

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΜΗΝΙΑΙΟΝ ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Διοικητικὴ Ἐπιτροπὴ :

Κ. Ἀσκητόπουλος, Γ. Δρίκος, Μ. Δέφνερ, Γ. Σκάλος, Α. Χατζημηναῆς, Γ. Τσιρώνης, Χ. Στεργιόπουλος

Ἔργαστάσιον Συνθετικῆς Ἀμμωνίας ἐν Ἑλλάδι

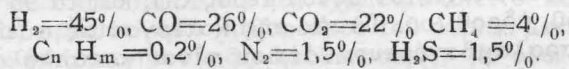
Β΄.

Ἀρχικὸς καθαρισμὸς ἀερίου. — Μετατροπὴ CO. — Ἀπομάκρυνσις CO₂. — Τελικὸς καθαρισμὸς ἀερίου. — Παραλαβὴ Ἀζώτου καὶ Ὄξυγόνου. — Ἀμμωνιοσύνθεσις.

ὑπὸ ΑΔΑΜ. ΔΕΡΛΕΡΕ, Χημικοῦ,
Διευθυντοῦ τοῦ Ἰνστιτούτου «Ν. Κανελλόπουλος»

ΑΡΧΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΟΥ

Τὸ παραλαμβανόμενον ἐκ τῆς ἐξαερίωσης λιγνιτῶν ὕδαταέριον θὰ ἔχη περίπου τὴν ἀκόλουθον σύνθεσιν :



Προσέτι τὸ ὕδαταέριον θὰ περιέχη κόνιν ἄνθρακος, πρισσώδεις οὐσίας καὶ ἴχνη ὀξυγόνου. Ἡ ποσότης δὲ τοῦ περιεχομένου ὕδροθειοῦ θὰ κυμαίνεται ἀναλόγως τῆς περιεκτικότητος θείου τοῦ χρησιμοποιηθησομένου λιγνίτου.

Ἡ παρασυρομένη κόνις εἰς τὸ σύστημα Winkler εἶναι σχετικῶς μεγάλη καὶ ἀπαιτεῖ τὴν παρεμβολὴν περισσοτέρων μέσων πρὸς συγκράτησιν τῆς.

Τὸ ἀεριογόνον Lurgi δημιουργεῖ μικροτέραν κόνιν ἄνθρακος καὶ ἀπαιτεῖ ἀπλᾶ μόνον μέσα ἀποχωρισμοῦ τῆς κόνεως. Τὰ ἀεριογόνα δὲ τὰ λειτουργοῦντα δι' ἐμφυσήσεως κόνεως ἄνθρακος δημιουργοῦν ὑπερβολικὴν ποσότητα κόνεως καὶ ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς ἀπὸ τὸ ἀέριον καθίσταται προβληματικὸς καὶ πολυδάπανος.

Τὰ στάδια καθαρισμοῦ τοῦ ἀερίου καὶ ἡ μετατροπὴ τοῦ CO εὐρίσκονται εἰς ἀλληλουχίαν. Ἡ σειρά ἐφαρμογῆς αὐτῶν δύναται νὰ μεταβληθῇ ἀναλόγως τῆς ἀποδόσεως τῶν ἐφαρμοζομένων συστημάτων καθαρισμοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι ὅταν πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ ὕδροθειοῦ καὶ τοῦ CO₂ χρησιμοποιοῦται ἡ μέθοδος Alkacid (ἄλας Νατρίου τῆς ἀλανίνης CH₃ CH(NH₂). COONa) (2), τότε ἡ μετατροπὴ τοῦ CO δύναται νὰ προηγηθῇ τῆς ἀποθειώσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐνεργεῖται μίαν μόνον κατεργασία ἀποθειώσεως μετὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ CO, ὅποτε καὶ τὸ ὄργανικόν γενεῖον ἔχει διασπασθῆ εἰς ὕδρόθειον. Κατὰ γενικὸν κανόνα αἱ μέλλουσαι νὰ ἐφαρμοσθῶσι μέθοδοι τελικῆς ἐκπλύσεως πρὸς ἀπομάκρυνσιν καὶ τῶν τελευταίων ἰχνῶν CO, CO₂, H₂S, CH₄ κλπ.

εἶναι ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι θὰ μᾶς ὀδηγήσουν εἰς τὴν ἐκλογὴν τῶν καταλλήλων μεθόδων πρώτης ἐκπλύσεως τοῦ ὕδαταερίου.

Ἐπίσης εἶναι ἀναμφισβήτητον ὅτι ἡ ἐκλογὴ τῆς τελικῆς ἐκπλύσεως τοῦ ἀερίου ἐν πολλοῖς ἐξαρτᾶται καὶ ἐκ τοῦ συστήματος ἀμμωνιοσυνθέσεως τὸ ὅποιον πρόκειται νὰ ἐφαρμοσθῇ.

Ἄλλο θὰ εἶναι τὸ σύστημα τελικῆς ἐκπλύσεως τὸ ὅποιον θὰ ἐφαρμοσθῇ ὅταν πρόκειται νὰ ἐνεργηθῇ ἀμμωνιοσύνθεσις κατὰ Haber-Bosch καὶ ἄλλο ὅταν πρόκειται νὰ ἐφαρμοσθῇ ἀμμωνιοσύνθεσις κατὰ Glaude. Κατὰ συνέπειαν τὰ ὄρια ἐκλογῆς τῶν διαφόρων συστημάτων ἐκπλύσεως τοῦ ὕδαταερίου περιορίζονται στενῶς ἐκ τοῦ ἐφαρμοσθησομένου συστήματος ἀμμωνιοσυνθέσεως καὶ ἐπομένως ἡ κριτικὴ ἐπὶ τῶν μειονεκτημάτων ἢ πλεονεκτημάτων τῶν διαφόρων συστημάτων τελικῆς ἐκπλύσεως θὰ ἀντανακλᾷ ἐπὶ τοῦ ἀντιστοίχου συστήματος ἀμμωνιοσυνθέσεως.

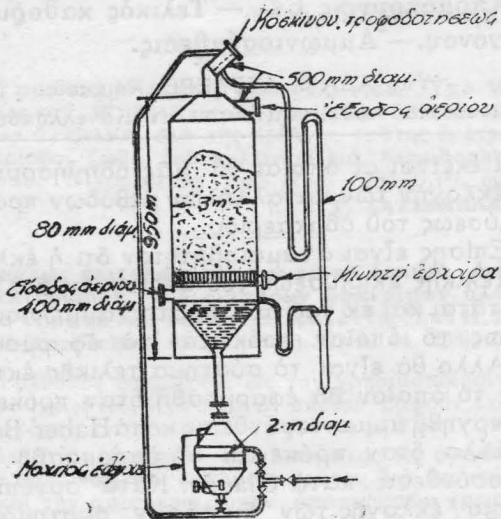
Κατωτέρω ἀναφέρονται τὰ συστήματα πρώτου καθαρισμοῦ τὰ ἐφαρμοζόμενα εἰς κάθε σύστημα ἀμμωνιοσυνθέσεως.

Α) Ἀποχωρισμὸς κόνεως καὶ πρισσῶδων οὐσιῶν.

Ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς κόνεως καὶ τοῦ μεγαλύτερου μέρους τῶν πρισσῶδων οὐσιῶν ἐνεργεῖται γενικῶς δι' ὕδατος. Τὸ θερμὸν ἀέριον παραλαμβάνεται ἐκ τοῦ ἀεριογόνου, μέσῳ κυκλῶνων, ὅταν ἡ ποσότης τῆς κόνεως εἶναι μεγάλη, ἢ μέσῳ εὐρέως σωληνωτοῦ ἀγωγοῦ ὅταν εἶναι μικρότερα, ὅπου ἐν μέρει κατακάθεται καὶ ἀποχωρίζεται. Μετὰ ταῦτα ῥαντίζεται δι' ὕδατος ἐντὸς πύργου καὶ ψύχεται μέχρι τοῦ σημείου δρόσου τοῦ ἀερίου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἡ λεπτὴ κόνις μετὰ τῆς δρόσου τοῦ ὕδατος συσσωματοῦται καὶ καθιζάνει. Ἡ κατεργασία αὕτη εἶναι ὁμοία δι' ὅλα τὰ συστήματα καθαρισμοῦ μεδιάφορον βέβαια ὄγκον συσκευῶν

καί τήν παρεμβολήν ἢ μὴ κυκλώνων, ἀναλόγως τῆς ποσότητος κόνεως ἣν περιέχει τὸ ἀέριον. Αἱ ἀπαιτούμεναι διὰ τὸ ἀεριογόνον Lurgi συσκευαὶ ἀποχωρισμοῦ κόνεως εἶναι μικραὶ καὶ ἀπλαῖ. Ὁ περαιτέρω ἀποχωρισμὸς τῆς κόνεως καὶ τῶν πισσωδῶν οὐσιῶν δύναται νὰ ἐνεργηθῆ διὰ τῶν κάτωθι συσκευῶν:

1) Διὰ ἠλεκτρικῶν φίλτρων (1). 2) Διὰ διαχωριστικῶν συσκευῶν πίσης ὡς εἶναι αἱ συσκευαὶ Audouin καὶ Pelouze, (2) Bartling (1) καὶ ἄλλαι. 3) Διὰ διαχωριστῶν Theisen (3) 4) Δι' ἀπ' εὐθείας ἐπαφῆς με' ὕδωρ εἰς πύργους καταιωνισμοῦ καὶ 5) Διὰ τῶν φίλτρων. (Shaft)(18).
Ὁ ἀποχωρισμὸς τῶν πισσωδῶν οὐσιῶν δι'



Σχ 1. φίλτρου Shaft.

ἠλεκτροφίλτρων ἔχει ἀποδώσει μέχρι σήμερον καλὰ ἀποτελέσματα ἐν Γερμανίᾳ καὶ Ἀμερικῇ. Δι' αὐτῶν ἐπιτυγχάνεται ἀποχωρισμὸς μέχρι 0.06 γρ/μ³ αἰρίου. Ἐξ ὄλων τῶν ἄλλων συστημάτων ἀποχωρισμοῦ πισσωδῶν οὐσιῶν τῶν ἀναφερθέντων ἀνωτέρω μόνον τὰ Shaftfilter ἐνδεχομένως δύνανται νὰ ἀντικαταστήσουν τὰ ἠλεκτρόφιλτρα. Τὰ Shaftfilter (ἴδε σχ. 1) ἔχουν σταθερὰν ἐπιφάνειαν διηθήσεως ἐκ κώκ, τὸ ὁποῖον αὐτομάτως κατὰ τὸν χρόνον τῆς διηθήσεως τοῦ αἰρίου ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ ἀνανεοῦται.

Ἡ λειτουργία τῶν φίλτρων αὐτῶν εἶναι περισσότερο ἀσφαλῆ καὶ ἀπὸ αὐτὰ τὰ ἠλεκτρόφιλτρα, τὰ ὁποῖα ἀπαραιτήτως δεόν νὰ εἶναι διπλᾶ ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνεται ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἐνὸς ὅταν λειτουργῇ τὸ ἕτερον.

Β) Ἀποθειώσεις.

Τὸ σύστημα ἀποθειώσεως τοῦ αἰρίου τὸ ὁποῖον θὰ ἐφαρμοσθῆ παρ' ἡμῖν θὰ ἐξαρτηθῆ ἐκ τῆς περιεκτικότητος θείου τοῦ χρησιμοποιη-

θησομένου λιγνίτου. Ὑπάρχουν ἀρκετὰ συστήματα ἀποθειώσεως ὕδαταερίου δυνάμενα νὰ ἐφαρμοσθῶσι παρ' ἡμῖν ἐκ τῶν ὁποῖων κυριώτερα εἶναι τὰ κάτωθι:

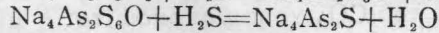
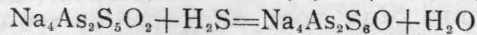
α) Μέθοδος Alkacid.

Ἡ ὑπὸ Baehr ἐπινοηθεῖσα μέθοδος Alkacid ἀνήκει εἰς τὴν ὑγρὰν μέθοδον ἀποθειώσεως, ἔχει δὲ ἐφαρμοσθῆ ἐπιτυχῶς ἐν Γερμανίᾳ ὑπὸ τῆς I. G. Farbenindustrie (2) (5). Ἡ μέθοδος αὕτη βασίζεται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν διαλύσεως 20% ἀλάτων τῶν ἀμινοξέων, ὡς ἐπὶ παραδειγματι τῆς Γλυκοκόλης ἢ τῆς Ἀλανίνης, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν ἱκανότητα νὰ συγκρατοῦν ἀσθενῆ ὀξέα ὅπως εἶναι τὸ ὑδροθειον καὶ τὸ ἀνθρακικὸν ὀξύ. Ἀέριον περιέχον 20% CO₂ καὶ 2% H₂S διερχόμενον ἐκ διαλύσεως 20% ἀλανίνης ἐλευθεροῦται σχεδὸν πλήρως ἀπὸ τὸ ὑδροθειον καὶ κατὰ 90% ἀπὸ τὸ CO₂. Ἡ διάλυσις αὕτη θερμαινομένη εἰς 100° βαθμοὺς ἀποδίδει ὅλην τὴν προσροφηθεῖσαν ποσότητα αἰρίων καὶ ψυχομένη χρησιμοποιεῖται ἐκ νέου. Ὅταν ὁ χρόνος ἐπαφῆς τοῦ αἰρίου μετὰ τῆς διαλύσεως τῆς ἀλανίνης εἶναι μικρὸς, τότε συγκρατεῖται ἐλάχιστον μόνον μέρος CO₂ καὶ τὰ 95% τοῦ ὑδροθειοῦ. Τὸ ἐκ τῆς κατεργασίας αὐτῆς παραλαμβανόμενον αέριον εἶναι κατάλληλον διὰ τὴν ἀξιοποίησιν τοῦ θείου (ἴδε σχ. 2). Ἡ παραλαβὴ τοῦ θείου ἐκ τοῦ αἰρίου τούτου ἐνεργεῖται εἰς εἰδικοὺς κλιβάνους (Claus) (2), εἰς τοὺς ὁποῖους τὸ 1/4 τοῦ H₂S καίεται πρὸς SO₂ καὶ τὸ θερμὸν τοῦτο αέριον εἰς 200°-300° C° χρησιμοποιεῖται πρὸς ὀξειδωσιν τῆς ὑπολοίπου ποσότητος H₂S πρὸς θεῖον παρουσία καταλύτου ἐκ Βωξίτου. Ἐν Γερμανίᾳ ἐκ τῆς ἐκπλύσεως 4 ἑκατομ. μ³ αἰρίου ἡμερησίως παράγοντο ἑτησίως 30.000 τ. θείου.

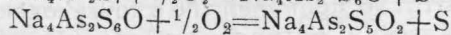
β) Μέθοδος Thylox κατὰ Koppers

Εἰς τὴν μέθοδον αὐτὴν χρησιμοποιεῖται ἀμμωνιακὸν διάλυμα περιέχον 0.5-1% ἀρσενικῶδους ὀξέος. Διὰ τῆς συγκρατήσεως τοῦ H₂S σχηματίζονται θειοαρσενικικαὶ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ἱκανότητα περαιτέρω συγκρατήσεως ὑδροθειοῦ. Δι' ἐμφύσησεως ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος παραλαμβάνεται θεῖον καὶ ἡ διάλυσις ἀναγεννᾶται.

Ἀντιδράσεις συγκρατήσεως H₂S.



Ἀντιδράσεις ἀναγεννήσεως



Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι εὐθηνότερα μὲν εἰς ἐγκαταστάσεις, ἀκριβωτέρα ὅμως ἐν λειτουργίᾳ. Κατ' αὐτὴν ἀπαιτεῖται διήθησις τοῦ θείου, ξήρανσις καὶ ἐμφύσησις ἐπ' ἀρκετὸν χρόνον ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος.

γ) Σηρά αποθείωσης δι' ενεργού άνθρακος

Ο ενεργός άνθραξ προς αποθείωσιν ένηργήθη τὸ πρῶτον εἰς τὰ έργοστάσια Leuna. Ἡ μέθοδος αὕτη ένδεικνυται ὅταν ἡ περιεκτικότης τοῦ θείου εἰς τὸ άέριον εἶναι μικρά (5). Ἄέριον περιέχον 3—4 γρ./μ³S καθαρίζεται μέχρι 1—2 χιλ. τοῦ γρ. H₂S κατά μ³. Μεγαλύτερα περιεκτικότης τοῦ αέριου προκαλεῖ άνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας (6). Τὸ ὑδρόθειον ὀξειδοῦται δι' ὀξυγόνου ἢ δι' άέρος πρὸς θείον. Παραλαμβάνεται δέ δι' έκχυλίσεως μεθθειοῦχον άμμώνιον. Τὸ έκχύλισμα τὸ ὁποῖον εἶναι πολυθειοῦχον άμμώνιον, θερμαίνεται καί παραλαμβάνεται θείον καί θειοῦχον άμμώνιον, τὸ τελευταῖον έπαναχρησιμοποιούμενον διὰ νέαν έκχύλισιν. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι πολὺ δαπανηρά, διότι άπαιτεῖ ενεργοποίησιν τοῦ άνθρακος πολυδάπανον, ένῶ τὸ συγκρατούμενον ὑπ' αὐτοῦ θείον εἶναι σχετικῶς μικρόν.

δ) Σηρά αποθείωσης δι' ὑδατωμένου ὀξειδίου τοῦ σιδήρου (Luxmasse).

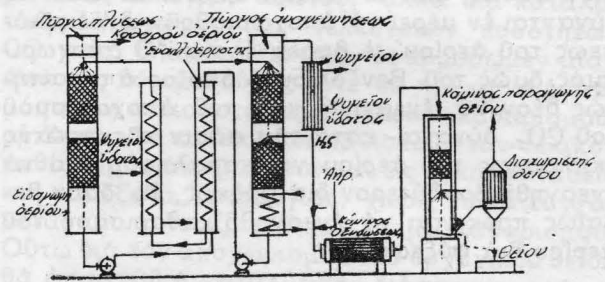
Ἡ μέθοδος αὕτη έμελετήθη ὁμοίως ὑπὸ τῆς I. G. Farbenindustrie καί έχρησιμοποιεῖτο κυρίως πρὸς τελικόν καθαρισμόν τοῦ αέριου μετὰ τὴν έφαρμογὴν ὑγρᾶς αποθείωσης. Ἡ οὐσία (Luxmasse) εἶναι ὑποπροῖον τῆς κατεργασίας τοῦ Βωξίτου καί περιέχει 45 % Fe₂O₃. Προπολεμικῶς ἡ οὐσία αὕτη εἰσήγετο εἰς Ἄμερικὴν εκ Γερμανίας καί έχρησιμοποιεῖτο πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον τῆς αποθείωσης τῶν αέριων.

Τὸ ένδρον ὀξείδιον τοῦ σιδήρου άναμειγμένον μετὰ πριονιδίων τοποθετεῖται έντὸς πύργων ειδικῆς κατασκευῆς (7) εἰς τοὺς ὁποῖους ἡ φόρτωσις καί ἡ εκφόρτωσις έπιτυγχάνεται εὐχερῶς. Τὸ άέριον διοχετεύεται έντὸς τοῦ πύργου εκ τῶν κάτω. Μετὰ λειτουργίαν 15—30 ἡμερῶν άναλόγως τοῦ μεγέθους τοῦ πύργου διακόπτεται ἡ λειτουργία τοῦ πύργου εκ τοῦ συστήματος καί διοχετεύεται εκ τῶν κάτω άτμοσφαιρικὸς άήρ ένῶ συγχρόνως ἡ οὐσία εκ τῶν άνω ραντίζεται δι' ὕδατος πρὸς άναγέννησιν. Μετὰ τὴν άναγέννησιν ὁ πύργος τίθεται πάλιν έν λειτουργία. Ἡ κατεργασία αὕτη δύναται νά έπαναληφθῇ πολλὰς φορές. Εἰς δοκιμὰς γενομένας εἰς τὸ Ἰνστιτούτον «N. Κανελλόπουλος» έπετεύχθη άναγέννησις καί έπαναχρησιμοποίησις παρομοίας μάζης επί 18 φορές. Οὕτω έπετεύχθη έμπλουτισμὸς τοῦ χρησιμοποιηθέντος ὀξειδίου τοῦ σιδήρου, ὅστις έφθασε τὴν περιεκτικότητά 60 % εἰς θείον. Παρ' ἡμῖν εἰς τὰς δοκιμὰς συγκρατήσεως H₂S έχρησιμοποίησαν μεθ' έξ ἴσου καλὰ άποτελέσματα ὀρυκτὸν λειμωνίτης καί κιτρίνη ὄχρα. Αἱ οὐσίαι αὗται εὕρισκονται παρ' ἡμῖν εἰς μεγάλας ποσότητας. Ὅμοίως καλὰ άποτελέσματα συγκρατήσεως H₂S εἶχε καί προκατεργασθέν ὑπόλειμμα καύσεως σιδηροπυριτῶν. Αἱ γενόμεναι

δοκιμαί εκχυλίσεως άπέδειξαν ὅτι εὐκόλως εκ τῆς μάζης ταύτης παραλαμβάνεται ὀλόκληρος ἡ ποσότης θείου εἰς καθαρὰν μορφήν.

Ἡ Ἑλλάς στερεῖται θείου ένῶ έχει άνάγκην 16.000 τόννων έτησίως καί ἡ παραγωγή τούτου ὡς ὑποπροῖοντος κατὰ τὴν παραγωγὴν συνθετικῆς άμμωνίας θά ἦτο εὐπρόσδεκτος έστῶ καί αν άκόμη τὸ κόστος τούτου ἦτο κατὰ τι άνώτερον τοῦ εἰσαγομένου εκ τοῦ έξωτερικοῦ.

Αἱ προαναφερθεῖσαι ὁμως μέθοδοι Alkacid Thylox καί ενεργοῦ άνθρακος άπαιτοῦν μεγάλας καί δαπανηράς εκκαταστάσεις. Ἡ εὐθηνότερα μέθοδος πρὸς άξιοποίησιν τοῦ θείου ἡ



Σχ. 2. Ἐγκαταστάσεις Alkacid.

έφαρμοσθεῖσα έπιτυχῶς έν Γερμανία εἶναι ἡ μέθοδος Alkacid. Ἄλλὰ καί αὕτη διὰ τὰς ἡμετέρας άνάγκας εἶναι άντιοικονομική. Αὕτη έχει εκ σιδήρου τὰ έν ψυχρῶ λειτουργοῦντα τμήματα, εκ σιδήρου επενδεδυμένου διὰ πυροτούβλων τὰ έν θερμῶ λειτουργοῦντα τμήματα, εκ άργιλλίου τὰς σωληνώσεις καί έναλλάκτας θερμοτήτος καί εκ κράμματος άργιλλίου (Alrax) τὰς άντλας κλπ. έξαρτήματα. Παρ' ὅλην δέ τὴν μελετημένην κατασκευὴν αὕτη παρουσιάζει έν λειτουργία ἰσχυρὰς διαβρώσεις. Ἡ λειτουργία μιὰς τοιαύτης εκκαταστάσεως θά συμφέρη μόνον ὅταν αὕτη βασίζεται εἰς μιάν παραγωγὴν κατ'έλάχιστον 8000 τόννων Παρ' ἡμῖν ὁμως εκ τῆς έξαερίωσης 70 ἢ 80 χιλιάδων τόννων λιγνίτου έτησίως δέν θά προκύψῃ εἰμὴ παραγωγή κατ' άνώτατον ὄριον 1.800 τόν. θείου δηλαδὴ ποσότης άπαγορευοῦσα τὰς προαναφερθεῖσας μεθόδους άξιοποίησεως.

Καί ταῦτα μὲν ὡς πρὸς τὴν άξιοποίησιν τοῦ θείου. Ὡς πρὸς τὴν αποθείωσιν τοῦ αέριου δύναται άνευ ένδοιασμῶν νά λεχθῇ ὅτι αὕτη ενεργεῖται καλύτερον καί ασφαλέςτερον διὰ τοῦ ένδρου ὀξειδίου τοῦ σιδήρου. Διὰ τῆς έφαρμογῆς τῆς μεθόδου ταύτης άποφεύγεται ἡ διπλὴ αποθείωσις ἥτις άλλως εἶναι άπαραίτητος. Τὸ χρησιμοποιούμενον ὀξείδιον τοῦ σιδήρου εἶναι τὸ εὐθηνότερον παντὸς άλλου μέσου άποθείωσης καί εὕρισκεται παρ' ἡμῖν ὡς ὀρυ-

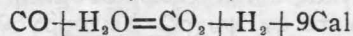
κτόν. Καί τέλος ή παραλαμβανομένη μάζα της αποθειώσεως με 60% θείον πιθανόν νά δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ὡς ἔχει διὰ θειαφίσματα, ἀφοῦ πρῶτον ὑποστῆ μικράν κατεργασίαν, ἢ δύναται δι' ἐκχυλίσεως με διθειοῦχον ἄνθρακα νά ἀποδώσῃ τὸ περιεχόμενον θείον. Ἡ ἐν λόγω ἐγκατάστασις ἐκχυλίσεως εἶναι μικρᾶς ἀξίας καί δύναται νά ἀποδώσῃ θείον με λογικὴν ἐπιβάρυνον ἐξόδων κατεργασίας καί ἀποσβέσεως ἐγκαταστάσεων.

Γ) Ἀποχωρισμός Βενζολίου καὶ λοιπῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

Τὸ περιεχόμενον εἰς τὸ ὕδαταέριον Βενζόλιον καθὼς καὶ αἱ λοιπαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις δύναται ἐν μέρει νά ἀποχωρισθοῦν δι' ἐκπλύσεως τοῦ ἀερίου με βαρέα ἔλαια. Ὁ ἀποχωρισμός ὅμως τοῦ Βενζολίου ὁ ὁποῖος ἀπαραιτήτως δέον νά ἐνεργηθῆ πρὸ τοῦ ἀποχωρισμοῦ τοῦ CO₂, δύναται κατὰ τὴν φάσιν τῆς πρώτης ἐκπλύσεως τοῦ ἀερίου νά παραληφθῆ καὶ νά ἐνεργηθῆ βραδύτερον διὰ ψύξεως, ἐφ' ὅσον βεβαίως πρόκειται νά ἐνεργηθῆ καθαρισμός τοῦ ἀερίου διὰ ψύξεως.

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ CO

Τὸ ἀέριον μετὰ τὴν ἀποθειώσιν δύναται νά ὑποστῆ τὴν καταλυτικὴν μετατροπὴν τοῦ CO πρὸς παραλαβὴν ὕδρογόνου. Ἡ μετατροπὴ αὐτὴ ἐνεργεῖται διὰ τῆς ἀντιδράσεως :



δύναται δὲ ἡ ἀντίδρασις αὕτη νά λάβῃ χώραν ὑπὸ πίεσιν ἢ ἄνευ πιέσεως. Τελευταίως ἐν Γερμανίᾳ ἐφηρμόσθη βιομηχανικῶς ἡ ὑπὸ πίεσιν μετατροπὴ τοῦ CO με καλὰ ἀποτελέσματα. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ μίαν ἀπὸ τὰς ἀξιολόγους τελειοποιήσεις τῆς χημικῆς βιομηχανίας τῆς τελευταίας δεκαετίας (8). Τὰ πλεονεκτήματα τῆς ὑπὸ πίεσιν ἀντιδράσεως εἶναι πολλά, κυριώτερα δὲ εἶναι τὰ κάτωθι :

1) Κατὰ τὴν ἄνευ πιέσεως ἀντίδρασιν πρέπει τὸ ἐκ τῆς ἀντιδράσεως σχηματιζόμενον CO₂ καὶ ὕδρογόνον νά συμπιεσθῆ διὰ τὰς περαιτέρω ἐπεξεργασίας πλύσεως καὶ συνθέσεως, ἐνῶ κατὰ τὴν ὑπὸ πίεσιν ἀντίδρασιν συμπιέζεται μικρότερος ὄγκος ἀερίου, ἤτοι μόνον τὸ ὕδαταέριον. Δεδομένου ὅτι ὁ ὄγκος ἀερίων εἶναι ὁ ἴδιος πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀντίδρασιν, θεωρητικῶς θὰ ἔπρεπε καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις ἡ ἐνέργεια τῆς συμπίεσεως νά εἶναι ἡ ἴδια. Ἡ διαφορὰ ὅμως εἶναι ὅτι εἰς τὴν ἄνευ πιέσεως ἀντίδρασιν χρησιμοποιεῖται ἀτμός, ἐνῶ εἰς τὴν μετὰ πίεσεως ἀντίδρασιν χρησιμοποιεῖται θερμὸν ὑπὸ πίεσιν ὕδωρ. Συνεπῶς τὸ ἀέριον τὸ σχηματιζόμενον ἐκ τῆς ἀντιδράσεως, ἔχει ηῦξημένον ὄγκον κατὰ τὸ αὐτὸ ποσοστὸν τῆς εἰς CO περιεκτικότητός του. Εἶναι ἄρα σεβαστὴ ἡ ἐκ τῆς συμπίεσεως

προερχομένη οἰκονομία ἂν ὑπολογίσῃ τις ὅτι ἡ αὔξησις τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου εἶναι 24%, ὅση δηλαδὴ εἶναι ἡ περιεκτικότης τοῦ μετατρεπόμενου CO.

2) Ἡ ἀπαιτούμενη ποσότης ὕδατος εἶναι μικρότερα εἰς τὴν ὑπὸ πίεσιν ἀντίδρασιν.

3) Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγαλύτερα καὶ συνεπῶς ὁ ἀπαιτούμενος ὄγκος τοῦ καταλύτου καὶ τὸ δοχεῖον αὐτοῦ μικρότερον.

4) Ἐπειδὴ ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξωθερμικὴ καὶ ἵνα μὴ ἐκ τῆς ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας μεταβάλλεται ἡ φορὰ τῆς ἀντιδράσεως ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ χρησιμοποιεῖται ἀντὶ ἀτμοῦ ὕδωρ θερμὸν, τὸ ὁποῖον ὑπὸ πίεσιν διοχετεύεται ἐν μέσῳ τοῦ εἰς πολλὰ στρώματα τοποθετημένου καταλύτου (9). Οὕτω ἐπέρχεται ἀφ' ἑνὸς ἡ ἐπιδιωκομένη ψύξις, ἀφ' ἑτέρου ὁ μὲν ἐπιτυγχάνεται οἰκονομία θερμομαντικοῦ, διότι ἀντὶ ἀτμοῦ χρησιμοποιεῖται θερμὸν ὕδωρ.

Ἡ ἐγκατάστασις βέβαια διὰ τὴν ὑπὸ πίεσιν μετατροπὴν τοῦ CO εἶναι δαπανηρότερα, ἀλλὰ ἡ λειτουργία τῆς ὑπὸ πίεσιν μετατροπῆς εἶναι πολὺ εὐθηνότερα καὶ δύναται εἰς ἐλάχιστα μόνον ἐτή νά ἀποσβέσῃ τὴν ἐπὶ πλέον δαπάνην τῆς ἀκριβωτέρας ἐγκαταστάσεως.

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΙΣ CO₂

Μετὰ τὸν καθαρισμὸν καὶ τὴν μετατροπὴν τοῦ CO, τὸ ἀέριον θὰ ἔχη περίπου τὴν ἀκόλουθον σύνθεσιν :

CO₂=38%, H₂=53%, CO=2.5%, CH₄=3.5%, C_nH_m=0.2%, N₂=1.4%, ἴχνη θείου καὶ ἴχνη ὀξυγόνου.

Ὁ ἀποχωρισμός τοῦ CO₂ διὰ πλύσεως μεθ' ὕδατος ὑπὸ πίεσιν ἀποτελεῖ ὁμοίως μίαν ἀπὸ τὰς ἀξιολόγους τελειοποιήσεις τῆς τελευταίας δεκαετίας (8) καὶ εἶναι ἡ πλέον ἐνδεδειγμένη καὶ συμφέρουσα, ἐφαρμοζομένη εἰς ὅλας τὰς νεωτέρας ἐγκαταστάσεις. Πρὸ τῆς πλύσεως αὐτῆς τὸ ὕδαταέριον δέον νά ἔχη ἀποδώσει τὸ εἰς αὐτὸ περιεχόμενον Βενζόλιον διότι ἄλλως τοῦτο διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἀπόλλυται. Ὡς ἐλέχθη καὶ προηγουμένως ὁ ἀποχωρισμός τοῦ βενζολίου ἐνεργεῖται διὰ πλύσεως εἰς ἔλαια ἢ διὰ ψύξεως (10).

Ὡς γνωστόν, ἡ διαλυτότης τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ ὕδωρ αὐξάνει ὑπερμέτρως διὰ τῆς αὔξεσεως τῆς πιέσεως. Τὸ ὑπὸ πίεσιν εὑρισκόμενον ὕδωρ διοχετεύεται εἰς πύργους καταιωνισμοῦ πεπληρωμένους με δακτυλίους πρὸς αὔξησιν τῆς ἐπιφανείας διαλύσεως. Τὸ ὑπὸ πίεσιν ὕδωρ διαλύει τὸ CO₂, ἀναλόγως δὲ τῆς θερμότητος καθαρῶς τὸ ἀέριον μέχρι περιεκτικότητος εἰς CO₂ 0.1-0.5%. Διὰ τῆς ἐκπύσεως αὐτῆς διαλύεται ὁμοίως ἡ ποσότης τοῦ τυχόν ὑπάρχοντος ἀκόμη βενζολίου καὶ ἀκετυλενίου, καθὼς καὶ σχεδὸν ὀλόκληρος ἡ ποσότης τοῦ H₂S, τὸ ὁποῖον προήλθεν ἐκ τῆς

διασπάσεως των οργανικών ενώσεων κατά την μετατροπήν του CO.

Τό υπό πίεσιν υγρόν περιέχον μεγάλας ποσότητας CO₂ συλλέγεται εις την βάσιν των πύργων έκπλύσεως από όπου παραλαμβάνεται και έκτονοῦται εις γεννητρίας Pelton από τὰς ὁποίας ἐπανακτᾶται 55% τῆς χρησιμοποιηθείσης διὰ τὴν συμπύεσιν ἐνεργείας. Ἡ υπό πίεσιν ἔκπλυσις τοῦ CO₂ ἐκτὸς τῶν ἄλλων παρέχει τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἀξιοποιεῖ τὸ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τὸ ὅποιον δύναται νὰ παραληφθῆ καθαρόν και νὰ χρησιμοποιηθῆ ἢ διὰ τὴν παραγωγήν ἀνθρακικῆς σόδας, ὅποτε ἐπέρχεται μία ὀρθολογικὴ σύνδεσις τῶν βιομηχανικῶν τῆς συνθετικῆς ἀμμωνίας και τῆς ἀνθρακικῆς σόδας ἢ διὰ τὴν παραγωγήν οὐρίας, ἣτις ὁμῶς διὰ τὰς ἡμετέρας ἐδαφολογικὰς συνθήκας δέον νὰ ἀποκλεισθῆ.

Προσέτι δύναται νὰ ἀξιοποιηθῆ τὸ CO₂ πρὸς παραγωγήν ξηροῦ πάγου, ὡς συμβαίνει ἐν Ἀμερικῇ ὅπου τοῦτο διαλύεται εις αἰθυλοναμίνην (NH₂ CH₂ CH₂ OH) ἀπὸ τὴν ὁποίαν ἐπανακτᾶται καθαρόν πρὸς συμπύεσιν και ψύξιν.

Τελευταίως ἐδοκιμάσθη νὰ ὀντικατασταθῆ ἢ δι' ὕδατος πλύσις, δι' ἐκπλύσεως δι' ἀμμωνιακῆς διαλύσεως, ὁμοίως ὑπὸ πίεσιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι δυνατόν νὰ ἀλλάξῃ ἢ σειρὰ τοῦ καθαρισμοῦ τοῦ ἀερίου και συγκεκριμένως ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ βενζολίου και τοῦ ἀκετυλενίου δὲν εἶναι ἀνάγκη νὰ ἐνεργηθῆ πρὸ τῆς πλύσεως τοῦ CO₂.

Αἱ οὐσαὶ αὐταὶ δὲν διαλύονται εις τὴν ἀμμωνιακὴν διάλυσιν και δύνανται βραδύτερον νὰ ἀποχωρισθῶσι μετὰ τῆς ὑγρασίας τοῦ ἀερίου διὰ ψύξεως.

Παρατηρήθη δὲ ὅτι αἱ οὐσαὶ αὐταὶ δὲν προκαλοῦν ἐμφράξεις τῶν ἐναλλακτῶν ψύξεως εις τὴν ἀκολουθοῦσαν ψύξιν, ὅταν ἢ κατασκευῆ ἐναλλακτῶν ἔχει οὕτω μελετηθῆ, ὥστε τὰ ρευστοποιημένα συστατικά τοῦ ἀερίου ὅπως τὸ αἰθυλένιον και τὸ μεθάνιον ἀποτελοῦν διαλυτικά ὑγρά τῶν στερεοποιουμένων αὐτῶν οὐσιῶν. (10) (11). Διὰ τῆς μετατροπῆς αὐτῆς και τῆς χρησιμοποίησεως ἀμμωνιακῆς διαλύσεως, εἶναι ἄδηλον εἰσέτι ἂν ἐπέρχεται οικονομικόν τι ὄφελος εις τὸ κόστος καθαρισμοῦ τοῦ ἀερίου. Ἡ μετατροπὴ δ' αὐτὴ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ μόνον ἐφ' ὅσον πρόκειται νὰ ἀκολουθήσῃ καθαρισμὸς διὰ ψύξεως. Μετὰ ταῦτα και ἐφ' ὅσον τὸ ἀέριον περιέχει ποσότητα CO₂ ἀνωτέραν τοῦ 0.5%, ὑφίσταται ἀλκαλικὴν ἔκπλυσιν μετὰ διάλυσιν καυστικῆς σόδας, πρὸς ἀποχωρισμὸν τῆς μεγαλύτερας ποσότητος αὐτοῦ. Τὸ ἀέριον μετὰ τὴν ἀπομάκρυσιν τοῦ CO₂ πρέπει νὰ ὑποστῆ τὸν τελικὸν καθαρισμὸν πρὸς ἀπομάκρυσιν ὅλων τῶν ἀνεπιθυμητῶν οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ ἀφαιρεθοῦν πρὸ τῆς ἀμμωνιοσυνθέσεως. Εἶναι δὲ αὐταὶ αἱ κάτωθι :

1) Τὸ εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις συνδεδεμένον εἰσέτι θείον.

2) Ὀλόκληρος ἢ ποσότης τοῦ μεθανίου, ἣτις ἀναλόγως τοῦ συστήματος ἐξαερίωσεως ποικίλει εἰς ποσόν.

3) Αἱ λοιπαὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις.

4) Ἡ ἐναπομείνασα ποσότης CO₂ και τὰ ἴχνη τοῦ O₂ και

5) Ἡ παραμένουσα σεβαστὴ ποσότης CO.

Ὅλαι αὐταὶ αἱ οὐσαὶ ἐκ τῶν ὁποίων ἄλλαι μὲν εἶναι πολὺ και ἄλλαι ὀλιγώτερον βλαπτικαὶ εις τὴν κατάλυσιν τῆς Ἀμμωνιοσυνθέσεως, ἀποχωρίζονται διὰ μίαν και μόνον κατεργασίας τῆς διὰ ψύξεως, μετὰ τελικὴν πλύσιν δι' ὑγροῦ ἀζώτου κατὰ Linde ἢ τῆς διὰ ψύξεως, ἄνευ πλύσεως δι' ὑγροῦ ἀζώτου, ἀλλὰ διὰ καταλυτικῆς ἀναγωγῆς τῶν τελευταίων ποσοτήτων CO κατὰ Glaude. Ἐὰν δὲν ἐφαρμόσωμεν μίαν ἀπὸ τὰς δύο μεθόδους τότε θὰ πρέπη νὰ ἐφαρμόσωμεν περισσοτέρας μεθόδους καθαρισμοῦ, αἱ ὁποῖαι ἐν κατακλείδι καθιστοῦν τὸν τελικὸν καθαρισμὸν ἀκριβώτερον και εις ἐγκαταστάσεις και εις ἐξοδα λειτουργίας, χωρὶς νὰ ἐπιτυγχάνεται και τὸ ἰσάξιον ἀποτέλεσμα καθαρισμοῦ. Οὕτω διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ ὀργανικοῦ θείου θὰ ἀπαιτηθῆ ἢ καταλυτικὴ διάσπασις τούτου διὰ τῆς μεθοδοῦ Soda-Iron (4) ἢ διὰ μίαν ἄλλαν μεθόδου. Ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ CO₂ θὰ ἀπαιτήσῃ πολὺ περισσότερον ἐπιμεμελημένην πλυσιν διὰ καυστικῆς σόδας ἀπὸ ὅτι θὰ ἀπαιτήσῃ ἂν πρόκειται νὰ ἐνεργηθῆ καθαρισμὸς διὰ ψύξεως. Ὁ ἀποχωρισμὸς δὲ τοῦ CO εἶναι ὁ πλέον ἐπιπλέον και δαπανηρὸς. Ὡς γνωστὸν μετὰ τὴν μετατροπὴν παραμένει εις τὸ ἀέριον ποσότης CO ἀπὸ 2.5-4%. Ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς ποσότητος αὐτῆς ἀπαιτεῖ πλύσιν διὰ διαλύσεως ἀμμωνιακῶν χαλκούχων ἀλάτων. Τὸ ἀέριον συμπιέζεται εις τὰς 200 ἀτμ. περίπου και ὑπὸ τὴν πίεσιν αὐτὴν ἐκπλύνεται ἐντός χαλυβδίνων πύργων τῶν ὁποίων τὸ πάχος τῶν τοιχωμάτων εἶναι 10 ἐκ. τοῦ μέτρου και τὸ ὕψος τῶν πύργων 12 περίπου μέτρων. Τὸ ὑγρὸν πλύσεως τὸ ὅποιον συλλέγεται εις τὴν βάσιν τῶν πύργων αὐτῶν ἐκτονοῦται πρὸς ἀπομάκρυσιν τοῦ CO και πρὸς ἀναγέννησιν και συμπιέζεται πάλιν πρὸς ἐπαναχρησιμοποίησιν. Ἀλλὰ διὰ τῆς δαπανηρᾶς αὐτῆς κατεργασίας δὲν ἐτελείωσεν ὁ καθαρισμὸς εἰσέτι. Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις δέον ν' ἀποχωρισθοῦν δι' ἐκπλύσεως εις βαρῆα ἔλαια και μετὰ ταῦτα εις ἐνεργὸν ἄνθρακα. Καὶ μετὰ τὴν αὐτὴν τὴν κατεργασίαν παραμένει ἀκόμη ἢ μεγαλύτερα ποσότης μεθανίου, ἣτις ἀπόλλυται. Τὸ μεθάνιον καθὼς και τὰ λοιπὰ εὐφλεκτὰ ἀέρια ἀξιοποιοῦνται μόνον διὰ τῆς μεθοδοῦ καθαρισμοῦ διὰ ψύξεως και ἐκπλύσεως δι' ὑγροῦ ἀζώτου, ὅποτε παραλαμβάνονται και χρησιμοποιοῦνται ὡς καύσιμα.

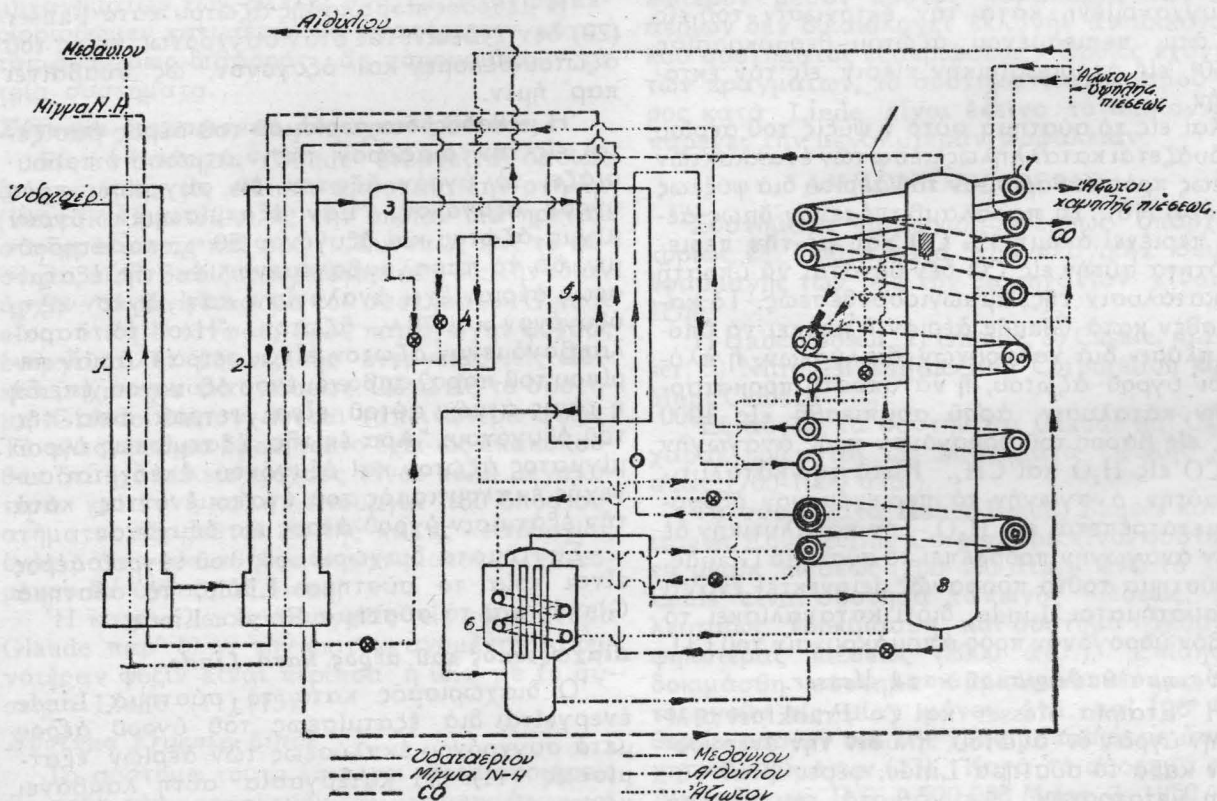
Καθίσταται ἄρα φανερόν ὅτι ὁ διὰ ψύξεως

τό όποϊον αποτελείται κυρίως από αϊθυλένιον αϊθάνιον και μεθάνιον.

