierwszych skutecznych warstw pomieszczenia katalitycznego. Reakcja nie będzie mogła więc rozwinąć się w miarę, jak wyeliminowaniem będzie ciepło przez ścianki lub inaczej, na drodze przebiegu gazów przy kontakcie ciała katalizującego. Prócz tego, i to jest czynnik podstawowy, który należy podkreślić, temperatura o 800°C może być przyczyną poważnego niebezpieczeństwa z racji wytrzymałości aparatu reakcyjnego. Temperatura ta zdolna jest przez swą znaczną wysokość albo szkodzić jakości ochronnej warstwy, termicznie i chemicznie izolującej, o której wspomniano w poprzednich patentach (mianowicie w patentach francuskich Nr 504893 i 505009), lub też zagrażać wytrzymałości ścianki naczynia, jeżeli jest ona utworzona ze spiżu, wytrzymałego tylko na temperaturę 600° do 700°C lub też na działanie chemiczne, które temperatura ta wywołuje.

Pod każdym więc względem niezbędnem jest — i taki jest mianowicie cel niniejszego wynalazku — znaleźć sposób ograniczenia temperatury inny, niż znany sposób eliminowania ciepła poprzez ściankę aparatu lub też wewnętrznego krążenia ochładzających cieczy.

Sposób ten, określając go w ogólności, polega w zasadzie na tem, że kiedy reakcja jest już rozpoczęta, kieruje się część gazu, regulowanego odpowiednio do potrzeby wprost na ciało katalizujące bez poprzedniego podgrzewania zapomocą prze-

chodzenia w wymienniaczu ciepła lub też w inny sposób, następnie miesza się z częścią gazu, który doprowadzony, będąc ciepłym, krąży na cieple katalizującym; spożytkowuje się więc wprost w najbardziej skuteczny sposób zdolność własną ogrzewania tych gazów, ażeby ograniczyć temperaturę reakcji.

Sposób ten może być zastosowany różnie; dwa zastosowania, dla przykładu są uwidocznione na załączonych rysunkach. Na każdym z nich pomieszczenie *T* katalizatora wykonane ze specjalnego metalu, uchylającego użycie wewnątrz warstwy izolującej, wejście gazów reakcyjnych *A*, przyrząd *E* wymieniający ciepło między gazami wchodzącymi i wychodzącymi przez *B*. Ciało katalizujące *C*, kran *R*, przez który kieruje się po rozpoczęciu reakcji część gazu dla bezpośredniego zetknięcia się z ciałem katalizującym.

Druga część ogrzewa się przy przechodzeniu w przyrządzie *B*, wymieniającym ciepło do wysokości, niezbędnej dla reakcji, następnie krąży w zetknięciu się z ciałem katalitycznym, łącząc się z nim stopniowo.

Podług fig. 1 sposób postępowania polega na domieszaniu do tej ostatniej części, również stopniowo i jednocześnie na samym cieple katalizującym pozostałości chłodnych gazów, przepuszczonych zapomocą serii kanałów *c* i kranów regulujących *r*. Wskutek ochłodzenia wynikłego przez wpuszczanie zimnych gazów do masy reagującej i wskutek zmniejszenia się szybkości reakcji, która to szybkość wywołana jest przy jednakowej temperaturze zawartością coraz większą amonjaku, zwraca się uwagę, że tym sposobem ma się możliwość regulowania temperatury tak, aby nie przeszła ona w jakimkolwiek punkcie wysokości pożądanej na przykład 650°C. Wysokość ta będzie przy innych tych samych warunkach tem niższa, im niższy będzie

stosunek gazu, przechodzącego przez *E*, a stosunek ten może dojść do jednej trzeciej całkowitej ilości mieszaniny gazowej, ponieważ ciepło reakcji, które mogłoby ogrzać całość gazów o więcej niż 400°C, jest zrównoważone przez ogrzanie do 600°C, t. j. do temperatury reakcji, poczynając od chwili kiedy $\frac{2}{3}$ masy gazowej nie przechodzi przez aparat zamienny *E*.

Fig. 2 uwidacznia sposób działania prostszy polegający na wprowadzeniu odrazu części chłodnych gazów naokoło pomieszczenia katalitycznego, oddzielonego na części swej długości od naczynia zewnętrznego *T* koncentrycznym płaszczem *F*. Ten sposób, w porównaniu z poprzednim, ma tę zaletę, że krążenie chłodnych gazów w pierścieniowej przestrzeni, zawartej między płaszczem i naczyniem, działa jak ekran, ochraniający ściankę w miejscu, gdzie właśnie reakcja może być największa wskutek procentowości amonjaku, odbiegającej od procentowości w czasie równowagi. Jednakże wprowadzenie gazów chłodnych do pierścieniowej przestrzeni, nie powinno mieć miejsca na początku pomieszczenia katalitycznego, gdyż gazy reagujące, nie posiadając tam dostatecznej temperatury, sparaliżowałyby reakcję przez obfity ich dopływ do tego miejsca. Punkt wprowadzenia *P* chłodnych gazów powinien więc być w miejscu, gdzie reakcja gazów ciepłych mogła osiągnąć pewny rozwój, gdzie temperatura jest na przykład 700° lub 750° C, którą to temperaturę ścianka nigdy nie osiągnie wskutek roli ekranu, jaką grają chłodne gazy, wyżej wspomniane.

