

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30860

Kl. 12 i, 1/01

Imperial Chemical Industries Limited, Londyn

C 016 2104

Aparat do rozkładania amoniaku

Zgłoszono 22 lipca 1937

Udzielono 24 sierpnia 1942

Wynalazek dotyczy rozkładania amoniaku w celu wytwarzania mieszanin wodoru i azotu.

Amoniak jest łatwo dostępny po bardzo niskich cenach i można go ekonomicznie stosować do wytwarzania mieszanin wodoru i azotu potrzebnych do różnych celów, zwłaszcza w przemyśle hutniczym. Przepuszczanie amoniaku gazowego ponad odpowiednimi katalizatorami w podwyższonych temperaturach powoduje łatwy rozkład tego gazu, lecz stosowanie znanych aparatów do tego celu następuje wiele trudności.

Aparat taki powinien być zwarty i wydajny pod względem cieplnym, lecz nadmierne natężenia, powodowane przez różnice temperatury, w połączeniu z nagryzaniem metali zwykle stosowanych przez amoniak i wodór, zwłaszcza jeśli mogą się

wytwarzać nadmiernie wysokie temperatury, powodują przedwczesne zużycie takiego aparatu i konieczność zbyt częstej naprawy. Najwrażliwszą częścią takiego aparatu jest na ogół grzejnik elektryczny, a zamiana lub naprawa tego grzejnika wymaga zdejmowania płaszcza z całego aparatu, a nie tylko z samego grzejnika. Oprócz znacznego nakładu pracy oraz przerwy w ruchu znaczną wadę stanowi również ta okoliczność, że katalizator w aparacie staje się mniej skuteczny po wystawieniu go na działanie powietrza.

W aparatach znanych grzejnik jest umieszczany w ten sposób, że — po przejściu przez pierścieniową komorę katalityczną — produkty rozkładu stykają się bezpośrednio z grzejnikiem. Takie urządzenie okazało się niezupełnie odpowiednie w praktyce ze względu na trudność regu-

wania temperatury w warstwie katalitycznej. Bardziej równomierny rozkład temperatur osiągnano w urządzeniu do prowadzenia procesu w dwóch zabiegach, przy użyciu grzejnika umieszczonego między dwiema warstwami katalizatora. W tym urządzeniu trudno jest jednak osiągnąć potrzebną temperaturę równomiernie rozłożoną w całej masie i trudno jest tak urządzić grzejnik, żeby aparat odpowiadał stawianym wymaganiom. W obydwóch tych odmianach urządzenia kontrola grzejnika lub jego naprawa powodowałyby zniszczenie katalizatora wskutek utlenienia, ponieważ nie można było zapobiec dostępowi powietrza do katalizatora.

Często również katalizator ulegał azotowaniu amoniakiem i przybierał przy tym wskutek rekrytalizacji postać zwartej lub półzwartej masy, która zatykała komorę katalizatora. W wyniku tego opór, jaki napotykał przepływ gazów przez aparat, wzrastał szybko do wartości niedopuszczalnych w praktyce.

Wynalazek dotyczy nowego urządzenia do rozkładania amoniaku, w którym komora katalityczna i grzejnik elektryczny są łatwo dostępne. Grzejnik reguluje się termostatycznie, a ponadto grzejnik i komorę można szybko zastępować nie zdejmując płaszcza z innych części aparatu.

Stwierdzono, że w celu uniknięcia szybkiego wzrostu oporu przeciwko przepływowi gazu przez aparat stosunek przekroju poprzecznego komory katalitycznej, wyrażonego w centymetrach kwadratowych, do szybkości, z jaką amoniak wchodzi do komory, wyrażonej w centymetrach sześciennych na sekundę, winien wynosić co najmniej 0,04, przynajmniej w tych miejscach komory, w których amoniak nie zdążył jeszcze ulec rozkładowi w znaczniejszej części.

Zgodnie z wynalazkiem amoniak gazowy prowadzi się przez komorę zaopatrzoną w katalizator rozkładający amoniak. Do komory dostarcza się ciepło przez promie-

niowanie z grzejnika lub grzejników elektrycznych, otaczających lub otoczonych przez komorę, albo z jednych i drugich razem, przy czym grzejnik lub grzejniki są wszędzie zabezpieczone od dostępu amoniaku przed rozkładem oraz gazów wytworzonych na skutek rozkładu.