Μετὰ ταύτα τό άέριον εισέρχεται εις τήν στήλην άντιθέτου ροής 5 όπου ψύχεται άκόμη διά μίγματος Ν—Η και τοῦ έξαερούμενου CO και φθάνει εις τό δοχείον 6 εις τό όποϊον έξ άντιθέτου ροής έξατμίζεται άζωτον εις πίεσιν 0,2 άτμ. και ή ψύξις φθάνει τούς—194°. Έδω άποτίθεται τό δεύτερον κλάσμα ύγροποιήσεως

άζωτον. Τό έξερχόμενον μίγμα άερίων Ν—Η περιέχει CO ἴσον πρὸς 10^{-6} — 10^{-4} και όξυγονον περίπου $2,5 \times 10^{-8}$ %, ένῶ έχει άποδώσει 8λα τά λοιπά άνεπιθύμητα συστατικά. Τό παραλαμβανόμενον μίγμα περιέχει ύδρογονον 87—92% και άζωτον 13—8%. Εις τόν πυθμένα τής στήλης αὐτῆς άποδίδεται τό τρίτον κλάσμα ύγροποιήσεως, άποτελούμενον από ύγρον άζωτον περιέχον μικράν ποσότητα μεθανίου και όξυ-

Σχ.4. Σχηματική παράστασις ύγρῶς πύσεως ύδαταερίου δι' ύγροῦ άζώτου.



1. Θάλαμος άντιθέτου ροής. 4. Θάλαμος άντι ροής CH₄. 7. Αζωτου ύγ. πίεσεως
2. Βοηθητικός θάλαμος άντι ροής. 5. Βοηθητικός θάλαμος άντι ροής. 8. Στήλη πύσεως
3. Διαχωριστήρ αϊθυλενίου. 6. Δοχείον έξαερίσεως Ν₂. 9. Βαλβίς άνταρρογῆς.

άποτελούμενον κυρίως από μεθάνιον και έλάχιστον CO. Τό άέριον εις τήν φάσιν αὐτήν περιέχει Η, Ν, έλάχιστας ποσότητας Ο και CH₄, σεβαστήν ποσότητα δέ CO. Έκ τοῦ σημείου τούτου άρχεται κυρίως ή δι' ύγροῦ άζώτου πύσις (14). Τό άέριον εισέρχεται εις τήν στήλην 8 έκ τῶν κάτω με τήν έπιτευχθεισαν ταπεινωτάτην θερμοκρασίαν, ένῶ έκ τῶν άνω ρέει ύγρον άζωτον τό όποϊον κατερχόμενον διαλύει τό CO. Οὔτω τό άέριον έως 8του φθάσει εις τήν έξοδον έκ τῶν άνω έχει άποδώσει 8λην του τήν ποσότητα CO και όξυγονου εις τό ύγρον

γόνου και μεγάλην ποσότητα CO. Όλα τά ύγροποιηθέντα ύποπροϊόντα καθως και τό καθαρόν μίγμα Ν—Η διοχετεύονται διά μέσου τῶν έναλλακτῶν ψύξεως, ως δεικνύει τό σχεδιαγράμμα, πρῶτον έντός τής συσκευῆς εις άντιθέτον ροήν πρὸς τό εισερχόμενον άέριον, ίνα άποδώσῃ έπωφελῶς τήν ψυκτικήν των δύναμιν, μετὰ ταύτα δέ διέρχονται έκ τῶν έναλλακτῶν τῶν προκαταρκτικῶν ψύξεων τοῦ άερίου. Η μέθοδος αὐτή κατά Linde είναι ή πλέον διαδεδομένη και έχει τό πλεονέκτημα

δτι αποδίδει άεριον τόσον καθαρόν, όσον ουδέμια άλλη μέθοδος έκπύσεως ή ψύξεως.

β) Σύστημα καθαρισμού δια ταπεινής ψύξεως κατά Glaude.

Τό σύστημα τούτο καθαρισμού του άερίου δια ταπεινής ψύξεως δέν παραλαμβάνει άεριον τελείως καθαρόν ως τό σύστημα Linde, αλλά άεριον περιέχον CO και έχον άνάγκην και έτέρου καθαρισμού προς απομάκρυνσίν του.

Κατά τό σύστημα Glaude προς έπίτευξιν ταπεινής ψύξεως, ή έκτόνωσις του άεριου ένεργείται τή βοηθεία έξωτερικής ένεργείας εις έκτονωτικόν μηχάνημα. Ούτω ή ταπεινωτέρα ψ. ζεις κατά Glaude φθάνει τους -205 βαθμούς έπιτυχανομένη κατά την έκτόνωσιν του εις 200 άτμ. πεπιεσμένου άζώτου θερμοκρασίας -160°, εις άτμοσφαιρικήν πίεσιν εις τόν έκτονωτήν.

Και εις τό σύστημα αυτό ή ψύξις του άερίου συνδυάζεται καταλλήλως μέσω των έναλλακτών ψύξεως προς καθαρισμόν του άερίου δια ψύξεως (13) (14) (16). Τό παραλαμβανόμενον όμως άεριον περιέχει ακόμη 1% CO και με την περιεκτικότητα αυτήν εις CO δέν δύναται νά υποστή την κατάλυσιν της άμμωνιοσυνθέσεως. Τό καθαρισθέν κατά Glaude άεριον ή πρέπει νά υποστή πλύσιν δια χαλκούχων διαλύσεων, ή πλύσιν δι' ύγρου άζώτου, ή νά υποστή προκαταρκτικήν κατάλυσιν, άφου συμπιεσθή εις 1000 άτμ., εις βάρος του ύδρογόνου προς άναγωγήν του CO εις H₂O και CH₄. Κατά την καταλυτικήν αυτήν άναγωγήν τό περιεχόμενον όξυγόνον μετατρέπεται εις H₂O. Τήν καταλυτικήν δέ αυτήν άναγωγήν προβλέπει τό σύστημα Glaude. Τό σύστημα τούτο προφανώς μειονεκτεί έναντι του συστήματος Linde, διότι καταναλίσκει τό ακριβόν ύδρογόνον προς απομάκρυνσιν του CO.

γ) Σύστημα καθαρισμού κατά Messer.

Η Έταιρία Messer και Co Frankfurt α/Μ εις την ύγρην δι' άζώτου πλύσιν την ένεργουμένην κατά τό σύστημα Linde, φέρει μίαν ουσιώδη μετατροπήν. Αντικαθιστά την στήλην πλύσεως 8 δια της ύπό αυτής μελετηθείσης συσκευής πλύσεως δι' ύγρου άζώτου. (15). Εις την συσκευήν Linde τό ύψηλης πίεσεως άζωτον (200 άτμ.) άφου προψυχθή εις τόν έναλλακτικήν 7 (Ίδε σχήμα 4), έκτονούται εις την συσκευήν έξατμίσεως 6 και εις την στήλην 8 άπ' ευθείας εις την πίεσιν της συσκευής. Εις την συσκευήν κατά Messer ήτις αντικαθιστά την στήλην 8, ή έκτόνωσις του άζώτου ένεργείται εις χωριστόν κύκλωμα και ούτω τό άζωτον των 200 άτμοσφαιρών τό προκαλούν δια της έκτόνωσεώς του την ψύξιν, παραμένει καθαρόν και άνακυκλοφορεί. Δια της μετατροπής αυτής δέον νά έπέρχεται οικονομία τις κατά την λειτουργίαν του συστήματος.

Έκ των προαναφερθέντων συστημάτων τελικού καθαρισμού του άερίου, καταλληλότερον και πλέον άσφαλές είναι τό σύστημα Linde μετά της μετατροπής του Messer. Τό σύστημα Glaude δύναται νά εφαρμοσθή μόνον εις περιπτώσιν εφαρμογής και άμμωνιοσυνθέσεως κατά σύστημα Glaude.

ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Ο ευθηνότερος τρόπος παραλαβής άζώτου δια την άμμωνιοσύνησιν όταν ή έξαερίωσις πρόκειται νά ένεργηθή δι' όξυγόνου, είναι ή παραλαβή άζώτου έκ του διαχωρισμού ύγρου άέρος.

Η μέθοδος παραλαβής άζώτου κατά Fauser (20) δέν ένδεικνυται όταν συγχρόνως έκτός του άζώτου θέλομεν και όξυγόνον, ως συμβαίνει παρ' ήμιν.

Η μέθοδος διαχωρισμού του άέρος βασιζεται εις την διάφορον τάσιν άτμών ήν παρουσιάζει τό ύγρον άζωτον έν συγκρίσει προς ύγρον όξυγόνον. Έάν έξατμίσωμεν ύγρον μίγμα άζώτου και όξυγόνου 50 %, παρατηρούμεν ότι τό παραλαμβανόμενον έκ της έξατμίσεως άεριον έχει άναλογίαν κατ' όγκον 22 % όξυγόνον και 78 % άζωτον. "Ητοι τό παραλαμβανόμενον άζωτον είναι τετραπλάσιον περίπου του παραλαμβανομένου όξυγόνου, έπειδή ή τάσις άτμών αυτού είναι τετραπλάσια της του όξυγόνου. "Αρα έκ της έξατμίσεως ύγρου μίγματος άζώτου και όξυγόνου έπέρχεται συνεχής έμπλουτισμός του έναπομένουτος κατά την έξατμίσιν ύγρου άέρος εις όξυγόνον.

Συστήματα διαχωρισμού του ύγρου άέρος είναι τρία τό σύστημα Linde, τό σύστημα Glaude και τό σύστημα Franke-Linde.

Διαχωρισμός του άέρος κατά Linde.

Ο διαχωρισμός κατά τό σύστημα Linde ένεργείται δια έξατμίσεως του ύγρου άέρος μετά συγχρόνου έκπύσεως των άερίων έξατμίσεως (11). Η κατεργασία αυτή λαμβάνει χώραν εις ειδικήν αποστακτικήν στήλην (Rektifikationssaule) Εις αυτήν εισάγεται έκ των κάτω προϊόν άποστάξεως άέρος, έμπλουτισμένον εις όξυγόνον και έκ των άνω ραντίζεται ύγρον άζωτον πολύ λεπτός διαμερισμένον. Δια καταλλήλου ρυθμίσεως της ψύξεως και της πίεσεως, ή σχέσις ύγρου προς άεριον έντός της στήλης αυτής διατηρείται σταθερά. Ούτω δέ συμβαίνει ώστε τό άεριον τό έξερχόμενον έκ των άνω νά είναι σχεδόν καθαρόν άζωτον, ένω εις τό κάτω μέρος συγκεντρούται σχεδόν καθαρόν όξυγόνον. Η έξήγησις είναι άπλη. Τό έκ των κάτω εισαγόμενον άεριον άνερχόμενον πτωχεύει εις όξυγόνον, διότι έρχεται εις έπαφήν με τό ύγρον άζωτον, τό όποιον έχει τετραπλάσιαν τάσιν άτμών από τό όξυ-

γόνον, και αντικαθιστά τουτό εις την άεριον μορφήν. Το ύγρον άζωτον πάλιν κατερχόμενον θερμαίνεται υπό τοϋ άνερχομένου θερμότερου άερίου και έξατμίζεται εις σχέσιν άζώτου πρὸς δξυγόνον 4:1. Άρα εις την στήλην αϋτήν ύπάρχει μία συνεχής τάσις διαχωρισμοϋ τοϋ άζώτου πρὸς τὰ άνω και τοϋ δξυγόνου πρὸς τὰ κάτω.

Τὰ μηχανήματα διαχωρισμοϋ τοϋ άερος κατὰ Linde έργάζονται με άσφάλειαν και δικαίως έχουν άποκτήσει την παγκόσμιον έμπιστοσύνην. Η λεπτομερής περιγραφή τών μηχανημάτων και τής λειτουργίας αϋτών περιτεύει, καθὼς περιτεύει και ή περιγραφή τών μηχανημάτων τών άλλων συστημάτων. Θα περιορισθώμεν κατωτέρω νά αναφέρωμεν μόνον τὰς οϋσιώδεις διαφοράς άς παρουσιάζουν τὰ τρία συστήματα.

Σύστημα διαχωρισμοϋ άερος κατὰ Glaude.

Εις το σύστημα Glaude ένεργείται όμοίως διαχωρισμός εις ειδικήν άποστακτικήν στήλην (Rektifikationssäule) εις την όποιαν διατηρείται σταθερά πίεσις και ψύξις. Συνεπώς και το σύστημα αϋτό βασίζεται θεωρητικώς εις την ίδιαν άρχήν. Η μόνη διαφορά τοϋ συστήματος Glaude είναι ότι ή εκτόνωσις πρὸς παραγωγήν ψύχους ένεργείται δι' έξωτερικής ένεργείας εις ειδικόν μηχανήμα εκτονώσεως. Οϋτω εις το σύστημα Glaude έπιτυγχάνεται ταπεινωτέρα ψύξις. Το πλεονέκτημα όμως τοϋτο έχει ως έπακόλουθον ότι ή άπώλεια ψύχους είναι πολὺ μεγαλύτερα και ότι ή καλή λειτουργία τοϋ όλου συστήματος έξαρτάται εκ τής καλής λειτουργίας ένός μόνον εύαισθήτου μηχανήματος λιπαινομένου δι' ύγροϋ άζώτου.

Η κατανάλωσις ένεργείας εις το σύστημα Glaude παρ' όλην την έπιτυχανομένην ταπεινοτέραν ψύξιν είναι περίπου ή ίδια με το σύστημα Linde (11) (15).

Σύστημα Fraenke-Linde

Το σύστημα τοϋτο έπιφέρει τελειοποιήσεις ως πρὸς την κατασκευήν τών μηχανημάτων και έγκαταστάσεων τοϋ συστήματος Linde.

