KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU INDUSTRISKE SVOJINE

Klasa 75 (2) Izdan 1. Decembra 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7587

E. I. Du Pont De Nemours And Co., Wilmington, U. S. A.

Poboljšani postupak za oksidisanje amonijaka i katalizator za isti.

Prijava od 20. decembra 1928. Važi od 1. juna 1930.

Traženo pravo prvenstva od 18. februara 1928. (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za oksidisanje amoniaka u cilju dobijanja azotnih oksida, a naročito se odnosi na poboljšani katalizator za izvođenje takvih postupaka.

Dugo godina je poznato da se, ako se smeša amonijaka i vazduha dovede u dodir sa katalizatorom kao što je platina na crvenom usijanju, amonijak oksidira, obrazujući azotne okside, vodu i azot. Platina kao katalizator za ovu reakciju otkrivena je 1833 god. od strane Kuhlmann-a. Ovaj metal je upotrebljavan kao katalizator za vreme sprovođenja ovog procesa i to naročito u prečišćenom stanju. Landis je ispitivao dejstvo raznih nečistoća u platini pri preobraćanju amoniaka i našao je, da je iridium štetan. Ovaj rad doveo je do patenata br. 1.193.799 i 1.193.800 (Sjed. Američke Države) koji zahtevaju platinu slobodnu od iridiuma. Analiza platinskih sunđera (gaza) u fabrici nitrata u Nuscle Shoals data je u Jour. Ind. Eng. Chem. sv. 12 (1920) str. 10. od strane Perley-a. Pokazane nečistoče variraju 0.05% do 1.8%, što se, tako se misli, mora uzeti u obzir kao nečista primesa u platini. Da bi se obezbedilo veliko iskorišćenje pri preobraćanju potrebno je kontaktni agens održavati na temperaturama od 700° C. Na temperaturama iznad 850° C gubitak u platini je ali što je temperatura veća to je veće preobraćanje amonijaka u azotni oksid.

Predmet ovog pronalaska je proizvodnja katalizatora sastavljenog iz legure, koja je u stanju, da snizi gubitak katalizatora pri radnim temperaturama.

Dalja svrha pronalaska je povećanje količine preobraćenog amoniaka na nekoj datoj temperaturi a iznad one postignute sa skoro čistom platinom pri oksidisanju amoniaka.

Drugi ciljevi videće se iz sledećeg opisa.

Dodavanjem većih količina drugih metala platini, otkrili smo, da je mogućno raditi sa katalizatorom na mnogo višim temperaturama od onih postizanih sa platinom i dobiti isti ili čak manji gubitak u katalizatoru na toj većoj temperaturi i dalje postići veća preobraćanja nego ona, koja bi dala platina.

Legura, za koju smo našli da je bolja od platine sastoji se poglavito iz platine i radiuma. Prisustvo radiuma u znatnim količinama, ne teži samo da smanji gubitak katalizatora na raznim temperaturama, već i povećava količinu amoniaka, koji se preobraća pri svakoj datoj temperaturi iznad one, dobivene sa skoro čistom platinom. Ova legura se može sastojati iz oko 50% radiuma, ili čak i više. Veći procenat radiuma smatra se kao koristan, ali tvrdoća i krtost legura, čini da je ista nepovoljna za rad u vidu katalizatora. Napominjemo da se pronalazak ne odnosi samo na legure iz platine i

radiuma već i na leguru platine sa svakim drugim metalom ili metalima dosta visoke tačka topljenja da bi se dobili povoljni rezultati povećanja količine preobraćenog amoniaka i smanjenje katalitičnog gubitka.

Pri izvođenju ovog pronalaska prvenstveno upotrebljujemo gazu istkanu iz žice od 0,076 mm. u prečniku, koja ima 80 rupica na 25,4 mm (linearna dužina) i sastoji se iz četiri sloja što je moguće više zbijenih, prvenstveno zavarenih, s pretpostavkom da se ne kvare rupice. Ova se gaza može upotrebiti kao gaza iz četiri ravna sloja, što je praksa kod United Alkali Company's preobraćača, koji je opisan u I. Soc. Chem. Ind. 41—43 T. (1922) ili kao cilindrična gaza, koja se upotrebljuje kod preobraćača Parsons—Jones, koji je opisan u patentu Sjed. Amer. Država br. 1,321.376. Oblik, konstrukcija preobraćača nema nikakvo dejstvo na efekat, s pretpostavkom da se temperatura gaze može održavati. Da bi se dobili efekti od 90% i više, potrebno je da se pregreva bilo amoničnavazdušna smeša ili pregreva vazduh pre nego što se amoniak i vazduh pomešaju, ili dovede električna ili druga toplota sa kakvog spoljnjeg izvora. Ako je smeša amoniaka i vazduha 10% po zapremini i preobraćanje 100%, onda je povećanje teoriske temperature katalizatora, usled toplote reakcije, približno 720°, prema tome, da bi se dobile temperature katalizatora od oko 1020° C, potrebno je dovoditi u vidu pregrevanja 300° C, tako da se dobije željena temperatura katalizatora — praktično je dati nešto više toplote, da bi se kompenzirali gubitci.

Veličina preobraćanja bilo sa platinskom gazom ili gazom iz platinske legure izgleda da zavisi od temperature katalizatora u mesto od tipa upotrebljenog preobraćača, Ako se katalizator održava na istoj temperaturi u dva razna preobraćača i amoniak održava skoro isto, preobraćanja su obično skoro ista.

Pri izvođenju ovog procesa amoniak se može oksidisati na atmosferskom pritisku ili se može raditi na nešto većim pritiscima od atmosferskog. Poslednji postupak opisao je Greathouse u svom engl. patentu br. 221 513. Postoji velika korist pri izvođenju tog postupka iznad atmosferskog pritiska, jer se zapremina aparata znatno smanjuje usled, prvenstveno, povećanja stepena oksidacije NO i NO_2 pod povećanim pritiskom. Pri radu sa povećanim pritiskom potrebno je upotrebiti amoniačno-vazdušnu smešu sa manje od 10% po zapremini, pošto takve smeše lakše podnesu sagorevanje pod pritiskom.

Tako isto smo našli da se ovaj postupak može izvoditi pri smanjenom pritisku, t. j. pritiscima manjim od atmosferskog.

Sledeći primer dat je je kao ilustracija kao izvođenje pronalaska ali napominjemo, da se pronalazak ne ograničava time.

Sagorevanjem 45,4 kg amoniaka na 28,4 gr katalizatora a za vreme od 24 časova sa 9.5% smešom po zapremini, preobraćane pri oko 1000° C temperature katalizatora sa skoro čistom platinom veće su za oko 6% pri atmosferskom pritisku nego pri radu ispod 45,4 kg manometarskog pritiska. Pod istim uslovima, katalizator, koji sadrži oko 90% platine i 10% radiuma daje stvarno veća preobraćanja i na atmosferskom i pri povećanom pritisku.

Gubitak u katalizatoru povećava se vrlo brzo sa povećanjem temperature iznad 800° C, ali ako se upotrebljuje gaza od 90% platine i 10% radiuma, onda je gubitak pri radnoj temperaturi približno jedna polovina od gubitka sa čistom platinom.

Dalja dobra strana pri upotrebi radiuma leži u činjenici da legura platine- radiuma ima nešto nižu gustinu i nešto veću tačku topljenja nego sama platina. Radium tako isto ima manju gustinu nego platina, koja smanjuje težinu katalizatora bez znatnog povećanja troškova. Radium tako isto ima mnogo manji stepen isparavanja pri povećanoj temperaturi. Dalja dobra strana leži u činjenici, što radium ima veću tačku topljenja, usled čega se smanjuje odnos gubitka katalizatora. Još druga dobra strana leži u jačini gaznog katalizatora i u činjenici, da ona teži da gubitak lako kristališe i pri drugom zagrevanju katalizatora odnos povećanja kristala se usporava i veličina kristala je mnogo manja u slučaju platinsko radiumske legure sa platinom.

Ovaj se pronalazak primenjuje na sve oblike amonijačnih oksidatora, koji se upotrebljuju za proizvodnju azotnih oksida a tako isto za proizvodnju azotne kiseline. Uz to, pošto se ovaj katalizator prvenstveno upotrebljuje u vidu mreže, gaze ili sunđera, on se može lako upotrebiti na inertnim nosačima katalizatora ili prilagoditi svakoj dobro poznatoj metodi za držanje (nošenje) katalizatora.

Kako smo govorili o katalizatoru u vidu žične gaze, napominjemo da katalizator može dobiti svaki drugi oblik tipa uobičajenog u oksidaciji amonijaka.

Kako se očevidno mogu činiti razna izvođenja ovog pronalaska ne izlazeći iz okvira istog, podvlačimo, da ne želimo da se ograničimo na izložena izvođenja već na ono iskazano u zahtevima.

Patentni zahtevi:

1. Poboljšani postupak za oksidisanje amoniaka u azotne okside dovođenjem amoniačne smeše i gasa, koji sadrži kiseonik u dodir sa katalizatorom na povećanoj temperaturi, naznačen time, što se katalizator obrazuje iz legure od platine, koja je sposobna da održi visoke temperature bolje nego platina sama i koja je u stanju da poveća količinu oksidiranog amonijaka iznad količine dobivene upotrebom same platine pod sličnim uslovima.

2. Poboljšani postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma.

3. Poboljšani postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure koja ima platinu i sadrži od 2% do 50% po težini radiuma.

4. Poboljšani postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se legura sastoji iz 5% do 25% po težini radiuma.

5. Poboljšani postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se oksidacija izvodi na pritisku većem od atmosferskog ili na pritisku nešto manjem od atmosferskog.

6. Poboljšani platinski katalizator podesan za upotrebu pri katalitičkoj oksidaciji amonijaka, naznačen time, što se katalizator sastoji iz platinske legure udešene da izdrži visoke temperature, bolje nego sama platina i koji može da poveća količinu amoniaka oksidiranog upotrebom same platine pod uporedivim uslovima.

7. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 6, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma.

8. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 6, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma u takvim srazmerama, da proizvod sadrži od 2% do 50% po težini radiuma.

9. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 8, naznačen time, što legura sadrži od 50% oo 25% po težini radiuma.

Patentni zahtevi:

1. Poboljšani postupak za oksidisanje amoniaka u azotne okside dovođenjem amoniačne smeše i gasa, koji sadrži kiseonik u dodir sa katalizatorom na povećanoj temperaturi, naznačen time, što se katalizator obrazuje iz legure od platine, koja je sposobna da održi visoke temperature bolje nego platina sama i koja je u stanju da poveća količinu oksidiranog amoniaka izaći količine dobivene upotrebom same platine pod sličnim uslovima.

2. Poboljšani postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma.

3. Poboljšani postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure koja ima platinu i sadrži od 2% do 50% po težini radiuma.

4. Poboljšani postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se legura sastoji iz 5% do 25% po težini radiuma.

5. Poboljšani postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se oksidacija izvodi na pritisku većem od atmosferskog ili na pritisku nešto manjem od atmosferskog.

6. Poboljšani platinski katalizator pogodan za upotrebu pri katalitičkoj oksidaciji amoniaka, naznačen time, što se katalizator sastoji iz platinske legure udešene da izdrži visoke temperature, bolje nego sama platina i koji može da poveća količinu amoniaka oksidiranog upotrebom same platine pod uporedivim uslovima.

7. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 6, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma.

8. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 6, naznačen time, što se katalizator sastoji iz legure platine i radiuma u takvim razmerama, da proizvod sadrži od 2% do 50% po težini radiuma.

9. Poboljšani platinski katalizator po zahtevu 8, naznačen time, što legura sadrži od 5% do 25% po težini radiuma.

Da bi se dobili efekti od 90% i više, potrebno je da se pregreva bilo amonično-vazdušna smeša ili pregreva vazduh pre nego što se amoniak i vazduh pomešaju ili dovede električna ili druga toplota sa kakvog spoljnjeg izvora. Ako je smeša amoniaka i vazduha 10% po zapremini i preobraćaje 100%, onda je povećanje termičke temperature katalizatora, usled toplote reakcije, približno 720°, prema tome, da bi se dobile temperature katalizatora od oko 1020° C, potrebno je dovoditi u vidu pregrevanja 300° C, tako da se dobije željena temperatura katalizatora — praktično je dati nešto više toplote, da bi se kompenzirali gubitci.

Veličina preobraćenja bilo sa platinskom gazom ili gazom iz platinske legure izgleda da zavisi od temperature katalizatora u mesto od tipa upotrebljenog preobraćača. Ako se katalizator održava na istoj temperaturi u dva razna preobraćača i amoniak održava skoro isto, preobraćanja su obično skoro ista.

Pri izvođenju ovog procesa amoniak se može oksidisati na atmosferskom pritisku ili se može raditi na nešto većim pritiscima od atmosferskog. Poslednji postupak opisao je Crenthouse u svom engl. patentu br. 22[513. Postoji veliki korist pri izvođenju tog postupka iznad atmosferskog pritiska, jer se zapremine spalnih gasova smanjuje usled, prevashodno, povećanja stepena oksidacije NO i NO_2 pod povećanim pritiskom. Pri radu sa povećanim pritiskom potrebno je upotrebiti amonično-vazdušnu smešu sa manje od 10% po zapremini, pošto lakše smeše lakše podnose sagorevanje pod pritiskom.

Dalja dobra strana pri upotrebi radiuma leži u činjenici da legura platine- radiuma ima nešto veću gustinu i nešto veću tačku topljenja nego sama platina. Radium lako lato ima manju gustinu nego platina, koja smanjuje težinu katalizatora bez znatnog povećanja troškova. Radium taka lato ima mnogo manji stepen isparavanja pri povećanoj temperaturi. Dalja dobra strana leži u činjenici, što radium ima veću tačku topljenja, usled čega se smanjuje odnos gubitka katalizatora. Još druga dobra strana leži u jačini gazzog katalizatora i u činjenici, da ona leži da gubitak lako kristalite i pri drugom zagrevanju katalizatora odnos porćanja kristala za uzporedbu i veličina kristala je mnogo manja u slučaju platinsko radiumske legure sa platinom.

Ovaj se pronalazak primenjuje na sve oblike amonijačnih oksidatora, koji se upotrebljuju za proizvodnju azotnih oksida a tako lato za proizvodnju azotne kiseline. Iz to, pošto se ovaj katalizator prevashodno upotrebljuje u vidu mreže, gaze ili sundera, on se može lako upotrebiti na inertnim nosećima katalizatora ili prilagoditi svakoj dobro poznatoj metodi za držanje (nošenje) katalizatora.

Kako smo govorili o katalizatoru u vidu žičane gaze, napominjemo da katalizator može dobiti svaki drugi oblik tipa upotrebljenog u oksidaciji amoniaka.

Kako se očevidno mogu činiti razna izvođenja ovog pronalaska na izlazeći iz okvira istog, podsećamo, da ne želimo da se ograničimo na izložena izvođenja već na ono iskazano u zahtevima.