

Warszawa, 23 lutego 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 16 2/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20933.

Hydro Nitro S. A.
(Genewa, Szwajcaria).

Kl. 12-i, 1.

126, 1/18

Sposób rozkładu węglowodorów gazowych oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu.

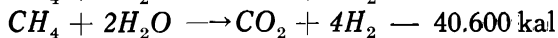
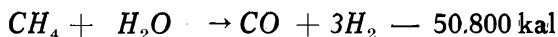
Zgłoszono 1 października 1931 r.

Udzielono 11 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 3 października 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

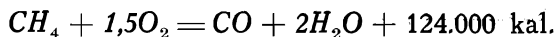
Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu rozkładu węglowodorów, zwłaszcza zaś — powiększenia sprawności tego sposobu.

Wiadomo, że przy dodawaniu lub bez dodawania pary wodnej do metanu i węglowodorów w wysokich temperaturach można je rozłożyć według równań następujących:



Reakcje są endotermiczne i wymagają dodawania ciepła. Ciepło, potrzebne do reakcji oraz do pokrycia straty ciepła, można otrzymać podczas procesu rozkładu przez

jednoczesne spalanie metanu z tlenem, powietrzem lub powietrzem, wzbogaconem tlenem, według reakcji:



Wydatek ciepła, potrzebnego do reakcji, można pokryć przez zastosowanie procesu kołowego i przez użycie urządzenia, służącego podczas ogrzewania za zasobnik ciepła. Można np. ogrzać pewną ilość kamieni ogniotrwałych przez spalanie gazu z powietrzem, przyczem ciepła, nagromadzonego w kamieniach, można użyć do rozkładu węglowodorów.

W przypadkach, w których stosuje się

mieszanie azotu i wodoru w stosunku, potrzebnym do syntezy amoniaku, wytwarza się odpowiedni gaz przez ciągły rozkład węglowodorów zapomocą powietrza lub powietrza, wzbogaconego tlenem, albo też przez zastosowanie procesu perjodycznego albo kołowego. Pożądane ciepło można uzyskać przez okresowe spalanie gazu z powietrzem i przez gromadzenie powstałego ciepła w materiale ogniotrwałym.

Sposoby, znane dotychczas, polegały na tem, że rozkład węglowodorów odbywał się przy zastosowaniu katalizatorów lub wysokich temperatur bez specjalnego katalizatora. Wadą sposobów katalitycznych jest to, że węglowodory, mające być rozłożone, muszą być nadzwyczaj czyste, przyczem nie powinny zawierać ani śladu siarki lub innych trucizn katalizatorów. Oprócz tego, przy rozkładzie węglowodorów tworzą się małe ilości węgla, które pokrywają powierzchnie katalizatorów, zmniejszając ich aktywność. Inne niedogodności stanowią nadzwyczaj wysokie temperatury i stosunkowo długie okresy czasu, niezbędne do zupełnego rozkładu węglowodorów. Wreszcie, nie można było wytwarzać aparatów, któreby się nadawały do fabrykacji na wielką skalę.

Sposób według wynalazku umożliwia łatwe osiągnięcie wysokich temperatur (ponad 1300°C), niezbędnych do zupełnego rozkładu węglowodorów w dużych urządzeniach, przyczem straty ciepła w tych urządzeniach są ograniczone do minimum. Wynalazek polega na danych następujących:

1. podgrzewanie i częściowy rozkład mieszanek węglowodorów uskutecznia się, prowadząc mieszanke do góry przez uprzednio ogrzany materiał ogniotrwały,
2. zupełny rozkład odbywa się pod działaniem silnie ogrzanej masy ogniotrwałej,
3. odzyskiwanie ciepła rozłożonej mieszanek gazowej uskutecznia się, prowadząc mieszanke ku dołowi przez stosunkowo zimniejszą masę ogniotrwałą.

Podczas rozkładu mieszaniny węglowodorów można dodawać tlenu, powietrza lub powietrza, wzbogaconego tlenem, mianowicie, przed wprowadzeniem mieszaniny do urządzenia lub w innym odpowiednim miejscu podczas przelotu mieszaniny przez urządzenie.

Temperaturę masy ogniotrwałej utrzymuje się na wysokości, potrzebnej do reakcji, ogrzewając masę okresowo przez spalanie gazu w odpowiednim urządzeniu podczas rozkładu węglowodorów.

Sposób według wynalazku posiada szereg zalet.

Podczas prowadzenia zimnych węglowodorów lub mieszaniny węglowodorów przez masę ogniotrwałą do góry i podczas prowadzenia gorących produktów reakcji przez takąż masę ku dołowi osiąga się to, że temperatura dolnej części urządzenia jest niższa od temperatury gorętszej strefy górnej. Zagadnienie odpowiedniego podparcia muru i masy ogniotrwałej jest o wiele prostsze, gdyż większy ciężar opiera się na zimniejszych kamieniach dolnej części urządzenia. Zaletę tę można osiągnąć tylko w urządzeniach pionowych. W przypadku poziomego wykonania pieca do krakowania, kamienie gorące w strefie reakcyjnej leżałyby na równie gorących kamieniach, a górne kamienie miałyby skłonność do zsuwania się ze ścian urządzenia.

Prowadzenie gazów w kierunku pionowym zapobiega tworzeniu się bocznych prądów. W urządzeniu poziomym każde zsuniecie się masy wypełniającej powoduje powstanie prądu bocznego.

Silnie ogrzana strefa rozkładu składa się z kawałków materiału ogniotrwałego, nałożonego na mur kratowy. Na rysunku jest to warstwa 5 względnie 5'. Z tego wynika, że gazy, zależnie od kierunku przepływu, zostają wstępnie podgrzane w warstwach 4 i 4', a reakcja, również zależnie od kierunku przepływu, rozpoczyna się w warstwie 5 lub 5' i ciągnie się dalej w warstwie 5' lub 5.

Do tego nie potrzeba specjalnie ukształtowanego materiału ogniotrwałego, sporządzonego przez dodanie środka wiążącego do materiału o wysokiej ogniotrwałości. Wskutek tego, masa ogniotrwała jest tańsza i wytrzymalsza w wyższych temperaturach, niż kamienie jakkolwiek ukształtowane. Punkt topienia czystego Al_2O_3 , wytworzonego przez przetopienie bauksytu w piecu elektrycznym, leży przy $2050^{\circ}C$, w przeciwieństwie do najlepszych kamieni ogniotrwałych, sporządzonych przez domieszkę środka wiążącego do Al_2O_3 , których punkt topienia leży przy $1800^{\circ}C$ i które miękają już przy $1450^{\circ}C$. W podobny sposób topi się MgO , wytwarzany przez wypalanie najlepszego magnezytu w temperaturze $2500^{\circ}C$, przyczem najlepsze kamienie magnezytowe topią się przy $2100^{\circ}C$ i miękają przy około $1600^{\circ}C$.

Straty ciepła, unoszonego w odpływających gazach reakcyjnych, i straty, powodowane przez promieniowanie, są zredukowane do minimum wskutek działania strefy regeneracyjnej i stosunkowo małych rozmiarów urządzenia.

Rysunek przedstawia urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku, które nadaje się do wytwarzania mieszanki z metanu, pary wodnej oraz powietrza, przyczem mieszanki używa się do syntezy amoniaku.

Cyframi 1 i 2 oznaczono dwie komory pionowe, połączone ze sobą na górnym końcu zapomocą kanału 3, przyczem kanał ten może mieć mniejszy przekrój, niż komory 1 i 2. Każda z przestrzeni jest starannie izolowana, w celu uniknięcia straty ciepła, przyczem mniej więcej do dwóch trzecich wysokości jest wypełniona kawałkami kamieni ogniotrwałych lub murem kratowym 4, 4'. Na tych kratkach leży warstwa kawałków kamieni ogniotrwałych 5. W dolnej części komór są przewidziane dwa otwory 6, 6', służące do doprowadzenia mieszanki węglowodorów oraz do odprowadzania ga-

zu, rozłożonego podczas procesu krakowania, jak również do wprowadzania powietrza oraz odprowadzania gazów spalinywych podczas ogrzewania. W górnej części komór jest przewidziana pewna liczba otworów mniejszych 7 do wprowadzania powietrza podczas procesu krakowania i gazu podczas ogrzewania.