Βασική άλλαγή είναι ότι δέν χρησιμοποιει σωληνωτοὺς έναλλάκτας θερμότητος, αλλά συλλέκτας ψύχους πρὸς έναλλαγήν. Δι' αϋτών έπιτυγχάνεται καλλιτέρα άπόδοσις τής έναλλαγής τής ψύξεως με εύθηνότερας έγκαταστάσεις. Έπίσης βασική άλλαγή τοϋ συστήματος τοϋτου είναι ότι χρησιμοποιει άποστακτήρας ίδιας φορὰς (16) και οϋχι άντιθέτου ροής. Διὰ τής τελευταίας αϋτής άλλαγής το κόστος παραγωγής τοϋ δξυγόνου γίνεται εύθηνότερον. Οϋτω κατὰ το σύστημα F. L. το δξυγόνον περιεκτικότητος 50% είναι πολὺ εύθηνόν. Όμοίως εύθηνότερον άρκετά είναι το δξυγόνον 80% και κατὰ τι εύθηνότερον τοϋ συστήματος Linde είναι το δξυγόνον 98%. Παρ' όλον τοϋτο όμως

δέν ένδεικνυται το σύστημα Fraenke-Linde, διότι διὰ τὰς ήμετέρας άνάγκας δέν απαιτείται μόνον εύθηνόν δξυγόνον, αλλά και καθαρὸν και εύθηνόν άζωτον. Το κόστος δὲ τοϋ άζώτου κατὰ F. L. δέν είναι εύθηνότερον. Το σύστημα F. L. ένδεικνυται διὰ τὰς περιπτώσεις όπου το ένδιαφέρον περιορίζεται μόνον ως πρὸς το δξυγόνον και μάλιστα βαθμοϋ καθαρότητος 50% ή 80%. Βεβαίως όταν πρόκειται νά εφαρμοσθῆ σύστημα έξαερίωσης, έχον άνάγκην μεγάλης ποσότητος δξυγόνου, τότε πιθανόν το μέσον κόστος O—N νά είναι εύθηνότερον διὰ τοϋ συστήματος Fraenke-Linde, αλλά εις την περίπτωση αϋτήν το κατὰ τι εύνοϊκότερον μέσον κόστος παραλαβής τών δύο άερίων δέν δικαιολογεῖ έκλογήν άντιοικονομικοϋ συστήματος έξαερίωσης. Όρθῶς έχόντων τών πραγμάτων, το σύστημα διαχωρισμοϋ άερος κατὰ Linde είναι εκείνο το όποιον μάς παρέχει την μεγαλυτέραν άσφάλειαν.

ΑΜΜΩΝΙΟΣΥΝΘΕΣΙΣ

Συστήματα άμμωνιοσυνθέσεως ύπάρχουν κυρίως έξ. Ταϋτα κατὰ χρονολογικήν σειράν εφαρμογής των εις την βιομηχανίαν είναι τὰ έξής:

1) Haber-Bosch, 2) Glaude, 3) Casale, 4) Fauser, 5) Nitrogen Engineering Corporation και 6) Mont Cenis.

Έξ αϋτών τὰ συστήματα Glaude και Casale χαρακτηρίζονται ως συστήματα ύψηλής πίεσεως (700-1000 άτμ.).

Τὰ συστήματα Haber-Bosch, Fauser και Nitrogen Engineering Corporation είναι συστήματα μέσης πίεσεως (200-400 άτμ.) ένῶ το Mont Cenis είναι σύστημα ταπεινής πίεσεως. (Τελευταίως έδοκιμάσθη και σύστημα άκόμη ύψηλοτέρας πίεσεως (2000 άτμ.). Έπίσης έδοκιμάσθη σύστημα άμμωνιοσυνθέσεως λειτουργούν εις μίαν μόνον άτμ. και 100° θερμοκρασίαν διὰ τής χρησιμοποίησεως ύπερηχητικών κυμάτων (23). Κατὰ το σύστημα αϋτό Διπλ. Εύρεσ. U.S. 2.500.008 Μαρτ. 7, 1950 έπιτυγχάνεται εις μίαν μόνον δίοδον τοϋ άερίου σύνθεσις 30%. Διὰ τὰ τελευταία δύο συστήματα δέν ύπάρχουν σαφή στοιχεία.

Η καταλυτική σύνθεσις τής άμμωνίας είναι έξωθερμική άντίδρασις, ήτις άποδίδει 770 Kcal διὰ τόν σχηματισμόν ένός χιλιογρ, NH₃ εις τὸς 640°. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται κυρίως δξείδιον σιδήρου ένεργοποιημένον διὰ προσμίξεως και άλλων δξειδίων.

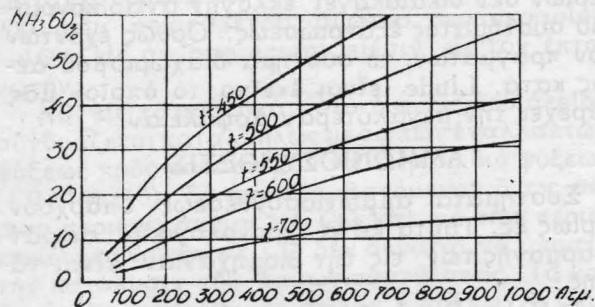
Η ίσορροπία τής άντιδράσεως $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ εις τὰς έπιδράσεις πίεσεως και θερμοκρασίας, έμφαίνεται γραφικώς εις το σχ. 5.

Έκ τοϋ άνωτέρω πίνακος βλέπομεν ότι τὰ συστήματα τὰ έργαζόμενα εις ύψηλάς πίεσεις, όταν έπιτυγχάνουν την ρύθμισιν τής θερμοκρασίας εις τὰ εύνοϊκά διὰ την άντίδρασιν όρια,

πρέπει να έχουν πολύ καλλιτέρας αποδόσεις με μικρότερες και συνεπώς εύθυνοτερες εγκαταστάσεις.

Υπολογίζεται (16) ότι όταν εργαζόμεθα υπό πίεσιν 200 άτμ. δια να έχωμεν δυναμικότητα παραγωγής ενός τόννου την ώρα, απαιτούνται 50 τόννοι χάλυβος δια τας απαραίτητους συσκευάς άμμωνιοσυνθέσεως, ενώ δια την ώραίαν απόδοσιν εργαζόμενοι εις 1000 άτμ. απαιτούνται συσκευαί χάλυβος 10 τόννων και όταν εργαζόμεθα εις 700 άτμ. απαιτούνται περίπου συσκευαί χάλυβος 15 τόννων.

Παρ' όλην όμως την επιτυγχανομένην καλλιτέραν απόδοσιν των ύψηλων πιέσεων, ή κατά



Σχ. 5 Ίσθροπία άντιδράσεως NH_3

τόννον παραγομένης άμμωνίας απαιτουμένη ενέργεια είναι μικρότερα όταν εργαζόμεθα εις ταπεινάς πιέσεις.

Με απόδοσιν συμπιεστού 80% και απόδοσιν κινητήρος 92% απαιτείται ενέργεια (11) δια την παραγωγήν ενός τόννου NH_3 , εις πίεσιν 100 άτμ., ίπποι 845, εις πίεσιν 200 άτμ., ίπποι 995 και εις πίεσιν 1000 άτμ., ίπποι 1380.

Επίσης αί ύψηλης πιέσεως συσκευαί έχουν ανάγκην ειδικών δαπανηρών κραμμάτων και συνεπώς ή αξία αυτών δέν είναι εύθυνοτερα κατά τό αυτό ποσοστόν του ήλαττωμένου βάρους των.

Ας έξετάσωμεν έν έκαστον των συστημάτων τούτων.

Haber - Bosch (17).

Τό σύστημα Haber - Bosch εφαρμοσθέν τό πρώτον εις Ορραυ τό 1913 έχει μέχρι σήμερα υποστή πολλάς μετατροπάς, πρό πάντων εις την χρησιμοποίησιν ειδικών κραμμάτων δια την κατασκευήν του κλιβάνου άμμωνιοσυνθέσεως. Σωρεία διπλωμάτων εύρεσιτεχνίας από του 1913 κατοχυρώνουν τας γενομένας τελειοποιήσεις. Τό σύστημα Haber - Bosch κατ' αρχάς έλειτούργει εις πίεσιν 200 άτμ. Σήμερον εργάζεται εις πίεσιν 300 άτμ. περίπου με καταλύτην του όποιου ή άνωτάτη απόδοσις άντέχει εις την πίεσιν αυτήν. Η έσωτερική διάταξις του κλιβάνου συνθέσεως δέν έχει μεταβληθῆ. Και ό

σημερινός κλιβανος Haber - Bosch έχει έσωτερικόν περίβλημα τό όποιον δημιουργεί μεταξύ χάλυβος και χώρου καταλύσεως, μικρόν χώρον έντός του όποιου εύρίσκεται άζωτον 300 άτμ. πρός μόνωσιν του Η έκ του χαλυβδίνου περιβλήματος του ύφισταμένου την έσωτερικήν πίεσιν. Ως καταλύτης χρησιμοποιοείται ό υπό της Badischen Anilin und Sodafabrik μελετηθείς, άποτελούμενος έκ σιδήρου ένεργοποιημένου δια καταλλήλου έπεξεργασίας μετá Al_2O_3 και K_2O .

Τό ποσοστόν μετροπής του μίγματος άερίων εις τούς 500° - 600° είναι 25%, ήτοι κατ' όγκον NH_3 πλέον του 14%.

Αί διαστάσεις του κλιβάνου καταλύσεως είναι ύψους 10 μέτρων και διαμέτρου 0,90 μ. περίπου. Ο κλιβανος καταλύσεως θερμαίνεται κατ' αρχάς δι' ήλεκτρικόν στοιχείου. Μετά την έκκίνησιν της άντιδράσεως ή παραγομένη θερμότης καλύπτει τας άπωλείας θερμότητος και ή άντίδρασις προχωρεί άνευ έσωτερικής θερμάνσεως. Ο χρόνος έπαφής του άερίου μετόν καταλύτην είναι 20 δευτερόλεπτα. Η σχηματιζομένη άμμωνία λαμβάνεται δια ψύξεως κατά τό ήμισυ περίπου εις ύγράν μορφήν. Η ύπόλοιπος δεσμεύεται δι' ύδατος και τό άέριον άπηλλαγμένον άμμωνίας διοχετεύεται δια της άντλίας κυκλοφορίας του άερίου πάλιν πρός κατάλυσιν.

Ο κλιβανος άμμωνιοσυνθέσεως κατά Haber - Bosch είναι ό πλέον άπλοος εις κατασκευήν και λειτουργίαν. Έκ της παραγομένης προπολεμικώς εις τόν κόσμο συνθετικής άμμωνίας τά 50% περίπου αυτής, παρήγοντο δια τό συστήματος Haber - Bosch.

Glaude (18)

Τό σύστημα χαρακτηρίζεται έκ της έφαρμογής ύψηλων πιέσεων και της καταργήσεως της άνακυκλοφορίας του μη άντιδράσαντος άερίου. Αντι άνακυκλοφορίας του άερίου χρησιμοποιοείται σειρά καταλυτικών σωλήνων έκ των όποίων διέρχεται άπαξ τό μίγμα N - H.

Κατά κανόνα ή καταλυτική σύνθεσις κατά Glaude ένεργείται εις τέσσαρας έν σειρά σωλήνας καταλύσεως ή εις ζεύγη τεσσάρων εις σειράν σωλήνων, όταν έπιθυμούμεν μεγαλυτέραν παραγωγήν.

Καθ' έκαστην διόδον του άερίου από ένα έκαστον των τεσσάρων καταλυτικών σωλήνων μετατρέπεται τό 40% του μίγματος και σχηματίζεται κατ' όγκον 25% NH_3 .

Είς τόν πρώτον καταλυτικόν σωλήνα τό άέριον μετατρέπεται κατά 40%. Διερχόμενον μετá ταύτα τό άέριον από τόν δεύτερον καταλυτικόν σωλήνα μετατρέπεται όμοίως κατά 40% του μη άντιδράσαντος μίγματος, ήτοι περίπου 24% του συνόλου. Από τόν τρίτον καταλυτικόν σω-

λῆνα διερχόμενον, μετατρέπεται ὁμοίως κατὰ 40% τοῦ μὴ ἀντιδράσαντος μίγματος, ἤτοι περὶπου 14% τοῦ συνόλου. Καί καθ' ὅμοιον τρόπον ἀπὸ τὸν τέταρτον σωλῆνα μετατρέπεται κατὰ 8% τοῦ συνόλου. Ἡ τοιςύνολον ἀντιδράσεως ἀερίου καὶ ἐκ τῶν 4 σωλῆνων καταλύσεως 87%.

Ἡ πρώτη ἐγκατάστασις κατὰ Glaude ἰδρύθη τὸ 1921 εἰς Montereau. Οἱ σωλῆνες καταλύσεως ἔχουν συνήθως ὕψος 2.50 μ. καὶ ἐσωτερικὴν διαμέτρον 0.10 μ. Τὸ πάχος τῶν σωλῆνων εἶναι 0,051 μ. Ἐκαστος σωλῆν καταλύσεως κατὰ Glaude ἀποτελεῖται κατ' οὐσίαν ἀπὸ τρεῖς σωλῆνας εὐρισκομένους ὁ εἷς ἐντὸς τοῦ ἄλλου. Ὁ πρῶτος ἐξωτερικὸς σωλῆν ἐκ χάλυβος πάχους 0,061 μ. εἶναι ὁ δεχόμενος τὴν πίεσιν τῶν 900-1000 ἀτμ. Μεταξὺ τούτου καὶ τοῦ δευτέρου λεπτοῦ σωλῆνος μεσολοβεῖ μικρὸς χώρος μέσῳ τοῦ ὁποίου εἰσέρχεται τὸ ψυχρὸν ἀέριον. Οὕτω σχηματίζεται τρόπον τινὰ μονωτικὸν περίβλημα προστασίας τοῦ ἐξωτερικοῦ σωλῆνος ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Μετὰ ταῦτα τὸ ἀέριον ἐξέρχεται τοῦ σωλῆνος καταλύσεως, διέρχεται δι' ἐνὸς ρυθμιστικοῦ μηχανήματος τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀερίου καὶ ἀφοῦ ἀποκτήσῃ τὴν κατάλληλον θερμοκρασίαν διοχετεύεται διὰ τοῦ σχηματιζομένου χώρου μεταξὺ τοῦ δευτέρου καὶ τρίτου σωλῆνος καὶ καταλήγει ἐντὸς τοῦ τρίτου σωλῆνος, ὅπου εὐρίσκεται ὁ καταλύτης καὶ λαμβάνει χώραν ἢ ἀντίδρασιν. Οὕτω ἐπιτυγχάνεται ἀκριβῆς ρύθμισις τῆς θερμοκρασίας ἀντιδράσεως καὶ προστασία τοῦ ἐξωτερικοῦ χάλυβος ἐκ τῆς θερμότητος ὥστε ἡ θερμοκρασία, αὐτοῦ δὲν ὑπερβαίνει ἐξωτερικῶς τοὺς 60°-70°.

Ὁ καταλύτης εἰς τὸ σύστημα Glaude σχηματίζεται ἀπὸ σίδηρον, ὅστις ὀξειδοῦται μὲ περίσσειαν ὀξυγόνου πρὸς Fe_2O_3 , καὶ περιέχει 1% CaO καὶ ἴχνη MgO .

Ἡ ταχύτης τῆς διοχετεύσεως τοῦ ἀερίου ἀνά ὥραν ἰσοῦται μὲ ὄγκον, ὅστις εἶναι 80—100.000 φοράς μεγαλύτερος τοῦ ὄγκου τοῦ καταλύτου. Ἡ ἀντίδρασις καὶ ἐνταῦθα τίθεται εἰς ἐκκίνησιν δι' ἠλεκτρικῆς θερμάνσεως.

Ὁ καταλυτικὸς σωλῆν Glaude ἔχει ἐξόχως μελετηθῆ καὶ ἀποτελεῖ μίαν τεχνικὴν νίκην εἰς τὴν ρύθμισιν τῶν ἀντιδράσεων ὑψηλῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας.

Τὸ σύστημα Glaude παρουσιάζει τὰ ἀκόλουθα πλεονεκτήματα: Διὰ τοῦ συστήματος τούτου ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερον ποσοστὸν ἀντιδράσεως εἰς συσκευὰς μικροτέρου βάρους καὶ συνεπῶς μικροτέρας ἀξίας. Ἡ μὴ ἀκριβῆς τήρησις τῆς σχέσεως N πρὸς H εἰς τὸ μίγμα δὲν ἐπηρεάζει τὴν ἀμμωνιοσύνθεσιν τόσον, ὅσον εἰς τὰ ἄλλα συστήματα. Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο ὅλη ἢ παραγομένη ποσότης ἀμμωνίας δύναται νὰ ληφθῆ εἰς ὑγρὴν μορφήν δι' ἀπλῆς δι' ὕδατος ψύξεως. Παρουσιάζει ὅμως τὸ σύ-

στημα καὶ μειονεκτήματα ὅπως τὰ ἀκόλουθα: Ἡ ἀπαιτούμενη ἐνέργεια διὰ τὴν παραγωγήν ἐνὸς τόννου ἀμμωνίας, ὡς ἐλέχθη, εἶναι ἀνωτέρα κατὰ 35%, ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν ἀπαιτούμενην ἐνέργειαν ὅταν ἐργαζώμεθα εἰς 200 ἀτμ. Ὡς ἀπώλεια ἐνεργείας δέον νὰ λογισθῆ ὅτι τὸ μὴ ἀντιδράσαν ἀέριον τὸ ἐξερχόμενον ἐκ τοῦ 4ου σωλῆνος καταλύσεως, τὸ ὁποῖον συμποσοῦται εἰς 17%, ἐκτονοῦται καὶ συμπιέζεται ἐκ νέου εἰς 1000 ἀτμ. διὰ νὰ εἰσέλθῃ πάλιν πρὸς κατάλυσιν. Τὸ σύστημα Glaude προσέτι χρησιμοποιοῖ πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ CO καταλυτικὴν ἀναγωγήν. Καταναλίσκει δηλαδή τὸ ἀκριβὸν ὕδρογόνον πρὸς ἀποχωρισμὸν τοῦ 1% CO καὶ τῆς μικρᾶς ποσότητος τοῦ ὀξυγόνου. Ἐνῶ εἰς τὰ ἄλλα συστήματα ἀμμωνιοσυνθέσεως ὁ καταλύτης ἐπαρκεῖ διὰ λειτουργίαν τοῦλάχιστον 6 μηνῶν, εἰς τὸ σύστημα Glaude λόγω τῆς μικρᾶς ποσότητος ἣν δέχονται οἱ μικραὶ συσκευαὶ καὶ λόγω τῶν δυσμενῶν διὰ τὸν καταλύτην ὑψηλῶν πιέσεων, μόλις ἐπαρκεῖ διὰ μιᾶς ἐβδομάδος λειτουργίαν. Διὰ τοῦ συστήματος Glaude παρήγοντο προπολεμικῶς τὰ 9,5% τῆς παγκοσμίου παραγωγῆς.

Calase (19).

Τὸ σύστημα τοῦτο ἐλειτούργησε τὸ πρῶτον εἰς μικρὰν κλίμακα τὸ ἔτος 1921 εἰς τὸ Terni. Χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς ἐφαρμογῆς ὑψηλῶν πιέσεων, 750—800 ἀτμοσφαιρῶν. Δύναται ὅμως τὸ σύστημα νὰ λειτουργήσῃ καὶ εἰς χαμηλοτέρας πιέσεις 340—400 ἀτμ. Ἐπίσης τὸ σύστημα αὐτὸ χαρακτηρίζεται ἐκ τῆς ἀντικαταστάσεως τῆς ἀντλίας κυκλοφορίας δι' ἐνὸς ἐκτοξευτοῦ (Injektor). Καὶ τὸ σύστημα Casale ἔχει ὑποστῆ τελειοποιήσεις πολλὰς κατὰ τὴν 25ετιαν τῆς ἐφαρμογῆς του. Ἡ τελευταίως ἐφαρμοζομένη στήλη καταλύσεως Casale διὰ τοποθετήσεως 3 περιβλημάτων ἐντὸς τοῦ ἐκ χάλυβος ἐξωτερικοῦ σωλῆνος σχηματίζει θαλάμους ἀπὸ τοὺς ὁποίους διερχόμενον τὸ ἀέριον μέσῳ τοῦ ἐκτοξευτοῦ, ἐναλλάσσει καταλλήλως τὴν θερμότητα καὶ φθάνει εἰς τὸν χώρον τῆς καταλύσεως. Ἐξερχόμενον τὸ ἀέριον ψύχεται. Οὕτως ἢ μὲν ἀμμωνία ἐξέρχεται ὑγροποιημένη, τὸ δὲ μὴ ἀντιδράσαν ἀέριον διοχετεύεται πάλιν διὰ τοῦ ἐκτοξευτοῦ πρὸς τὸν καταλύτην.

Ἐν ποσοστὸν 3—5% τῆς ἀμμωνίας ἀνακυκλοφορεῖ εἰς τὸ σύστημα πρὸς ρύθμισιν τῆς θερμοκρασίας.

Τὸ ποσοστὸν τῆς σχηματιζομένης ἀμμωνίας ἀνέρχεται εἰς 22% κατ' ὄγκον περὶπου.

Πλεονεκτήματα τοῦ συστήματος τούτου εἶναι ὅτι χρησιμοποιοῖ ὁμοίως μικροῦ ὄγκου συσκευάς, (15 τόννοι διὰ τὴν παραγωγήν ἐνὸς τόννου NH_3 τὴν ὥραν). Ἐπομένως τὸ κόστος ἐγκαταστάσεως εἶναι μικρόν. Τὸ κόστος ἐγκαταστάσεως μειοῦται εἰς τὸ σύστημα Casale ἐπι-

σης εκ της αντικαταστάσεως της άντλας κυκλοφορίας δια του έκτοξευτου. Δια της λειτουργίας του έκτοξευτου επέρχεται και οικονομία ενέργειας, απαιτείται όμως συμπιέσις κατά 50 άτμ. άνωτέρα της λειτουργίας του συστήματος. Εις τό σύστημα αυτό παραλαμβάνεται όμοίως όλοκληρος ή ποσότης της άμμωνίας εις ύγρην μορφήν.

Μειονεκτήματα του συστήματος είναι ότι έχει μεγαλύτεραν ένέργειαν κητά τόννον παραγομένης άμμωνίας από τά συστήματα μέσης πιέσεως. Παρ' όλην την λειτουργίαν του έκτοξευτου ή ένέργεια είναι κατά 10% τουλάχιστον άνωτέρα.

Επίσης τό σύστημα προς καλήν διατήρησιν του καταλύτου χρησιμοποιεί προκατάλυσιν.

Προπολεμικώς τά 19% της παραγομένης συνθετικής άμμωνίας προήρχοντο από τό σύστημα Casale τό όποιον έχει έξάπλωσιν εις Ίταλλαν, Γαλλαν και Ίαπωνίαν.

Fausser (20).

Τό σύστημα Fausser εργάζεται εις πιέσεις μεταξύ 200—300 άτμ. Χαρακτηρίζεται δέ εκ της κλιμακωτής πτώσεως της θερμοκρασίας άντιδράσεως εις τόν χώρον του καταλύτου, από τους 600° εις τους 450°. Η ταχύτης άντιδράσεως ως γνωστόν είναι μεγαλύτερα εις τας ύψηλās θερμοκρασίας, ένδω τό ποσοστόν συνθέσεως αύξάνει με την πτώσιν των θερμοκρασιών (Ίδε σχ. 5). Ούτω έπιτυγχάνεται εις τό σύστημα Fausser παρ' όλην την σχετικώς χαμηλήν πίεσιν εις ήν εργάζεται, ποσοστόν σχηματιζομένης άμμωνίας από 13—16% με χρόνον έπαφής του καταλύτου 14—23 δευτερόλεπτα. Τό είσερχόμενον άέριον εις τόν χώρον του καταλύτου έχει κατ' άρχάς θερμοκρασίαν 600°, όταν όμως έπιτευχθή ή ίσορροπία άντιδράσεως, ή θερμοκρασία πίπτει εις τους 550°, όποτε ή ταχύτης μέν της άντιδράσεως έλαττοῦται, αύξάνει όμως τό ποσοστόν συνθέσεως NH₃. Κατόπιν ή θερμοκρασία πίπτει εις 500° και τέλος εις 450°.

Τό σύστημα όμοίως χαρακτηρίζεται εκ της δυνατότητος παραλαβής όλοκληρου του ποσοδύ άμμωνίας εις άνυδρον μορφήν εκ του όποιου μέρος παραλαμβάνεται ως ύγρā άμμωνία.

Τό έξωτερικόν περίβλημα του καταλυτικού σωλήνος Fausser, τό όποιον δέν θερμαίνεται κατά την λειτουργίαν περισσότερο από 150° είναι κατασκευασμένον από είδικόν κράμα Χρωμονικελίου και Μολυβδαινίου. Τό άέριον διοχετεύεται καταλλήλως προς έναλλαγήν της θερμότητος. Η έναλλαγή αυτή της θερμότητος λαμβάνει άκόμη χώραν και έντός της μάζης του καταλύτου δια του όποιου διέρχονται οι σωλήνες έναλλαγής της θερμότητος. Ούτω έπιτυγχάνεται ώστε ό καταλύτης νά άποκτά διαφόρους θερμοκρασίας αι όποιαί έλέγχονται δια θερμοστοιχείου. Τελευταίως έδοκιμάσθη έπιτυχώς ό συνδιασμός

παραγωγής άτμου εκ της καταλλήλου ψύξεως του καταλύτου. Ούτω δύναται νά παραχθή τό ήμισυ της άπαιτουμένης ποσότητος άτμου. Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης κατά Fausser σχηματίζεται εις ήλεκτρικόν κλίβανον και άποτελείται από όξειδιον του σιδήρου με προσθήκην ένεργοποιών άλλων στοιχείων. Μετά την σύνθεσιν τό άέριον διέρχεται πρώτον από ψυκτήρα δι' ύδατος, κατόπιν από έναλλάκτην όπου ψύχεται εκ του ψυχρου μίγματος N—H και τέλος δι' έξατμίσεως μικρου μέρους ύγροποιηθείσης άμμωνίας όπου και έπιτυγχάνεται ψύξις -20°. Τό άνακυκλοφορούν άέριον περιέχει 1,5% NH₃.

Τό σύστημα Fausser παρουσιάζει τά πλεονεκτήματα άτινα παρουσιάζουν όλα τά συστήματα τά χρησιμοποιούντα μέσην πίεσιν. Επίσης παρουσιάζει τό πλεονέκτημα ότι ό χρησιμοποιούμενος καταλύτης, λόγω της εύνοϊκής πιέσεως εις την όποιαν λειτουργεί, παρουσιάζει μεγάλην διάρκειαν και άντοχήν. Μειονέκτημα είναι ότι τό έπανακυκλοφορούν άέριον περιέχει μικρόν ποσοστόν άμμωνίας τό όποιον βεβαίως έπηρεάζει δυσμενώς την ίσορροπίαν άντιδράσεως. Επίσης μειονεκτήματα είναι ότι ή παραλαβή ύδρογόνου και άζώτου καθως και ό καθαρισμός του άερίου ένεργείται δια μεθόδων μη συμβιβαζομένων προς τας Έλληνικās συνθήκας. Τό ύδρογόνο παραλαμβάνεται ήλεκτρολυτικώς κατά τό σύστημα υπό πίεσιν κατά Fausser. Η παραλαβή του άζώτου ένεργείται δια καταλυτικής καύσεως των άερίων της άμμωνιοξειδόσεως δι' ύδρογόνου. Ο καθαρισμός του ύδρογόνου εκ του όξυγόνου ένεργείται δια καταλυτικής άναγωγής αυτού προς H₂O. Εις την περίπτωση δέ παραλαβής του ύδρογόνου έξ ύδαταερλου ως συμβαίνει εις τό Έργοστάσιον Tarnow της Πολωνίας, τότε ό άποχωρισμός του CO ένεργείται άντιοικονομικώς δια καταλυτικής άναγωγής αυτού και σπατάλης του ύδρογόνου.

Η προπολεμική παραγωγή άμμωνίας κατά τό σύστημα Fausser εκάλυπτε τά 11% της παγκοσμίου παραγωγής.

Nitrogen engineering corporation (N.E.C) (21).

Τό σύστημα τουτο έφαρμόζεται κυρίως εις Άμερικην από του έτους 1926. Χαρακτηρίζεται εκ της χρησιμοποιήσεως μέσων πιέσεων (300 άτμ.) ως καταλύτην χρησιμοποιεί μαγνητικόν σίδηρον ένεργοποιημένον δι' άλλων προσμίξεων. Τό σύστημα N.E.C. ως προς την παραλαβήν του ύδρογόνου και άζώτου και την έκπλυσιν αυτών ούδεμίαν σχέσηιν έχει προς τό σύστημα Haber-Bosch. ως προς την άμμωνιοσύνθεσιν όμως έχει μεγάλην όμοιότητα και διαφέρει μόνον εις την έσωτερικην διάταξιν.

Δια του συστήματος N.E.C. προπολεμικώς παρήγοντο τά 6,3% της παγκοσμίου παραγωγής της Άμμωνίας.

Mont-Cenis (22).

Το σύστημα χαρακτηρίζεται εκ της χρησιμοποίησεως ταπεινών πιέσεων 80—100 άτμ. και ταπεινών θερμοκρασιών 350°—430°. Κυρίως δε χαρακτηρίζεται εκ της χρησιμοποίησεως ειδικού καταλύτου εκ σιδηροαργυλοκυανιδίου άνευ τού οποίου θά ήτο άδύνατος ή λειτουργία εις τόσον ταπεινάς πιέσεις και θερμοκρασίας.

Ο σωλήν καταλύσεως κατά Mont-Cenis κατασκευάζεται από κοινόν χάλυβα Siemens-Martin. Το άέριον πρό της εισόδου του εις τόν καταλυτικόν σωλήνα ύφίσταται προκαταρκτικήν κατάλυσιν προς καθαρισμόν, μετά ταύτα δε άφ' δατοῦται τελείως.

Διά της τελείας άφυδατώσεως του άερίου και της έξαιρετικής καθαρότητος αυτού επιτυγχάνεται ή καλή λειτουργία του καταλύτου, όστις δύναται νά λειτουργή άσφαλώς επί έν έτος περίπου. Πρός διατήρησιν της θερμοκρασίας άντιδράσεως άπαιτείται ήλεκτρική θέρμανσις έντός του καταλύτου. Το σχηματιζόμενον ποσόν άμμωνίας είναι κατά μέσον όρον 12%. Ο άποχωρισμός της άμμωνίας δέν επιτυγχάνεται δι' άπλης δι' ύδατος ψύξεως, αλλά άπαιτείται ψυκτική μηχανή προς ψύξιν. Το έπανακυκλοφορούν άέριον περιέχει 0,2-0,5% NH₃.

Προτερήματα της μεθόδου είναι ότι χρησιμοποιεί πολύ ταπεινάς πιέσεις και συνεπώς έχει τήν δυνατότητα κατασκευής τών έξαρτημάτων έξ εύθηνου χάλυβος. Επίσης ότι χρησιμοποιεί καταλύτην έξαιρετικής άποδόσεως και διάρκειας.

Μειονεκτήματα του συστήματος είναι ότι λόγω τών ταπεινών πιέσεων οί έναλλάκται θερμοτήτος δέον νά έχουν μεγάλον όγκον. Επίσης μειονέκτημα είναι ότι χρησιμοποιεί ειδικήν ψυκτικήν μηχανήν διά τόν άποχωρισμόν της άμμωνίας και ότι ένεργεί προκατάλυσιν με άπώλειαν ύδρογόνου και έπιβαρύνεται με έξοδα έπεξεργασίας άφυδατώσεως.

Η οικονομία ένεργείας εκ της χρησιμοποιήσεως ταπεινών πιέσεων είναι έλαχίστη, έναντι τών συστημάτων μέσης πιέσεως. Η οικονομία αύτη της ένεργείας ύπερκαλύπτεται από τά μειονεκτήματα τά προερχόμενα εκ της χρήσεως ταπεινών θερμοκρασιών.

Το σύστημα τούτο άσφαλώς θά ειργάζετο εις ύψηλοτέραν πίεσιν άν ό χρησιμοποιούμενος καταλύτης επέτρεπε τούτο.

Διά του συστήματος τούτου προτολεμικώς παρήγοντο τά 6,2% της παγκοσμίου παραγωγής.

**

Έκ της συνοπτικής περιγραφής τών έν λειτουργία συστημάτων άμμωνιοσυνθέσεως, παρατηρούμεν ότι ή ούσιωδεςτέρα διαφορά μεταξύ τών είναι ή πιέσις, εις τήν οποίαν λειτουργούν,

εκ της οποίας πηγάζουν και αί περισσότεραι τών λοιπών διαφορών ως παρουσιάζουν.

Συνοψίζοντες τά εκ της διαφόρου πιέσεως πηγάζοντα πλεονεκτήματα, άτινα άνεφέρθησαν άνωτέρω και σταθμίζοντες αυτά, καταλήγομεν εις τόν άποκλεισμόν τών συστημάτων ύψηλών και ταπεινών πιέσεων, διά τούς κάτωθι λόγους:

1) Η οικονομία ή προερχόμενη εκ της έλαττώσεως του όγκου τών συσκευών όταν έργαζόμεθα εις ύψηλάς πιέσεις γίνεται έφ' όπαξ, ένφ ή οικονομία εις ένεργειαν ή προερχόμενη εκ της λειτουργίας εις μέσας πιέσεις είναι συνεχής. Υπολογίζεται δ' αύτη εις 15—25% της άπαιτούμένης ένεργείας. Όταν δε ή τιμή της ήλεκτρικής ένεργείας δέν είναι, ως παρ' ήμιν συμβαίνει, χαμηλή, τó οικονομικόν άποτέλεσμα είναι ευνοϊκώτερον όταν έξασφαλίσωμεν τήν συνεχή οικονομίαν της ένεργείας.

Τó αυτό όμως δέν ισχύει όταν από τας 300 άτμ. κατέλθωμεν εις τας 100 άτμ. Τότε ή οικονομία της ένεργείας είναι μηδαμινή ύπολογιζόμενη 3—5%, ένφ ή αύξησις του όγκου τών συσκευών άναλογικώς είναι μεγαλύτερα. Τηλαδή έργαζόμενοι εις 100 άτμ. έχομεν έπηρεημένα τά μειονεκτήματα τών ταπεινών πιέσεων, χωρίς νά έχωμεν και τά πλεονεκτήματα τών μέσων πιέσεων.

2) Τά έξοδα τών έπισκευών και συντηρήσεως είναι πολύ ταπεινώτερα εις τήν λειτουργίαν τών χαμηλών πιέσεων, παρ' όλον τόν μεγαλύτερον όγκον τών συσκευών. Καί τούτο διότι ή λειτουργία εις ύψηλάς πιέσεις, άφ' ένός συνεπιφέρει μεγαλύτεραν καταπόνησιν του ύλικου και τών εύαισθήτων συσκευών, άφ' έτέρου δε άπαιτεί τελείαν έξειδίκευσιν προσωπικού διά τά εύάισθητα σημεΐα λειτουργίας προς άποφυγήν μεγαλύτερων ζημιών. Δι' ήμάς τούς Έλληνας οί όποιοι ούδεμίαν πείραν έχομεν έργασίας εις ύψηλάς πιέσεις, θά ήτο παράτολμον νά έργαζόμεθα διά τών πλέον δυσκόλων και εύαισθήτων συστημάτων.

3) Αί μεγαλύτεραι πιέσεις επιφέρουν μεγαλύτερον ποσοστόν άμμωνιοσυνθέσεως, αλλά επιφέρουν και μεγαλύτεραν ανάπτυξιν της θερμοκρασίας. Η αύξησις αύτη μέχρι ένός σημείου είναι επιθυμητή και δη μέχρι του σημείου ώστε νά άποφεύγεται ή παροχή θερμοτήτος προς έπίτευξιν της άντιδράσεως. Τó σημείον τούτο επιτυγχάνεται διά της έφαρμογής μέσων πιέσεων. Εις τας χαμηλάς πιέσεις είναι άπαραίτητος ή θέρμανσις. Εις δε τας ύψηλάς πιέσεις ή ύπερβολική αύξησις της θερμοκρασίας προκαλεί δυσχερείας και προς άντιμετώπισιν τών δυσχερειών αυτών έφαρμόζεται πολύπλοκος έναλλαγή θερμοτήτος (Casale) ή ρύθμισις της θερμοκρασίας δι' ιδιαιτέρων συσκευών (Glaude). Πάντως όμως ή αύξησις της θερμο-

κрасίας δημιουργεί έν έπισφαλές σημείον λειτουργίας του συστήματος και προσθήκην ένός δυσμενοϋς συντελεστοϋ δια τήν καλήν λειτουργίαν.

4) "Όσον ένεργοποιημένος είναι ό χρησιμοποιοϋμενος καταλύτης, τόσον μεγαλύτερον είναι τό ποσοστόν συνθέσεως. "Ο ένεργοποιημένος καταλύτης όμως δέν άντέχει εις ύψηλάς πιέσεις. Συνεπώς όταν έργαζώμεθα εις ύψηλάς πιέσεις, ή πρέπει νά ύπολογίζωμεν μικρόν χρόνον λειτουργίας ένεργοποιημένου καταλύτου, ως συμβαίνει εις τό σύστημα Glaude, (χρόνος λειτουργίας μία έβδομάς), ή θά πρέπει νά χρησιμοποιοϋμεν οϋχι τόσον ένεργόν καταλύτην, όποτε τό ποσοστόν άμμωνιοσυνθέσεως, έν συγκρίσει προς τήν έξασκουμένην πρειον θά είναι μικρόν. "Ομοίως εις τας ύψηλάς πιέσεις προς καλήν συντήρησιν του καταλύτου ένεργείται συνήθως προκατάλυσις, ήτοι μία έπι πλέον σεβαστή έπιβάρυνσις.

5) Τά συστήματα ύψηλης πιέσεως εφαρμόζουσι ίδίως μεθόδους καθαρισμοϋ του άεριου αι όποια δια τας ήμετέρας συνθήκας είναι άντιοικονομικά.

6) Τό πλεονέκτημα των συστημάτων ύψηλης πιέσεως, τουτέστιν της παραλαβής όλοκλήρου της παραγομένης ποσότητος άμμωνίας εις ύγροποιημένην μορφήν, δια τας ήμετέρας συνθήκας είναι άνωφελής. Η παραγομένη άμμωνία σχεδόν έξ όλοκλήρου θά μετατρέπεται εις άμμωνιακά λιπάσματα δια τήν παραγωγήν των όποιων δέν άπαιτείται ύγρα άμμωνία. "Ως έλέχθη εις τό πρώτον μέρος της μελέτης ταύτης, ή παραγωγή των προϊόντων της άμμωνίας, δέον νά ένεργήται έπι του ίδιου τόπου της παραγωγής της, διότι ή μεταφορά ύγρα άμμωνίας δια τας ήμετέρας συνθήκας καθίσταται δαπανηρά, άπαιτοϋσα ειδικά βαγόνια και χαλυβδίνους δεξαμενάς άποθηκέυσεως εις άμφότερα τά Έργοστάσια, χωρίς νά άποφεύγωνται αι μεγάλαι κατά τό θέρος άπώλειαι.

Μετά τόν άποκλεισμόν της εφαρμογής παρ' ήμων των συστημάτων ύψηλης και ταπεινης πιέσεως, παραμένουν προς έξέτασιν τά συστήματα Haber-Bosch, Fauser και Nitrogen engineering corporation. Έκ τούτων τό πρώτον και τρίτον οϋδεμίαν οϋσιώδη διαφοράν συστήματος άμμωνιοσυνθέσεως φαίνεται νά παρουσιάζουν. Εις τήν βιβλιογραφίαν αναφέρεται ότι ή μόνη διαφορά ως προς τήν άμμωνιοσύνθεσιν έγκειται εις τήν διάφορον έσωτερικήν διάταξιν των συσκευών και ότι τό σύστημα N.E.C. δέον νά θεωρηται ως τό "Αμερικανικόν σύστημα Haber-Bosch. Λεπτομέρειαι του συστήματος N.E.C. και βάσιμοι άνακοινώσεις βασιζόμεναι έπι άριθμών, έλλείπουσι. Συνεπώς ή έκλογή συστήματος άμμωνιοσυνθέσεως περιορίζεται κυρίως

μεταξύ των δύο συστημάτων Haber Bosch και Fauser.

Τό σύστημα Fauser θά ήδύνατο νά εφαρμόσθι παρ' ήμων, μόνον έφ' όσον ή παραλαβή του "Αζώτου θά ένεργείται κατά Linde και ή παραγωγή του ύδρογόνου έξ ύδαταερίου με σύστημα καθαρισμοϋ αϋτοϋ όμοίου του συστήματος Haber-Bosch. "Ητοι δια τελικής δ' ύγρου άζώτου έκπλύσεως.

"Η άμμωνιοσύνθεσις κατά Fauser δέν παρουσιάζει πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα έναντι του συστήματος Haber-Bosch.

Θά ήδύνατο νά λεχθι ότι τό σύστημα Haber Bosch ύπερτερεί ως προς τήν παραλαβή της "Αμμωνίας έκ του μίγματος άμμωνιοσυνθέσεως. Ένώ δηλαδή τό έπανακυκλοφοροϋν άέριον εις τό σύστημα Haber-Bosch είναι έλεύθερον άμμωνίας, τό άνακυκλοφοροϋν άέριον εις τό σύστημα Fauser περιέχει 1,5% περίπου τοιαύτης. Έπίσης θά ήδύνατο νά λεχθι ότι ή ρύθμισις της θερμοκρασίας εις τόν καταλύτην κατά Fauser άποτελεί πλεονέκτημα, άν εις τήν πράξιν δέν καθίσταται έπισφαλής. Εις τήν τελικήν κρίσιν όπου ή τιμή προσφοράς των δύο έγκαταστάσεων θά παίζη πρωτεύοντα ρόλον, δέν θά πρέπει νά παράβλεφθι ότι προπολεμικώς ή δια του συστήματος Haber Bosch προσφερομένη άμμωνία ειχε τήν ταπεινωτέραν τιμήν και ότι τό σύστημα Haber Bosch είναι τό πλέον άπλοϋν και πλέον διαδεδομένον σύστημα, εφαρμοσθέν πάντοτε έπιτυχώς.

Δια της παρούσης έρεϋνης έξετάζονται τά δυνάμενα νά εφαρμοσθώσι συστήματα κατά τας διαφόρους φάσεις της παραγωγής της συνθετικής άμμωνίας και κρίνονται ταϋτα έν συνάρτησει πάντοτε προς τας ίδικάς μας συνθήκας και άπαιτήσεις.

"Η δημοσία αϋτη συζήτησις και ή εξέτασις του θέματος πλέον λεπτομερώς ύπό των ειδικευμένων προς αϋτό συναδέλφων, μόνον καλόν άποτελεσμα δύναται νά έπιφέρη εις τόν τόπον.

SUMMARY

Synthetic Ammonia Plant Greece.

Parts A and B

By' Adamantios Derleres, Chemist,

Director of the Institute «N. Canellopoulos».

The various systems, that can be applied for the production of synthetic Ammonia in Greece from Lignite, are discussed.

The different steps, from the gasification of lignite up to the synthesis of ammonia, are thoroughly investigated.

The following are suggested:

For the gasification of lignite, the Lurgi or the Winkler generators to be used. For the dust and tar separation, the electrical separators or Saftfiltere to be used. For the removal of H₂S, the Luxmasse to be used. For the conversion of CO to CO₂, high pressure to be applied. For the CO₂ removal,

Νέα μ
Fre
Bar
"Η
φθόριο
και ά
Θερμα
κάλυμ
νέληθ
του άρ
συγκρο

scrubbing under pressure by preliminary cooling and washing to be applied. For the final gas purification, the cooling-down and scrubbing with liquid nitrogen to be applied, according to Messer's perfection of the Linde system. For the oxygen and nitrogen production, the dissociation, of air to be applied, according to Linde's system, and For the ammonia synthesis, the Haber-Bosch of the Fauser system to be applied.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) *Adolf Than*, Kohlenschwelung 1938 σ. 151.
- 2) *B. Neumann*, Chem. Technol. I 1939 σ. 188, 137.
- 3) *E. Erdmand, M. Dolch*, Die Chemie der Braun Kohle 1927 σ. 26.
- 4) *A. E. Sands, H. Wainwright*, and *L. C. Schmidt*, Ind. a. Eng. Chem. Vol. 40 No 4 Apr. 1948 σ. 607.
- 5) Bios item 30 File No XXII σ. 107.
- 6) *L. Alberts* formerly direction of Castrop-Rauxel Plant, Ruhrchemie A.g. private communication 1947.
- 7) *A.H. Gollmar*, Chemistry of Cool Utilization p. 976-8 New York John Wiley & Sons 1945.
- 8) *M. G. Bachalard*, Dix ans d'Evolution des industries Chimique 1939-1949 II l'industrie Chimique, October 1949.
- 9) *P. Firmin*, Ind. Chim. 8, 13 1926
- 10) *Ph. Borchardt* Gas & Wasserfach 70, 1927 σ. 563.
- 11) *Ernst Berl*. Chemische Ingenier Technik III 1935.
A. Eucken, Der Chemie Ingenieur Bd. III 4 Teil 1939.
- 12) Z. ang. Ch. 42 1929 σ. 76, 792.
- 13) *G. Glaude*, Z. Ang. Ch. 43(1930) σ. 417.
- 14) *H. Toungue*, The Design and Construction of high Pressure chemical Plant London 1934.
- 15) *Gmelins*, Handbuch der Anorganischen Chemie, achte Auf. Stickstoff.
- 16) *Horst Brückner*, Technische gase und deren Eigenschaften, Band 6 1937.
- 17) *C. Bosch*, Chem. Fabrik 7(1934) σ.7, 6(1933) σ. 127.
- Z. angew. Chem. 1931 σ. 855.
- Bräuer d'Ans*, Fortschritte in der anorganischen Indust. Bd. I-III 1921-37.
- A. Mittasch*, Z. Elektroch. 36 1930.
- 18) *Chem. Ztg* 192 σ. 1182.
G. Glaude, Z. ang. Ch. 43(1930) σ. 421,
Bruno Waeser, Die Luftstickstoff Industrie 2 Auf. σ. 265.
Societè Chim. de la Grand Paroisse Azote et Produits Chimiques F. P. 626491 (1926).
- 19) *Ullmann*, 2 Auf Bd. I σ. 407.
Ind. Eng. Chem. 22 1930 σ. 433.
L. Casale D.R.P 37 4773.
Gmelins, Handbuch D. Anorg. Chem. 8 Auf. Stickstoff.
Bruno Waeser, Die Luftstickstoff Industrie 2 Auf 275.
D.R.P 359974 374773 374 375 479714 499653 500222 529405.
- 20) *Chem Ztg* 56, 1932 σ. 252.
P. Firmin, Ind. Chim. II 1924 σ. 440.
Bruno Waeser, Die Luftstickstoff Ind. 2 Auf. σ. 280
D.R.P. 392 408.
G. Fauser, L'Ind. Chim, 37 σ. 186 1950.
- 21) *I. G. Woodtutt*, Ind. Eng. Chem. 19, 1927 σ. 1149.
Bruno Waeser, Die Luftstickstoff Ind. 2 Auf σ. 235.
Ullmann 2 Auf Bd. I σ. 410.
A. Eucken, Der Chemie-Ingenieur B. III 4, Teil 1939.
A. Brown, Chim. Ind. 32, 1934 σ. 127.
- 22) *Ch. Fabrik* 5, 1932 σ. 225.
Bruno Waeser, Die Luftstickstoff Industrie Auf σ. 237, 2252.
D.R.P. 525998 493793 530491 532123 528500.
L. Rosenstein, Chem. Met. Eng. 38, 1931.
- 23) *Chester N. Richardson*, Ammonia Synthesis C.A. 1950 σ. 4643.
Hans Saffe, Titanate ceramics for electro-mechanical purposes Ind. a. Eng. Chem. 1950 Febr σ. 264.
Die Naturwiss. Heft 1-24 σ. 14 (1950)

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΙΣ ΞΕΝΟΥ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Νέα μέθοδος ανάλυσεως πυριτικών υπό *H. Flaschka*
Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie 129
Band σελ. 326-331 (1949).

Ἡ κοιντοποιουμένη οὐσία κατεργάζεται με ὑδροφόριον. Τὸ ὑπόλειμμα τρίβεται με ράβδον πλατίνης καὶ ἀναμειγνύεται με 2 ἕως 3 γρ. ὀξελικοῦ ὀξέος. Θερμοίνομεν εἰτὰ ἐντὸς χωνευτηρίου ἐκ πλατίνης με κάλυμμα, χωρὶς ὁμῶς νὰ ἀφεθῆ ἡ θερμοκρασία νὰ ἀνέλθῃ πολὺ. Σὲ ὑψηλὰς θερμοκρασίας τὸ ὀξείδιον τοῦ ἀργιλίου δυνατὸν νὰ καταστῆ ἀδιάλυτον καὶ νὰ συγκρατήσῃ ἐντὸς αὐτοῦ καὶ ἄλλα στοιχεῖα. Ἐπανα-

λαμβάνομεν τὴν κατεργασίαν με τὸ ὀξελικὸν ὀξὺ δύο εἰσέτι φορές ὅτε τὸ σύνολον τῶν κατιόντων μετατρέπονται εἰς ἀνθρακικά καὶ ὀξείδια μερικά δὲ παραμένουν ὑπὸ τὴν μορφήν ὀξελικῶν. Διαλύομεν τὸ τῆγμα ἐντὸς ποτηρίου με ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ ὅτε διαλύεται. Τὸ διάλυμα δυνατὸν νὰ εἶναι ὀλίγον θολόν. Ἐξατμίζομεν σχεδὸν μέχρι ξηροῦ ἵνα ἐκδιωχθῆ ὅσον τὸ δυνατὸν περισσότερον ὑδροχλωρίον. Κατὰ τὴν κατεργασίαν ταύτην ἐπέρχεται σχεδὸν πάντοτε διαύγασις τοῦ διαλύματος. Εἰς τὸ ξένον διάλυμα προστίθενται μερικά σταγόνες *Peruhydrat* ἵνα ὄλος ὁ σίδηρος γίνῃ τρισθενῆς καὶ συγχρόνως ὀξείδωθῆ ὁ τυχόν ἀποβληθεῖς

άνθραξ Προστίθεται νυν στάγδην άμμωνία προς έξουδετέρωσιν τής περισεύας του ύδροχλωρικού όξέος μέχρις έμφανίσεως θολώματος έκ του ύδροξειδίου του σιδήρου και άργιλλίου και είτα οινόπνευμα (96 οιο) εις ίσον όγκον με όσον έχουμε. Προστίθενται νυν 50-100 κυβικά εκ. διαλύματος Schaffgoisch άρτι παρασκευασθέντος (180 κυβ. πυκνή άμμωνία, 800 κυβ. άπεσ. ύδωρ και 900 κυβ. οινόπνευμα εις ά διαλύεται μέχρι κορεσμού άνθρακικών άμμωνίων και διηθοümet). Μετά παραμονήν ήμισείας ώρας κατά τή πρώτα λεπτά τής όποιας αναταράσσεται τό ποτήριον συσσωματούται τό ύπόστημα και διηθοümet δια ήθμου μελανής ταινίας και πλένομεν δύο ή τρείς φορές με τό ύγρον καταβυθίσεως. Τό διήθημα παραλαμβάνεται έντός κάψης έκ πορσελλάνης και άφου έξατμισθή μέχρι ξηρού πυροϋται έλαφρώς ότε δυνάμεθα νά ζυγίσωμεν τή άλκάλια ως χλωριούχα.

Διαλύομεν νυν τό επί του ήθμου ύπόστημα με θερμόν άραιόν ύδροχλωρικών όξυ. Τό διάλυμα βράζεται επί όλίγα λεπτά ίνα απομακρυνθή όλον τό διοξειδιον του άνθρακος μετά δε προσθήκην χλωριούχου άμμωνίου προβαίνομεν εις τήν καταβύθισιν του σιδήρου και άργιλλίου ως κατά τήν παλαιότεραν μέθοδον διηθοümet δε διά του αύτου ήθμου διά του όποιου έγένητο ή άναδιάλυσις ίνα τυχόν παραμείναντα άδιάλυτα ποσά άργιλλίου συμπεριληφθούν εις τό σιδηραργίλιον. Η περαιτέρω έργασία διά τό άσβέστιον και μαγνήσιον γίνεται κατά τή γνωστά.

Εις τās πλείστας τών περιπτώσεων κατέστη δυνατόν νά υπολογισθή έπακριβώς τό ποσόν τών πυριτικών έκ διαφοράς. Η μέθοδος παρουσιάζει ιδιαίτερον ένδιαφέρον εις τήν άνάλυσιν τών ύάλων όπου ή γνώσις του άκριβοϋς ποσού τών άλκαλίων είναι ουσιώδης και άτινα διά παλαιότερων μεθόδων έδίδοντο έκ διαφοράς.

Δ. Γ. ΠΑΝΑΣ

Μέθοδος άναλύσεως Γαληνίτου (PbS) ύπό Imre Sarudt (v. Stetin.) Έκ του Z. anal. Chem. 129. Band 96-99 (1949).

Έντός φιάλης Kjeldahl χωρητικότητας 300 ml καταργαζόμεθα 0,5 g λειοτριβηθείσης ούσιης με 10 ml ύδροχλωρικού όξέος (1,19) και 20 ml διαλύματος ύπερχλωρικού όξέος 20 οιο. Θερμαίνομεν τό μίγμα έλαφρώς, μέχρι πλουσίας έκλύσεως άτμών ύπερχλωρικού όξέος, και συνεχίζομεν τήν θέρμανσιν επί όλίγον προς τελείαν έκδίωξιν του ύπερχλωρικού όξέος. Μετά τήν ψύξιν, χύνομεν εις τό γαλακτώδες ύγρον 20 ml ύδατος και 2 ml πυκνού νιτρικού όξέος και θερμαίνομεν μέχρι διαυγασμού του ύγρου.

Διηθοümet και έκπλύνομεν τό ύπόστημα μέχρις αντίδράσεως μολύβδου. Κορέννομεν τό διήθημα (150-180 ml) δι' ύδροθείου και διηθοümet δι' ύάλινου χωνευτηρίου Ίέννης 1 G 4.

Έκπλύνομεν τό ζζημα διά θερμού ύδατος και τέλος προς έκδίωξιν του θείου δι' άλκοόλης, αϊθέρος και διθειούχου άνθρακος. Ξηραίνομεν εις τούς 100-110° C, και ζυγίζομεν.

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΣΤ. ΑΝΔΡΕΟΥ

Προσδιορισμός θειϊκού μολύβδου, θειούχου μολύβδου και όξειδίου του μολύβδου έν μίγματι. Ύπό Erwin Krösin, Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw 1 σελ. 177 (1948).

Διά νά προσδιορίσωμεν όλον τόν μολύβδον καταργαζόμεθα τό δείγμα με ύδροχλωρικών, νιτρικών και θειϊκών όξυ, ότε έξατμίζομεν μέχρις άτμών τριοξειδίου του θείου. Προσθέτομεν όξικόν άμμωνιον προς διάλυσιν του θειϊκού μολύβδου και θερμαίνομεν τό διάλυμα προσθέτοντες διχρωμικών κάλι.

Διά νά προσδιορίσωμεν PbO + PbSO₄ καταργαζόμεθα άλλο δείγμα με θερμόν διάλυμα όξικου άμμωνίου, διηθοümet και προσδιορίζομεν τόν μολύβδον εις νό διήθημα ως PbCrO₄.

Διά νά προσδιορίσωμεν τό PbO, εις κεκαυμένα ύλικά και εις κόνεις που λαμβάνονται διά καύσεως Zn έπιπλεύσεως γαληνίτου περιεκτικότητας περίπου 60οιο εις Zn, καταργαζόμεθα τό δείγμα με ρικινελαϊκόν όξυ και θερμαίνομεν προσεκτικά επί μίαν ώραν. Ψύχομεν, προσθέτομεν θερμήν άλκοόλην και διηθοümet πλένοντες με θερμήν άλκοόλην. Τό καθαρόν άλκοολικόν διάλυμα περιέχει όλα τή όξειδια του μολύβδου και ό μολύβδος τώρα δύναται νά καταβυθισθή με H₂S όμοϋ με άλλα μέταλλα όπως π.χ. Zn. Διηθοümet και τόν ήθμον με τό ζζημα καταργαζόμεθα με πυκνόν νιτρικόν όξυ και θειϊκόν όξυ έξατμίζοντες μέχρι άτμών SO₂. Καταργαζόμεθα τό ύπόλειμμα με διάλυμα όξικου άμμωνίου και καταβυθίζομεν τόν μολύβδον ως PbCrO₄.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

Προσδιορισμός Καλίου εις Λιπάσματα. Ύπό C. H. Perrin. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 21 σ. 984 (1949).

Είναι γνωστόν ότι, μία ταχεία και ακριβής μέθοδος διά τόν προσδιορισμόν του Καλίου, έπεξεργητό πάρα πολύ από τή έργαστήρια διά τόν έλεγχον τής παρασκευής τών Λιπασμάτων. Η προτεινομένη μέθοδος είναι μία τροποποίησις τής έπίσημου μεθόδου A. O. A. C. όπου ή απομάκρυνσις τών άμμωνιακών άλάτων γίνεται διά μιάς τεχνικής ύγρας καύσεως. Χρησιμοποιούντες τήν μέθοδον αυτήν κατορθώνομε νά τελειώσθω ή άνάλυσιν τού καλίου εις όλιγώτερον χρόνον από 2 ώρες και ούτω βελτιώνεται ό έργαστηριακός έλεγχος. Με τήν προτεινομένην μέθοδον έχομεν μίαν έξαιρετικά ταχεία μέθοδον καταστροφής τών ούσιων που έπεμβαίνουσι και είναι ήνωμένα με τό ζζημα τής ζυγισμένης μορφής, άποτελέσματα με πραγματικόν κέρδος χρόνου και άπλοποίησιν τής πορείας άναλύσεως. Προηγούμενα μέθοδοι χρησιμοποιούσαι τήν ύγραν καθυσιν τής άμμωνίας δέν κερδίζουν χρόνον κατά τήν άνάλυσιν.

Παρασκευή διαλύματος.

Φέρομεν 2 γρ. ούσιης έντός όγκομετρικής φιάλης τών 250 cm³ και προσθέτομεν 125 cm³ ύδατος και 50 cm³ κεκορεσμένου διαλύματος όξαλικού άμμωνίου. Προσθέτομεν 1 cm³ διαλύματος Diglycol Stearate όταν χρειάζεται νά έμποδισθή τό άφρισμα. Ζέομεν 30' και προσθέτομεν μίαν έλαφράν περισίεσιν άμμωνίας. Μετά ψύχομεν, άραιόνομεν εις 250 cm³, αναμινύνομεν και διηθοümet διά μέσου ξηρού ήθμοϋ.

Τρόπος έργασίας.

Θέτομεν 50 cm³ έκ του άνωτέρω παρασκευασθέντος διαλύματος έντός φιάλης Kjeldahl 500 cm³. Προσθέτομεν 10 cm³ HNO₃ και έναν κόκκον πυριτικού όξέος (περίπου 1 cm³ μήκος) προηγούμενως ζυγισθέντος έντός προετοιμασθέντος Gooch. Ζέομεν 2', προσθέτομεν 10 cm³ HCl και ζέομεν έως ότου φθάσει ό όγκος τά 25 cm³ ότε προσθέτομεν 5 cm³ HCl και περισίεσιν διαλύματος H₂PtCl₆. Έξατμίζομεν μέχρις όγκου 10 έως 15 cm³ περιστρέφοντας τήν φιάλην κάθε τόσο και προσθέτομεν 5 cc HCl. Έλαττόνομεν τήν θέρμανσιν και έξατμίζομεν μέχρις όγκου 3 έως 5 cm³ περιστρέφοντας τήν φιάλην συχνά περι τό τέλος τής έξατμίσεως. Απομακρύνομεν τήν φιάλην από τήν φλόγα και περιστρέφομεν τήν φιάλην διά νά διαλυθή τό ύπόλειμμα που μένει εις τή τοιχώματα. Ψύχομεν και προσθέτομεν 25 cm³ 95οιο άλκοόλης ούτως ώστε νά πλυθή καλά ό λαϊμός τής φιάλης. Ψύχομεν, αναδεύομεν και άκολουθώς άφίνομεν νά μείνη 5'. Διηθοümet έντός ζυγισμένου χωνευτηρίου Gooch και μεταφέρομεν τό ζζημα πλένοντες αυτό με 95οιο άλκοόλης. Ξηραίνομεν στό χωνευτήριον εις 130° μέχρι σταθερού βάρους (5 έως 7 λεπτά). Ζυγίζομεν και αφαιρούντες τό βάρος του χωνευτηρίου εύρίσκομεν τό βάρος του K₂PtCl₆ από τό όποιον διά πολλαπλασιασμού με 0,19376 εύρίσκομεν τό K₂O.

M. N. ΒΑΡΝΑΒΑΣ

σεις
ιδιοτ
σεων
περι
όξεί
της
κων
σεως
παρ
(
συστ
«ένώ
κατα
αυτό
κυαν
κων
μετά
οίασί
όξείω
ούτω
θείου
των
προς
B
παθά
έδέξ
νον,
ταύτ
σας
ριστι
του
(1779
του δ
έπεξε
όξειδ
άλατ
λων»
παρα
δέν
στι δ
όξυγ
έκδή)
Liebi