

KAISERLICHES



PATENTAMT.

AUSGEBEN DEN 8. JUNI 1911.

PATENTSCHRIFT

— № 235421 —

KLASSE 12 *k*. GRUPPE 3.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. Oktober 1908 ab.

Es ist durch wissenschaftliche Untersuchungen festgestellt, daß man Ammoniak aus den Elementen erhalten kann, wenn man ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff, und zwar am zweckmäßigsten ein solches aus 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff, bei höherer Temperatur über Katalysatoren leitet. Indessen tritt hierbei nur ein kleiner Bruchteil der Gasmasse zu Ammoniak zusammen, und er wird umso geringer, je mehr man mit der Temperatur hinaufgeht. Andererseits wächst aber die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung, die bei niedrigen Temperaturen außerordentlich gering ist, mit steigender Temperatur, so daß man für eine technische Ammoniakdarstellung aus den Elementen entweder in der Geringfügigkeit des zur Vereinigung fähigen Bruchteiles der Stickstoff-Wasserstoffmasse oder in der Trägheit des Bildungsvorganges Schwierigkeiten findet, welche dazu geführt haben, die technische Möglichkeit der Ammoniakdarstellung aus den Elementen sehr ungünstig zu beurteilen (vgl. Zeitschrift f. Elektrochemie, Bd. 13, S. 524, rechte Spalte, Zeile 13 bis 25 von oben). Man hat zwar bereits versucht, die geringen Bruchteile des gebildeten Ammoniaks behufs Demonstration desselben anzuhäufen, indem man das schwach ammoniakhaltige Gas, welches vom Katalysator abzog, vom Ammoniak befreite und erneut über den Katalysator leitete usf. (vgl. Zeitschrift f. Anorg. Chem. 44, S. 376), es sind aber auch die mit dieser Anordnung erzielten Ergebnisse vom technischen Standpunkt aus aussichtslos. Auch das Arbeiten unter stark erhöhtem Druck, wodurch sich die entstehenden Ammoniakmen-

gen steigern lassen, macht diese Synthese noch nicht praktisch verwertbar, da auch hier die Ausbeuten immer noch relativ klein bleiben, und ebenso liefert auch in diesem Falle das kontinuierliche Arbeiten kein technisch befriedigendes Ergebnis, weil der Aufwand an mechanischer Energie und Wärme, der geleistet werden muß, um die Gasmasse nach erfolgter Abscheidung des Ammoniaks wieder auf den nötigen Druck und die Reaktionstemperatur zu bringen, sehr beträchtlich wird. Dieser Gesichtspunkt ist dann besonders wichtig, wenn man sich mit Rücksicht auf die Apparatur der relativ teuren elektrischen Heizung bedient.

Es wurde nun gefunden, daß die Ammoniakbereitung aus den Elementen technisch durchführbar wird, wenn man das Gemenge aus Stickstoff und Wasserstoff, welches zweckmäßig aus 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff besteht, unter dauerndem Druck kontinuierlich abwechselnd der katalytischen Ammoniakbildung bei höherer Temperatur und der Ammoniakentziehung durch Absorption oder Kondensation bei niedrigerer Temperatur unterwirft, unter jeweiligem Ersatz des zu Ammoniak verbundenen und entfernten Antheiles des Gases durch neue Stickstoff-Wasserstoffmischung, und hierbei die Anordnung so trifft, daß eine Wärmeübertragung von dem vom Katalysator abziehenden ammoniakhaltigen heißen Druckgas auf das wieder eintretende kältere ammoniakfreie Druckgas stattfindet. Dabei kommt in Betracht, daß die Durchführung einer Wärmeregeneration, welche bei Gasen von gewöhnlichem Druck nur mit Wärmeaustauschern von verhältnismäßig großen

Abmessungen wirksam ist, um so leichter erfolgt, je höher der Druck ist, unter welchem das Gas steht, indem die Wärmeübertragung durch Konvektion ganz bedeutend mit dem
5 Druck wächst. Es ist daher möglich, mit einem Wärmeaustauscher von kleinen Abmessungen auszukommen.

Die Gewinnung des Ammoniaks kann entweder durch Abkühlung und Kondensation
10 unmittelbar in flüssiger Form geschehen oder sie kann durch Absorptionsmittel bewirkt werden, auch können beide Methoden verbunden werden in der Weise, daß man zunächst den leicht kondensierbaren Anteil des Ammoniaks
15 durch Verflüssigung wegnimmt und dann den Rest mit einem Absorptionsmittel entfernt. In jedem Falle wird hierbei ohne Aufhebung des vorhandenen Druckes gearbeitet.

Man kann zur Ausführung des Verfahrens
20 z. B. in folgender Weise vorgehen;

Man bringt den Katalysator, z. B. fein verteiltes Eisen, in ein Metallrohr, welches vorn in einen Wärmereregulator ausläuft. Der Wärmereregulator kann in der verschiedensten
25 Weise gebaut sein, er kann z. B. aus einer Rohrschlange von vielen engen Windungen oder einem System mehrerer solcher Schlangen, die gemeinsam gewickelt sind, oder einem Rohrbündel bestehen. Das aus Stickstoff und
30 Wasserstoff im passenden Verhältnis zusammengesetzte Gasgemisch tritt am hinteren Ende in das Metallrohr, passiert den Katalysator und strömt durch den Regenerator zu einer Zirkulationspumpe. Von der Zirkulationspumpe
35 zurückkehrend, umspült es außen in der Gegenrichtung die Regenerationsrohre und das Rohr, welches den Katalysator enthält, und tritt sodann am offenen hinteren Ende in das letztere ein, um auf dem zuvor beschriebenen Wege
40 über den Katalysator und durch den Wärmereregulator wieder zur Zirkulationspumpe zu gelangen. Der ganze Apparat ist gegen Wärmeverluste nach außen durch Einpackung in Isoliermaterial geschützt und in eine druck-
45 feste Hülle eingeschlossen, so daß der Kreis-

lauf unter dem zur Reaktion geeigneten hohen Druck erfolgen kann. Gegebenenfalls wird der Katalysator durch äußere Wärmezufuhr auf der geeigneten Temperatur gehalten, welche je
50 nach Art des angewandten Katalysators verschieden ist und im allgemeinen zwischen 500° und 1000° liegt. Die Gase, die beim Durchgang durch den Regenerator ihre Wärme an das außen umspülende Gas abgegeben haben, passieren auf dem Wege zur Zirkulationspumpe
55 entweder einen Absorptionsapparat oder einen geeigneten Tiefkühlapparat, in welchem das Ammoniak kondensiert wird. Durch ein Zweigrohr wird für Ersatz des zu NH_3 verbundenen Stickstoffes und Wasserstoffes gesorgt.
60

Der Druck kann innerhalb sehr weiter Grenzen variiert werden. Man erhält z. B. beim Arbeiten unter 150 Atm. leicht einen Ammoniakpartialdruck des austretenden Gases von
65 $2\frac{1}{4}$ Atm., d. h. in den Reaktionsgasen sind $1\frac{1}{2}$ Volumenprozent Ammoniak enthalten. Bei höherem Druck wächst die Konzentration entsprechend, während sie bei niederem zurückgeht.

Selbstverständlich läßt sich diese Anordnung
70 in der verschiedensten Weise variieren, und ebenso kann man statt Eisen, wie schon erwähnt, jeden anderen beliebigen Katalysator verwenden.
75

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, wobei ein geeignetes Gemenge von Stickstoff und
80 Wasserstoff kontinuierlich der Ammoniakbildung mittels erhitzter Katalysatoren und nachfolgender Ammoniakentziehung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter dauerndem Druck gearbeitet
85 und dafür gesorgt wird, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird.
90