Chłodne gazy przenikają stopniowo do pomieszczenia katalitycznego, dzięki małym otwórkom *O*, zrobionym wzdłuż płaszcza *F*, i ażeby większa część gazów nie dążyła tylko przez otwórki górne, przestrzeń pierścieniowa może być wypełniona ziarnkami ciała niekatalitycznego, wielko-

ści identycznej z ciałem katalitycznym dla wytworzenia straty siły jednakowej w całości kształcie aparatu. Regulowanie stosunku między ilością gazu chłodnego i ciepłego wykonywa się zapomocą kranu *R* podług wskazań aparatu termoelektrycznego.

W urządzeniach poprzednio opisanych, gazy wychodzące unoszą część ciepła reakcji, mianowicie wszystko to ciepło, które nie było rozsiane przez zewnętrzną powierzchnię aparatu katalitycznego, i ilość tego ciepła mogłaby być całkowita, gdyby aparat ten nazewnątrz nie przepuszczał ciepła. W tym wypadku, dzięki krążeniu około $\frac{1}{3}$ traktowanych gazów w przyrządzie, zmieniającym temperaturę, temperatura gazów wychodzących w *B* byłaby obniżona do 400° C, która to temperatura jest dopuszczalną ze względu na wytrzymałość aparatów, łączników i kranów. Aparat, zmieniający temperaturę, podlega różnicy ciśnienia, wskutek czego wysoka temperatura ma mało dla niego niedogodności. Ciepło gazów wychodzących może być ewentualnie użyte następnie, naprzykład, do wytworzenia siły pędnej, jednakże przed wyeliminowaniem amonjaku, który zawarty jest w gazach.

Jeżeli wbrew temu, co jest przedstawione na rysunkach, naczynie jest z metalu, wymagającego warstwy termicznie i chemicznie izolującej, trzeba naturalnie zachować cyrkulację ciepła poprzez ściankę dosyć intensywną, ażeby spowodować przez tę warstwę izolującą spadek temperatury dostateczny, ażeby pozwolić wypełnić tej warstwie rolę ekranu termicznego. Trzeba będzie więc w tym wypadku przedsięwziąć pewne ochłodzenie przez zewnętrzną powierzchnię aparatu katalitycznego i wskutek tego zmniejszyć ilość chłodnych gazów, pochodzących z kranu *R*.

Do puszczenia w ruch aparatów poprzednio opisanych, można nagrząć elek-

trycznie wewnątrz aparatu zapomocą urządzeń opisanych w poprzednich patentach, mianowicie w pierwszym z patentów, wyżej wspomnianych.

Można również, stosownie do fig. 1 i 2, wpuścić przez *S* prąd wodoru lub azotu pod małym ciśnieniem ogrzany podczas przechodzenia przez węzownię żelazną *K*, ogrzewaną w jakikolwiek bądź sposób. Gazy przenikają kranem *D* i uchodzą wylotowym otworem *B* po oddaniu ciepła ciału katalitycznemu i aparatowi, które po mału się rozgrzewają. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury przy końcu pomieszczenia katalitycznego, zatrzymuje się krążenie ogrzewających gazów, zamykając kran *D* i kieruje się całą ilość gazów reagujących pod nadciśnieniem przez wymiennik ciepła. Reakcja rozpoczyna się wkrótce z wielką intensywnością; odłącza się wówczas zapomocą kranu *R* część gazów pod nadciśnieniem, stopniowo ją powiększając, dopóki nie będzie ustanowiona normalna równowaga.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób bezpośredniej syntezy amonjaku zapomocą prostego połączenia azotu i wodoru pod złożonym działaniem stosownego ciała katalitycznego, nadciśnienia oraz ciepła reakcji do ogrzania gazów mających reagować, znamienny tem, że część gazów podległych nadciśnieniu i mających reagować doprowadza się do temperatury początkowej reakcji zapomocą przejścia ich w wymienniczu ciepła, oraz ograniczeniem temperatury gazów o wysokim nadciśnieniu przez ich zmieszanie z gazami reagującymi.

2. Sposób wykonania według zastrz. 1, znamienny tem, że część gazów reagujących o wysokim nadciśnieniu, których stosunek do części krążącej w aparacie zmieniającym temperaturę jest ściśle okre-

ślony, skierowuje się zapomocą regulacji kranem na pierwszą część ciała katalitycznego ze stosownym podziałem tych gazów na serję kanałów i kranów, regulowanych stosownie do wskazania temperatury.

3. Sposób wykonania według zastrz. 1, w którym zimne gazy grają prócz tego rolę ekranu ochronnego dla zewnętrznej ścianki aparatu w miejscu najwięcej narażeniem, znamieny doprowadzeniem całkowitej części zimnych gazów naokoło pomieszczenia katalitycznego do pierścieniowej powierzchni, utworzonej zapomocą płaszcza koncentrycznego do wspomniane-

go pomieszczenia, gdzie ziarnka ciała niekatalitycznego, o wielkości identycznej z wielkością ciała katalitycznego, powodują stratę siły jednakową ze stratą w pomieszczeniu katalitycznem, przyczem gazy mieszają się z gazami reagującymi, przechodząc przez otwory, umieszczone wzdłuż ścianki wspomnianego płaszcza.

„L'Air Liquide“ Société
Anonyme pour l'Étude
et l'Exploitation des
Procédés Georges Claude.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

