

20 grudnia 1929 r.

2

COMB 2/30

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10947.

~~Kl. 12 i 26.~~

Kali-Industrie Aktiengesellschaft
(Kassel, Niemcy)
i Carl Theodor Thorssell
(Kassel, Niemcy).

12 k 1/06

Otrzymywanie azotu i wodoru.

Patent dodatkowy do Nr 10365.

Zgłoszono 29 sierpnia 1928 r.

Udzielono 24 sierpnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 5 października 1927 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 27 kwietnia 1944 r.

Według patentu Nr 10365 wytwarza się azot i wodór do syntezy amoniaku w ten sposób, że redukuje się na zmianę powietrze i parę wodną rozżarzonem żelazem względnie tlenkiem żelaza, poczem wytworzone tlenki żelaza odtlenia się znowu gazami redukującymi i to bez dopływu ciepła z zewnątrz.

Dla przeprowadzenia tego procesu gazy redukujące muszą mieć taki skład, by działały dostatecznie redukująco i by przy

redukcji tej nie zużywały tyle ciepła, aby główny cel sposobu, praca bez dopływu ciepła z zewnątrz, nie został unicestwiony.

Ze względu na gospodarczość sposobu jest ważne, by na to mogły być użyte tanie gazy, jak np. gazy z pieców koksowych, gazy spalinowe z węgla brunatnego i t. p., które odpadają w wielkich ilościach w przemyśle jako produkty uboczne. Takie gazy nie posiadają jednak bez wszystkiego

wspomnianych powyżej warunków, by móc przeprowadzić proces według patentu Nr 10365. Do tego celu trzeba je przygotować, co wynika z następującego przykładu: przypuściwszy, że mamy gaz spalinyowy z węgla brunatnego o następującym składzie:

CO_2	=	17,3%
$C_m H_n$	=	1,5%
O_2	=	1,5%
CO	=	12,3%
H_2	=	23,6%
CH_4	=	20,2%
N_2	=	23,6%
		100%

Siła redukująca tego gazu jest bardzo zmniejszona z powodu wielkiej ilości CO_2 . Jeżeli CO w temperaturze tutaj wchodzącej w rachubę ma działać dobrze redukująco bez wydzielania węgla, to stosunek $\frac{CO}{CO + CO_2}$ musi wynosić w początku reakcji około 0,7 (lub $CO_2 = 0,4$). W powyższym

gazie wynosi $\frac{CO}{CO + CO_2}$ tylko 0,4. Dlatego trzeba gaz zwolnić z większej ilości CO_2 , by mógł spełnić pierwszy podany warunek—dobrze redukujące działanie. Najodpowiedniejsze byłoby uwolnić gaz od tej ilości CO_2 przez przemycie, bądźto alkaljami, wodą amonjakalną, wodą pod ciśnieniem lub innemi, zwykle stosowanemi metodami. Przez to możliwość redukcji gazu wzrosłaby natychmiast do wymaganego stopnia. Tak potraktowany gaz nie spełniłby zaś drugiego podanego warunku, który jest głównym celem sposobu, mianowicie posiadania takiego składu, by wytwarzanie azotu i wodoru do syntezy amonjaku można wykonywać bez dopływu ciepła z zewnątrz. Według wzorów redukcyjnych, podanych

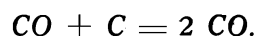
w głównym patencie, potrzebowałby ten gaz przy redukcji 406 WE (jednostek cieplnych) na m^3 wyredukowanego tlenu. Tak wysokie zużycie ciepła spowodowane jest w pierwszym rzędzie wielką zawartością metanu w stosunku do zawartości tlenu węgla. Przy redukcji tlenkiem węgla uwalnia się 632 a wodorem 72 jednostek cieplnych na m^3 zredukowanego tlenu, metanem (CH_4) zaś zostaje 952 jednostki cieplne związane dla tej samej ilości tlenu.

Przy zacytowanym tutaj gazie bilans cieplny tak pracującego pieca — jak opisano w patencie głównym — nie byłby taki, by można przeprowadzić proces bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Przy redukcji tym gazem zostaje związanych 406 jednostek cieplnych na m^3 zredukowanego tlenu.

Według niniejszego sposobu można osiągnąć wymagany stosunek pomiędzy CO_2 i CO równocześnie tem, że stosunek pomiędzy CO i CH_4 staje się taki, by wzmiankowany w głównym patencie skutek przeprowadzenia procesu bez dopływu ciepła mógł być osiągnięty.

Dlatego przeprowadza się gaz przez rozżarzoną warstwę węgla, np. koksu. Nie jest koniecznem przepuścić całą ilość gazu a tylko małą ilość. Przytem trzeba wybrać taką temperaturę, by zawartość CO_2 po przejściu była tak znikoma, iż po zmieszaniu tej mniejszej części gazu z pozostałą nieobrabianą częścią powstaje odpowiedni stosunek pomiędzy CO_2 i CO .

Przy tem przepuszczaniu przez rozżarzoną warstwę węgla następuje taka przemiana:



Reakcja ta potrzebuje ciepła. Ciepło to możnaby w różny sposób doprowadzić. Możliwość tak reakcję przeprowadzić np. w elektrycznym piecu lub w retorcie, ze-

wnątrz ogrzewanych. Najłatwiejszy i najpraktyczniejszy jednak sposób będzie wprowadzenie gazu do przestrzeni reakcyjnej, wypełnianej materiałem węglanym, np. koksem lub koksem grudowym, w której utrzymuje się wymaganą temperaturę przez równoczesne wprowadzenie powietrza. Ta temperatura ustala stosunek między CO_2 i CO w uchodzącym gazie. Jeżeli powyższy gaz traktuje się w ten sposób, że mniej więcej $\frac{1}{4}$ przeprowadza się przez rozżarzoną warstwę koksu grudowego, wprowadzając równocześnie tyle powietrza, że temperatura utrzymuje się około 927° (1200° abs), to gaz utrzymuje po zmieszaniu obydwóch części następujący skład:

CO_2	=	10,0%
$C_m H_n$	=	1,1%
O_2	=	1,1%
CO	=	23,1%
H_2	=	17,7%
CH_4	=	15,2%
N_2	=	31,8%
100%.		

Przytem przypuszcza się, iż CH_4 przechodzi niezmienny. To jednak w rzeczywistości nie dzieje się, lecz co najmniej część metanu zostaje przytem rozłożona na CO i H_2 , co nawet jest pożądane. Gazy o powyżej podanym składzie spotrzebowują przy redukcji 196 jednostek cieplnych na m^3 wyredukowanego tlenu w przeciwstawieniu 40 jednostkom cieplnym dla pierwszego gazu.

Przez ten sposób osiągnięto więc wytworzenie z gazu niezdatnego dla celów głównego patentu, gaz zupełnie zdatny, który wypełnia obydwie główne warunki.

Poza tem można z niniejszego sposobu wyciągnąć dalszą konsekwencję, która jest ważna zwłaszcza przy przeróbce gazów spalinowych z węgla brunatnego.

Gazy występujące według patentu głównego z pieca można — jak tutaj opisano — obrócić i przez to znowu nadać im skład, który spełnia warunki powyżej często cytowane. Przytem osiąga się wynik, że zużycie gazu spalinowego na kilogram wytworzonego amoniaku zmniejsza się przy użyciu koksu grudowego. Można się więc stosować do życzeń spalarni i używać do tej pracy tylko gazu spalinowego lub też zastąpić gaz spalinowy większą lub mniejszą ilością koksu grudowego.

Przytem trzeba naturalnie zaznaczyć, że taki sposób pracy jest ograniczony przez to, że ta ilość powietrza, którą trzeba koniecznie doprowadzić dla utrzymania temperatury, powinna być zawsze pomnażać zawartość azotu, jeżeli pracowałoby się w zupełnie zamkniętem kole.

Zatem koniecznem jest wydalenie zawsze części gazu z pieca, gdy gaz cel swój spełnił. O ile tlen odpadkowy stoi do dyspozycji, lub gdy pracuje się z doprowadzeniem ciepła zapomocą elektryczności, zmniejsza się odpowiednio ilość, którą stale trzeba wydalać. Jasnem jest, że tem samem dany jest środek, zapomocą którego można wyzyskać gazy i koks grudowy spalarni węgla brunatnego w najrozmaitszych zestawieniach do wytworzenia azotu i wodoru dla syntezy amoniaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania azotu i wodoru według patentu Nr 10365 przy użyciu gazów redukujących, które dla przeprowadzenia sposobu według głównego patentu nie są zdatne do regulowania ich składu i to w taki sposób, że stosunek pomiędzy CO_2 , CO i CH_4 będzie zdatny do tego celu, znamieny tem, że przepuszcza się gazy przy takiej temperaturze przez rozżarzony materiał węglowy, np. koks lub podobne materiały, by stosunek $CO_2 : CO$ wynosił

0,4, a stosunek $CO:CH_4$ co najmniej 1,5.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że tylko część gazów przepuszcza
się przez rozżarzony materiał węglowy
przy jeszcze wyższej temperaturze, by mie-
szanka tej mniejszej części obrobionych ga-
zów z pozostałą, nieobrobioną częścią o-

sięgnęła wymagany stosunek pomiędzy
 CO_2 , CO i CH_4 według zastrz. 1.

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