Powierzchnie komory katalitycznej, pobierające ciepło, powinny być możliwie duże, aby uniknąć znacznych różnic temperatur w masie katalizatora. Wymiary komory katalitycznej oraz grzejnika, a także odległość tych części od siebie powinny być najlepiej takie, żeby ciepło pobierane przez komorę katalityczną nie przewyższało 6 450 kalorii kilogramowych na metr kwadratowy w ciągu godziny, a najlepiej, żeby nie przewyższało 4 850 kalorii kilogramowych na metr kwadratowy w ciągu godziny. Jest rzeczą wskazaną, aby komora katalityczna miała postać węzownicy rurowej lub pewnej liczby węzownic rurowych o dość grubych ściankach i o stosunkowo małej średnicy wewnętrznej, np. od 2,5 — 5 cm, oraz aby w przestrzeni objętej przez węzownicę umieszczony został grzejnik. W takim urządzeniu komora katalityczna ma wielką użyteczną powierzchnię ogrzewania i przy zachowaniu pewnych wymiarów jest bardzo wygodna w praktyce. Komora katalityczna może być również naczyniem pierścieniowym, np. pierścieniem o szerokości 2,5 cm, które otacza promieniujący grzejnik elektryczny albo jest przezeń otoczona.

Dalszą cechą wynalazku jest połączenie komory katalitycznej z wymiennikiem ciepła w kształcie podwójnej węzownicy w taki sposób, żeby złącza między wewnętrzną rurą wymiennika a wylotem do gazu węzownicy katalitycznej oraz złącza między zewnętrzną rurą wymiennika a wpustem do gazu węzownicy katalitycznej były umieszczone w stosunkowo chłodnych i dostępnych częściach aparatu. Najlepiej jest węzownicę katalityczną i grzejnik umieścić w przestrzeni cylindrycznej, otoczonej jedną

lub kilkoma warstwami materiału izolacyjnego, w którym osadzona jest węzownica wymiennika, przy czym całość jest zaopatrzona w izolacyjne pokrywy końcowe, w jednej z których osadzone są złącza a także przewody doprowadzające elektryczność, przewody prowadzące do termopary i urządzenia termostatycznego.

Wynalazek zapewnia dużą wydajność cieplną grzejnika oraz zasadniczo równomierną temperaturę w całej komorze katalitycznej.

Na rysunku przedstawiony jest w przekroju aparat według wynalazku. Według fig. 1 w środku aparatu znajduje się grzejnik elektryczny 1 złożony z drutu oporowego, nawiniętego na rdzeń ogniotrwały i otaczającego ten rdzeń. Grzejnik znajduje się w niewielkiej odległości od węzownicy katalitycznej 2, wykonanej ze znanego stopu stalowego, zawierającego w przybliżeniu 18% chromu, 8% niklu, 0,5 — 1% wolframu i 0,4 — 8% tytanu.

Komorę katalityczną otacza płaszcz podwójny 3, użyty jako pomieszczenie wykładziny izolującej 4 z cementu sylimanitowego (zamiast płaszcza 3 i wykładziny 4 można zastosować cylinder wytrzymały na gorąco). Między zewnętrzną ścianą płaszcza a osłoną zewnętrzną 6 znajduje się izolacja 5 złożona z odpadków wełny. W wełnie tej umieszczona jest węzownica podwójna 7, 8 służąca jako wymiennik ciepła między dopływającym amoniakiem a uchodzącymi gazami. Jeszcze jeden płaszcz metalowy (nieprzedstawiony na rysunku), o nieco mniejszej średnicy niż płaszcz 3, może być umieszczony w pierwszym płaszczu, przy czym grubość tego płaszcza jest taka, iż różnice temperatury na jego powierzchni są małe wskutek przewodzenia. Promieniowanie, odbite od tego płaszcza w kierunku komory katalitycznej, może być dzięki temu bardziej równomierne, a tym samym równomierniejsza może być temperatura różnych węzownic komory katalitycznej. Jest

rzeczą pożądaną, aby ten płaszcz metalowy składał się z dwóch połówek półcylindrycznych w celu łatwiejszego posługiwania się nim.

Urządzenie termostatyczne 9 znanego typu, działające na zasadzie bezpośredniego rozszerzania się, jest umieszczone między węzownicą katalityczną 2 a wewnętrzną ścianą metalową płaszcza 3. W tym położeniu przyrząd ten posiada temperaturę bardzo zbliżoną do temperatury węzownicy katalitycznej 2. Ponieważ urządzenie termostatyczne nie posiada osłony, jest ono bardzo wrażliwe na zmiany temperatury, dzięki czemu regulując prąd elektryczny reguluje temperaturę komory katalitycznej.

