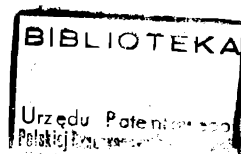


10 września 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



CMb 2/30



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIs PATENTOWY

Nr 10365.

Kl. ~~12 i 26~~

Kali-Industrie Aktiengesellschaft & Carl Theodor Thorssell 12 k 1/06
(Kassel, Niemcy).

Sposób wytwarzania azotu i wodoru.

Zgłoszono 21 marca 1928 r.

Udzielono 27 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 1 kwietnia 1927 r. (Niemcy).

Znanym jest, a także praktycznie przeprowadzonym fakt, że azot można wytworzyć, redukując powietrze żelazem. Także oddawna znanym i praktycznie przeprowadzonym jest fakt, że wodór można wytwarzać, redukując wodę żelazem. Tym sposobem wytworzone tlenki żelaza redukuje się zpowrotem gazami redukującymi. Ponieważ przy tych reakcjach nie uwalnia się ilość ciepła, dostatecznego dla utrzymania temperatury reakcji, trzeba je przeprowadzać w piecu, któremu doprowadza się ciepło z zewnątrz. To różnym sposobem wykonane doprowadzanie ciepła, które jest przedmiotem kilku patentów, jest jednym z najgłówniejszych faktorów ruchu takich pieców. Reakcje, podług któ-

rych wytwarza się azot i wodór przez redukcję powietrza i wody są utleniania i redukcje, które przeważnie przebiegają podług następujących wzorów.

- | | |
|--------------------------|--------------------|
| I. $FeO \ Fe_2O_3$ | IV. $Fe \ FeO$ |
| II. $FeO \ Fe_3O_4$ | V. $Fe \ Fe_3O_4$ |
| III. $Fe_3O_4 \ Fe_2O_3$ | VI. $Fe \ Fe_2O_3$ |

Praktycznie jak wiadomo liczyć się wypada w takich piecach, o których tutaj mowa, prawie tylko z pierwszemi trzema stopniami reakcji. Wystarczy zatem przy obliczaniu ciepła, wziąć jako podkład stopnie reakcji I, II i III.

Przy badaniach, przeprowadzonych z piecami pracującymi w praktycznym ru-

chu, znaleziono, że najlepiej piec pracuje wówczas, gdy dobiera się ilości reagujących substancji, tak, że utlenianie względnie reakcje wahają się w wielkiej lub przeważnej mierze w granicach między FeO a Fe_3O_4 .

Ponieważ koncentracje utleniających składników gazów zmieniają się podczas przejścia przez piec stale, to nieuniknione jest, że reakcje odbywają się częściowo także podług wzorów I i II oraz IV, V i VI, lecz podług trzech ostatnich w ogólności w tak nikłym stopniu, że można je dla praktycznych obliczeń nie uwzględniać.

Okazało się, że obliczania ciepłne teoretyczne zgadzają się zupełnie dobrze z wynikami praktycznie pracującego pieca, o ile reakcje rozdziela się przy obliczeniach np. jak następuje:

- $\frac{1}{4}$ podług I
- $\frac{1}{2}$ podług II
- $\frac{1}{4}$ podług III.

Te trzy reakcje wyróżniają się tem, że wytwarzanie azotu przez redukcję powietrza zapomocą żelaza względnie tlenku żelazowego uwalnia wielkie ilości ciepła, podczas gdy dwie inne reakcje — wytwarzanie wodoru i powrotna redukcja utworzonych tlenków — uwalniają mniejsze ilości ciepła lub nawet ciepła potrzebują.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest wykorzystanie wielkich ilości ciepła, uwolnionych przy powyżej opisanem otrzymywaniu azotu celem pokrycia ilości ciepłej, potrzebnej do przeprowadzenia obydwóch dalszych reakcyj. By to osiągnąć, trzeba wytworzyć tyle azotu, że uwolnione ilości ciepłne wystarczą, by pokryć potrzebną ilość ciepła dla reakcyj endotermicznych zachodzących w piecu i poza tem zwykłe straty ciepła, jak promieniowanie i t. d.

Piec ogrzewa się zatem praktycznie przez spalanie żelaza przy wytwarzaniu azotu.

Dla tego celu piec musi posiadać pew-

ne warunki. Musi on być tak wielki, by móc przechować ilość ciepła, uwolnioną przy pierwszej reakcji tworzenia się azotu, by spadek temperatury przy następnych reakcjach tak ograniczyć, aby temperatury nie spadały poniżej temperatur reakcji. Dalej musi on być zaopatrzony w przyrządy do wymiany ciepłej o takich rozmiarach, że praktycznie możliwie wiele ciepła z uchodzących gazów doprowadza się do pieca z wchodzącymi gazami.

Ponieważ wychodzący z pieców gaz redukcyjny musi posiadać taki skład, żeby redukcja szła z pewnością najmniej do FeO , trzeba znać jego skład celem ustalenia potrzebnej ilości gazu. Ilość gazu redukcyjnego jest różna; wogóle używa się tem więcej gazu, im mniejsza jest zawartość składników redukujących. Z tego powodu bilans ciepłny przedstawia się różnie; wogóle można powiedzieć, że przy użyciu lepszych gazów redukcyjnych trzeba wytworzyć mniej azotu na pokrycie potrzebnej ilości ciepłej, niż przy użyciu gorszych gazów. Celem objaśnienia tego przytacza się następujące dwa przykłady:

A) z gazem redukcyjnym, zawierającym 30% Co i 50% H ,

B) z gazem redukcyjnym, zawierającym 17% Co i 26% H .