Warstwy 5, 5' ogrzewa się najpierw przez spalanie gazu i powietrza do temperatury $1200 - 1500^{\circ}C$. Powietrze doprowadza się rurą 6, a gaz — otworem 7, przyczem gazy spalinywe wypływają otworem 6'. W celu osiągnięcia w obydwóch komorach jednakowej temperatury od czasu do czasu przełącza się dopływ powietrza oraz odpływ gazów spalinywych i doprowadza powietrze rurą 6', a gazy spalinywe odprowadza rurą 6.

Po ogrzaniu warstwy materiału ogniotrwałego 5 i 5' do $1500^{\circ}C$ wprowadza się rurą 6 metan, do którego dodaje się przedtem 3-krotną na objętość ilość pary. Mieszanka gazu i pary płynie do góry, przyczem dzięki styczności z gorącymi kratami 4 zostaje podgrzana. Teraz prowadzi się gaz przez warstwy 5, 5', w których następuje jego rozszczepienie na tlenek węgla i wodór.

Następnie, gazy rozłożone opadają, oddając swe ciepło kamieniom 4', i odpływają otworem 6'. Kierunek wypływu gazu można od czasu do czasu zmieniać, by otrzymać pewien pożądaný stosunek temperatury po obu bokach urządzenia, to znaczy, że metan i parę wodną można doprowadzać otworem 6', a gaz krakowany odprowadzać otworem 6. Podczas krakowania można doprowadzać przewodami 7 powietrze w takim stosunku, że wytwarzany gaz po następnej traktowaniu i czyszczeniu zawiera jedną część azotu i trzy części wodoru. W razie doprowadzenia dostatecznej ilości tlenu, służącego do wzbogacenia powietrza, można uzyskać ruch ciągły w strefie grzejnej w temperaturze $1200 - 1500^{\circ}C$.

W przypadku ochłodzenia się strefy re-

akcyjnej do 1200°C lub gdy strefa ta nie jest dostatecznie gorąca do osiągnięcia pożądanego stopnia rozkładu, przerywa się proces krakowania i zaczyna podgrzewanie masy ogniotrwałej. Bieg procesu można kontrolować zapomocą samoczynnego urządzenia, przełączającego samoczynnie przepływ odpowiednio do ściśle określonego procesu kołowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozkładu węglowodorów gazowych przy zastosowaniu wysokich temperatur w obecności tlenu, powietrza lub powietrza, wzbogaconego tlenem, a w razie potrzeby i pary, przyczem gazy przeprowadza się przez masę ogniotrwałą, znamienny tem, że węglowodory gazowe najpierw przepływają przez strefę o coraz wyższej temperaturze pionowo w górę, poczem gazy te przepływają przez strefę o coraz niższej temperaturze pionowo ku dołowi, przyczem kierunek przepływu można zmieniać.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do wytwarzania wodoru i tlenku węgla z węglowodorów gazowych i pary wodnej przy stosowaniu wysokiej temperatury, znamienny tem, że gazy i para wodna są najpierw podgrzewane, poczem reagują ze sobą podczas prowadzenia ich pionowo w górę przez strefę reakcyjną o coraz wyższej temperaturze oraz podczas prowadzenia ich pionowo ku dołowi przez strefę reakcyjną o coraz niższej temperaturze.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, w za-

stosowaniu do wytwarzania mieszaniny azotowo-wodorowej do syntezy amoniaku, znamienny tem, że metan i parę wodną przeprowadza się przez masę ogniotrwałą, doprowadzając do tej mieszaniny gazów oznaczone ilości powietrza lub powietrza, wzbogaconego tlenem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że w przestrzeni (3) między obu kanałami (1, 2) spala się stale lub okresowo gaz, w celu ogrzewania materiału ogniotrwałego.

5. Urządzenie, służące do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 4, znamienne tem, że odgałęzienia pionowe (1, 2) urządzenia, wykonanego w znany sposób w kształcie litery U, są u dołu wypełnione wstępnie podgrzewającą warstwą (4), składającą się z kawałków ogniotrwałych kamieni lub z muru kratowego, a na górze — warstwą reakcyjną (5) z kawałków materiału, odpornego na działanie ciepła w bardzo wysokiej temperaturze.

6. Urządzenie według zastrz. 5, znamienne tem, że materiał, odporny na działanie ciepła w bardzo wysokiej temperaturze i układany w warstwach (5, 5'), stanowią bryły materiału o dowolnym kształcie, wykonane np. ze stopionego bauksytu lub magnezytu bez dodawania środków wiążących.

Hydro Nitro S. A.
Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.