Aby uniknąć utleniania ścianek zewnętrznych komory katalitycznej, między węzownicę 2 i płaszcz 3 można włączyć kilka prętów węglowych 10, dzięki czemu wokół komory katalitycznej, grzejnika, termostatu i ścianki płaszcza powstaje atmosfera o dużej zawartości dwutlenku węgla.

W urządzeniu według wynalazku można stosować jakikolwiek katalizator przyspieszający rozkład amoniaku, np. stopiony tlenek żelaza zziarnowany w mieszaninie z małymi ilościami przyspieszaczy takich, jak tlenek glinu i tlenek magnezu. Takie katalizatory są skłonne do kruszenia się i rozpadania w wyższych temperaturach roboczych, natomiast w jeszcze wyższych temperaturach, które mogą występować miejscowo wskutek stosunkowo małego przewodnictwa cieplnego katalizatora, wykazują skłonność do spiekania się. W celu ułatwienia rozchodzenia się ciepła w masie katalizatora do masy tej można włączyć metalowy materiał wypełniający, np. wiórki metalowe, śrut, gwoździe, siatkę metalową albo też metalowy materiał wypełniający, zastosowany w postaci warstw umieszczonych na przemian z warstwami katalizatora lub rozproszony mniej lub bardziej równomiernie w całej masie katalizatora, przy czym żadna z części kataliza-

tora nie powinna znajdować się dalej niż o 1,25 do 2,5 cm od dobrego przewodnika, którym może być albo metalowy materiał wypełniający, opisany poprzednio, albo ścianki metalowe lub wiązadła, utrzymujące katalizator. W przypadku stosowania dostatecznie wąskich warstw katalizatora dodawanie metalowego materiału wypełniającego można pominąć.

Temperatura najbardziej pożądana, jaką należy utrzymywać w komorze katalitycznej, waha się w zależności od użytego katalizatora, lecz przy użyciu zwykle stosowanego katalizatora z tlenku żelaza najodpowiedniejszym przedziałem temperatury roboczej jest w przybliżeniu 540° — 570° C. Poniżej tego przedziału w gazach rozkładowych pozostawałoby zbyt wiele amoniaku, natomiast powyżej tego przedziału katalizator wykazuje trwałość stosunkowo małą wskutek jego zbijania się lub spiekania.

Przy puszczeniu w ruch aparatu ze świeżą porcją katalizatora należy katalizator najpierw zredukować, zanim stanie się on całkowicie aktywny przy rozkładzie amoniaku. Redukcję można prowadzić przy włączonym grzejniku przepuszczając przez aparat wodór, gaz świetlny, wolny od siarki, lub inny gaz redukujący. Również amoniak może grać rolę gazu redukującego. Należy uważać, aby gaz użyty do redukcji był wolny od trucizn katalizatora. Woda wytworzona podczas redukcji ścieka z rury 13. Amoniak gazowy doprowadza się początkowo do części chłodniejszych komory katalitycznej tak, iż gorętsze ściany nie stykają się z gazami o bardzo dużej zawartości amoniaku. Okoliczność, że temperatura węzownicy w dolnym końcu nie osiąga temperatury roboczej większej części węzownicy, wpływa również na zmniejszenie niebezpieczeństwa wytwarzania azotków.

Można również włączyć alarmowy sygnalizator temperatury 14 wprawiany w działanie przez termoparę.

Aparat wprowadza się w działanie podnosząc i utrzymując temperaturę w aparacie za pomocą grzejnika 1, a następnie prowadząc gazowy amoniak przez rurę wpuściową 11 oraz węzownicę 7 wymiennika ciepła, w której amoniak ogrzewa się do granic temperatury reakcyjnej ciepłem gazów przepływających przez węzownicę wewnętrzną 8. Następnie amoniak gazowy płynie na dół przewodem 12 i dostaje się do węzownicy katalitycznej 2, w której ulega rozkładowi płynąc ponad katalizatorem. Gorące gazy, uchodzące u góry węzownicy katalitycznej i złożone z mieszaniny wodoru z azotem, przechodzą do wewnętrznej węzownicy 8 wymiennika ciepła i ostatecznie uchodzą z aparatu przewodem 13.

Aparat typu opisanego powyżej, zbudowany tytułem próby, a mogący wytwarzać około $2,5 \text{ m}^3$ na godzinę mieszaniny wodoru z azotem, wymagał zastosowania grzejnika o mocy 2,5 kw, który pracował w przybliżeniu 40 minut na każdą godzinę pracy aparatu. Powierzchnia promieniująca tego grzejnika wynosiła około $0,18 \text{ m}^2$, a szybkość objętościowa amoniaku w węzownicy katalitycznej wynosiła około 500 objętości amoniaku na 1 objętość węzownicy na godzinę. Powierzchnia węzownicy katalitycznej wynosiła około $0,45 \text{ m}^2$.

W aparatach o stosunkowo małej szybkości rozkładania gazu, potrzebnej do większości celów inżynierskich i hutniczych, pracujących z szybkością rozkładu od 1 do 10 m^3 na godzinę, zwłaszcza w przypadku stosowania zmiennych szybkości gazu oraz przerywanego doprowadzania go, gazoszczelne złącza odporne w wysokiej temperaturze (oznaczone literami J_1 i J_2) w aparacie powinny się znajdować w możliwie małej liczbie oraz powinny być możliwie małe.

Inny przykład wykonania komory katalitycznej jest przedstawiony na fig. 2 w przekroju bocznym i na fig. 3 w rzucie po-

ziomym. Komora ta składa się z pewnej liczby rur pionowych 15, których końce dolne są połączone rurą 16. Końce górne mniej więcej 3/4 części ogólnej liczby rur są połączone ze sobą łącznikiem rurowym 17, do którego wprowadza się amoniak przez rurkę wlotową 18. Pozostałe rury pionowe są połączone ze sobą łącznikiem rurowym 19, przez który produkty rozkładu amoniaku dopływają do rurki wylotowej 20. Szybkość liniowa przepływu gazu przez pierwszą połowę jego drogi poprzez komorę katalityczną, to znaczy, gdy zawiera on jeszcze dość znaczne ilości amoniaku nie rozłożonego, jest przeto znacznie mniejsza, niż szybkość przepływu w drugiej połowie drogi. W pierwszej połowie komory katalitycznej amoniak ulega więc bardzo szybko rozkładowi dzięki większej powierzchni katalizatora i zachodzące azotowanie nie sięga daleko w głąb katalizatora, zawartego w poszczególnych rurach, tak że unika się szybkiego spadku ciśnienia. W drugiej połowie komory katalitycznej występuje mniejsze niebezpieczeństwo szybkiego azotkowania, spiekania się lub połowicznego spiekania katalizatora, wskutek mniejszego stężenia amoniaku nie rozłożonego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Aparat do rozkładania amoniaku przez doprowadzenie amoniaku gazowego, ewentualnie podgrzanego gorącymi produktami jego rozkładu, do zetknięcia z rozkładającym go katalizatorem, ogrzewanym grzejnikiem elektrycznym, umieszczonym w komorze katalitycznej lub zewnątrz jej, znamieny tym, że grzejnik elektryczny, służący do ogrzewania komory katalitycznej przez promieniowanie, jest oddzielony od komory tej tak, iż jest zabezpieczony od stykania się z przepływającym amoniakiem lub produktami jego rozkładu.

2. Aparat według zastrz. 1, znamieny tym, że komora katalityczna ma kształt wężownicy, a w przestrzeni, objętej wężownicą, lub zewnątrz jej umieszczony jest grzejnik elektryczny.

3. Aparat według zastrz. 1, znamieny tym, że komora katalityczna składa się z pewnej liczby rur pionowych, których większa liczba jest połączona z jednego końca z łącznikiem rurowym, przyłączonym do rurki wlotowej do amoniaku, podczas gdy reszta rur jest połączona przy tym samym końcu z innym łącznikiem rurowym, przyłączonym do rurki wylotowej do gazu, drugie zaś końce wszystkich rur są połączone wspólnym łącznikiem rurowym.

4. Aparat według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że wężownica katalityczna jest połączona z podwójnościenną wężownicą wymiennika wężownicowego w taki sposób, iż złącza między wewnętrzną rurą wymiennika a wypustowym końcem wężownicy katalitycznej do gazów oraz między zewnętrzną rurą wymiennika a wpustowym końcem wężownicy katalitycznej do gazów są umieszczone w stosunkowo chłodnych i dostępnych częściach aparatu.

5. Aparat według zastrz. 4, znamieny tym, że wężownica katalityczna oraz grzejnik są osadzone w przestrzeni cylindrycznej, otoczonej jedną lub kilkoma warstwami materiału izolującego, w którym umieszczona jest wężownica wymiennika, przy czym całość jest zaopatrzona w izolujące pokrywy końcowe, w jednej z których umieszczone są złącza a także przewody do doprowadzania elektryczności oraz przewody prowadzące do termopary i do urządzenia termostatycznego.

Imperial Chemical
Industries Limited
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy

Fig. 1