Przy tych obliczeniach służą za podstawę następujące przypuszczenia:

1) Średnia temperatura pieca jest 700° , to znaczy wszelkie obliczenia ciepłne odnoszą się do 700° .

2) Reakcje przebiegają w $\frac{1}{4}$ podług I, w $\frac{1}{2}$ podług II i w $\frac{1}{4}$ podług III, jak to już zaznaczono powyżej.

3) Uchodzący gaz redukcyjny ma taki skład, że redukcja przebiega z całą pewnością aż do FeO .

4) Woda utworzona przy redukcji opuszcza przyrząd wymiany ciepłej jako przegrzana para wodna ($150-200^{\circ}$).

5) Przyrządy wymiany ciepłej są w obydwu przypadkach równie wielkie.

A. Wytwórczość 500 kg N_2 i 185 kg H_2 .

	Ciepło reakcji	Ilość ciepła potrzebna do podgrzania gazu	Ciepło zwrócone przez przyrządy do wymiany cieplnej	Właściwe zapotrzebowanie ciepła dla podgrzania gazu	Nadmiar ciepła na promieniowanie i t. d.
	a	b	c	b-c	a-c
Wytwórczość azotu	547 750	146 500	122 000	24 500	
Wytwórczość wodoru (200% pary)	209 000	1 023 000	777 000	246 000	
redukcja	26 850	1 755 000	1 434 000	321 000	
	783 600	2 924 500	2 333 000	591 150	192 100

B. Wytwórczość 1 000 kg N_2 i 185 kg H_2 .

	Ciepło reakcji	Ilość ciepła do podgrzania gazu	Ciepło zwrócone przez przyrządy wymiany ciepła	Prawdziwe zapotrzebowanie ciepła dla podgrzania gazu	Nadmiar ciepła na promieniowanie i t. d.
	a	b	c	b-c	a-c
Wytwórczość azotu	1 095 500	273 000	228 000	45 000	
Wytwórczość wodoru (200% pary)	209 000	1 023 000	777 000	246 000	
redukcja	28 500	3 164 000	2 314 000	850 000	
	1 333 000	4 460 000	3 319 000	1 141 000	192 100

O ile chce się pracować równym nadmiarem ciepła, to okazuje się z tych dwóch przykładów, że tylko połowę wodoru trzeba wytworzyć, o ile do redukcji zużyje się lepszy gaz A w miejsce gorszego gazu B. Do pokrycia wszelkich strat ciepła pieca z powyższą wytwórczością są potrzebne około 170 000 kaloryj, włączając potrzebne po czasokresie redukcji wypłókiwania w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu wytworzonego azotu i wodoru.

Jako gazy redukcyjne mogą być użyte różne gazy, jak gaz wodny, generatorski, z pieca koksowego „Gichtgas” i inne. Podług powyższego można azot i wodór wytwarzać w stosunku objętościowym 1 : 3 dla syntezy amonjaku. O ile przytem miałyby

się uwolnić przez wytworzenie azotu większe ilości ciepła, niż konieczne dla podtrzymywania pieca, to można to łatwo regulować tem, że piec zostaje mniej dobrze izolowany, albo że przyrządy wymiany cieplnej tak pracują, że sprowadza się mniej ciepła z wchodzącymi do pieca gazami. O ile ilość ciepła, uwolniona przy wytworzeniu azotu, byłaby zbyt mała, by podtrzymać piec w ruchu, to można to uchylić przez wytwarzanie większych ilości azotu, niż odpowiada proporcji 1 : 3. Gazy redukcyjne, uchodzące z pieca poza przyrządami wymiany ciepła, których skład, jak wzmiankowano powyżej, uzależnia czynność redukcyjną zachodzącą w piecu, mogą być użyte do wytworzenia pary wodnej,

potrzebnej do wytworzenia wodoru. O ile zużywa się gazy do syntezy amoniaku, to można je poza tem zużyć do wytworzenia ilości energii, potrzebnej do tej syntezy.

Ciepło wytworzone przez spalanie uchodzących gazów redukcyjnych jest znacznie większe niż potrzebne dla tych dwóch celów, nawet gdy dotyczy to gazu mniej wartościowego.

Przez sposób ten stworzono możliwość otrzymywania także z mniej wartościowego gazu azotu i wodoru oraz wytworzenie energii dla syntezy amoniaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania azotu i wodoru do celów syntezy amoniaku przez przeprowadzenie powietrza i pary wodnej ponad żelazem względnie tlenkiem żelazowym w odpowiedniej temperaturze i powrotnej redukcji przez to wytworzonych tlenków żelaza zapomocą gazów redukują-

cych w jednym i tem samym miejscu reakcji bez specjalnego doprowadzenia ciepła, znamieny tem, że wszystkie trzy reakcje przeprowadza się kolejno jak powyżej podano.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy powstające w miejscu reakcji zostają podgrzane przez uchodzące gazy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że przestrzeń reakcji jest tak wymierzona, że z ilości cieplnych, uwolnionych przez pierwszą reakcję, tyle zostaje przechowane w komorze reakcyjnej, że temperatura nie spada poniżej najniższej temperatury reakcji przy dalszych dwóch reakcjach.

Kali-Industrie
Aktiengesellschaft.
Carl Theodor Thorssell.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy