DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM 6. JANUAR 1923

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

- M 366712 -

KLASSE 12 i GRUPPE 16

(B 81388 IV/12i)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Stickoxyden aus Ammoniak.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. April 1916 ab.

Bei der technischen Darstellung von Stickoxyden durch katalytische Oxydation von
Ammoniak mittels Sauerstoffes oder sauerstoffhaltiger Gase ist es erstrebenswert, abgesehen von der Initialzündung, ohne jede
äußere Wärmezufuhr auszukommen. Man
verfuhr zu diesem Zweck bisher in der Weise,
daß man das zuzuführende Gasgemisch durch
ein äußeres, das Kontaktrohr umgebendes
Rohr an diesem entlangführte, derart, daß es
sowohl durch die abziehenden Gase wie auch
durch Wärmeableitung seitens des Kontaktes
selbst vorgewärmt wurde (vgl. z. B. amerikanische Patentschrift 858904).

Bei dem Versuch, diese oder eine ähnliche Arbeitsweise auf Rohre von großen Ausmaßen zu übertragen, ergeben sich jedoch große Übelstände, die insbesondere in der Temperaturungleichheit des Kontaktes zufolge stärkerer Wärmeableitung am Rande sowie in der Schwierigkeit, hierbei die großen Mengen Ammoniakluftgemisch überhaupt, und zwar ohne jede Zersetzung, genügend vorzuwärmen, begründet sind.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile dadurch beseitigen kann, daß man das Ammoniak und Sauerstoff enthaltende Gasgemisch nicht an dem heißen Kontaktbehälter vorbeileitet, sondern es lediglich durch die abziehenden Gase vorwärmt und es sodann durch die von dem glühenden Kontakt ausgehende Wärmestrahlung vollends aufheizt, und zwar derart, daß es bei dieser Aufheizung nur mit solchen Materialien in Bestührung kommt, die erfahrungsgemäß hier-

bei das Gasgemisch nicht oder nur unwesentlich katalytisch beeinflussen. Hierbei verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man auch das abziehende, etwa 700° heiße Gas nicht direkt verwendet, sondern es zuerst 40 einen größeren Teil seiner Wärme — etwa bis auf eine nicht wesentlich über 400° liegende Temperatur herab — abgeben läßt und hierauf erst in den metallenen Wärmeaustauscher einführt, der zur Vorwärmung des 45 Gasgemisches dient. Hierdurch wird, namentlich bei Verwendung von eisernen 'Austauschern, eine schädliche vorzeitige Umsetzung des Ammoniakluftgemisches vermieden und gleichzeitig eine sehr günstige 50 Wärmewirtschaft erreicht, indem man den in den abziehenden Gasen enthaltenen Wärmeüberschuß vorteilhaft anderweitig, z.B. in Dampfkesseln, nutzbar macht.

Ferner hat es sich, insbesondere im Falle 55 der Verwendung eiserner Wärmeaustauscher, als vorteilhaft erwiesen, das Ammoniak und Sauerstoff enthaltende Gasgemisch vor seinem Eintritt in den Wärmeaustauscher bereits schwach, etwa auf 100°, anzuwärmen, was 60 z. B. mittels Dampf leicht geschehen kann. Auf diese Weise werden überraschenderweise eigentümliche Zerstörungseinflüsse, die sonst hierbei in eisernen Wärmeaustauschern beobachtet werden und die in sehr kurzer Zeit 65 eine Zerstörung dieser Vorrichtungen herbeiführen, beseitigt. Bei Anwendung anderer Metalle, wie Aluminium oder Magnalium, ist diese Vorsichtsmaßregel im allgemeinen weniger wichtig.

Um durch die strahlende Wärme des Kontaktes eine genügende Aufheizung, z.B. von 200° auf 400° und darüber, zu erzielen, bildet man die Reaktionskammer vor dem Kontakt 5 tunlichst geräumig aus, derart, daß das Gasgemisch auf einer Strecke von z.B. Im und darüber zweckmäßig von nicht unter 0,5 m der strahlenden Wärme des Kontaktes ausgesetzt wird. Dabei läßt man, wie schon ge-10 sagt, das Gas lediglich mit solchen Stoffen in Berührung kommen, die bei den Arbeitsbedingungen trotz der erhöhten Temperatur keine oder nur eine unwesentliche katalysierende Wirkung auf das Gemisch - sei es 15 unter Bildung von Stickoxyd oder von Stickstoff — ausüben. Man vermeidet also Metalle wie Eisen, Kupfer (andere wie Aluminium und Magnalium sind weniger ungünstig) und verwendet besonders zweckmäßig nicht-20 metallische Stoffe bzw. Auskleidungen von z. B. Porzellan, Schamotte, dichter Magnesia

Als Kontakte lassen sich sowohl Edelmetalle, insbesondere die Metalle der Platingruppe, wie auch unedle Metalle bzw. deren Verbindungen, verwenden, und zwar je nach Umständen in Form dünner Lagen oder dickerer Schichten.

Beispiel.

30 In einer senkrechten, mit Schamotte ausgekleideten Reaktionskammer befindet sich auf einer Siebplatte eine 10 bis 15 cm hohe Kontaktschicht von aktiviertem körnigen 35 Eisenoxyd und darüber in z. B. 0,8 bis 1,2 m Abstand eine Verteilerplatte, durch die das vorgewärmte Ammoniakluftgemisch eintritt. Das den auf etwa 750° gehaltenen Katalysator verlassende, Stickoxyd enthaltende Gas-40 gemisch tritt in einen Dampfkessel ein, wo es als Heizgas dient, indem dabei seine Temperatur auf ungefähr 400° heruntergeht. Hierauf tritt das Gasgemisch in einen geräumigen Wärmeaustauscher, etwa in Form 45 eines eisernen Rohrsystems, wo es das aufzuheizende Ammoniakluftgemisch (mit z. B. 7 Prozent Ammoniak), das vorher mittels Dampf in einem besonderen Vorwärmer auf ungefähr 100° angewärmt war, im Gegen-50 strom auf 250° oder darüber vorwärmt. Das so vorgewärmte, für die Umsetzung bestimmte Gasgemisch gelangt durch die genannte, aus Schamotte bestehende Verteilerplatte in die Reaktionskammer und wird dabei durch die vom glühenden Kontakt ausgehende 55 Strahlung vollends vorgeheizt, so daß es, am Kontakt angelangt, diesen nicht zur Ab-kühlung oder gar zum Verlöschen bringt, sondern daß vielmehr die Kontakttemperatur dauernd ohne jede äußere Wärmezufuhr er- 60 halten bleibt. Die Umsetzung zu Stickoxyd beträgt unter diesen Umständen bei Verwendung aktiver Kontaktmassen, auch aus unedlen Metallen oder Metallverbindungen, leicht z.B. 90 Prozent und darüber, und man 65 gewinnt gleichzeitig noch eine beträchtliche Menge Wärme, die in Form von Dampf anderweit nutzbar gemacht werden kann.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von Stickoxyden aus Ammoniak durch katalytische Oxydation, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ammoniak und Sauerstoff enthaltende Gasgemisch zunächst durch die 75 abziehenden Gase vorwärmt und es alsdann auf dem Weg zum Kontakt durch die von diesem ausgehende Wärmestrahlung vollends aufheizt, und zwar derart, daß es bei dieser Aufheizung nur mit solchen 80 Stoffen in Berührung kommt, die hierbei das Gasgemisch nicht oder nur unwesentlich katalytisch beeinflussen.

2. Ausführungsform des unter I beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorwärmung durch die abziehenden Gase in der Weise ausführt, daß man letztere zunächst einen größeren Teil ihrer Wärme abgeben läßt, so daß sie beim Eintritt in den Ausgeben zweckmäßig höchstens noch Temperaturen von nicht wesentlich über 400° besitzen.

3. Ausführungsform des unter 1 und 2 beanspruchten Verfahrens, dadurch ge- 95 kennzeichnet, daß man insbesondere beim Gebrauch eiserner Wärmeaustauscher das kalte, in diese einzuführende Ammoniakgemisch vorher anderweitig auf etwa 100° vorwärmt.