

C226<sup>45</sup>/00

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31580

Kl. 40 a, 48/01

American Magnesium Metals Corporation, Pittsburgh, Pensylwania

## Sposób otrzymywania magnezu metalicznego przez redukcję węglem tlenkowych związków magnezowych

Zgłoszono 15 kwietnia 1939

Udzielono 10 marca 1943

Pierwszeństwo: 12 maja 1938 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania magnezu metalicznego przez redukcję węglem tlenkowych związków magnezowych, przeprowadzaną w temperaturach znacznie wyższych od temperatury wrzenia magnezu, wobec czego magnez jest wyzwalany w postaci par magnezu.

Do niedawna magnez był otrzymywany wyłącznie w sposób elektrochemiczny, natomiast na większą skalę nie korzystano zupełnie ze sposobów czysto cieplnych. W szczególności gdy chodzi o redukcję tlenku magnezu węglem według równania  $MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$ , pomimo wielokrotnych prób aż do ostatnich czasów napotymano znaczne trudności, polegające na

tym, że utworzone pary magnezu pod działaniem jednocześnie powstającego tlenku węgla i przy obniżaniu temperatury poniżej temperatury odtleniania magnezu utleniały się w zakresie dużego spadku temperatury z powrotem na tlenek magnezu. Trudność tę usunięto skutecznie dopiero za pomocą sposobu według patentu nr 19 326, który polega na tym, że parowe i gazowe produkty reakcji aż do opuszczenia przestrzeni redukcyjnej są utrzymywane w temperaturze, w której równowaga reakcji odwracalnej leży na stronie powstawania magnezu, a dopiero przy wyjściu produktów tych z przestrzeni redukcyjnej przez doprowadzanie dużych ilości wodoru (albo inne-

go gazu obojętnego względem magnezu) rozcieńcza się je i jednocześnie obniża się temperaturę nagle do temperatury znacznie niższej od temperatury krzepnięcia magnezu. Magnez opada wówczas w postaci pyłu magnezu. Gaz chłodzący, wydostający się ze skraplacza, poddaje się, po oddzieleniu pyłu magnezu, oczyszczaniu w celu usunięcia tlenku węgla i następnie zostaje ponownie zastosowany w obiegu. Ponieważ dostatecznie szybkie ochłodzenie par magnezu wymaga stosowania zbyt dużej ilości gazu chłodzącego (50 — 70 m<sup>3</sup> na 1 kg magnezu), przeto koszty oczyszczania dla opłacalności sposobu posiadają znaczenie zasadnicze. Wynalazek niniejszy ma na celu obniżenie tych kosztów przez zastosowanie wodoru jako gazu chłodzącego, przy czym działanie oczyszczające wskutek tego nie tylko nie pogarsza się, lecz nawet staje się lepsze.

Sposób według wynalazku polega na tym, że z mieszaniny gazów opuszczających skraplacz komory redukcyjnej po oddzieleniu pyłu magnezu usuwa się tyle tlenku węgla, ile odpowiada przyrostowi przez powstawanie tlenku węgla podczas redukcji, stosując selektywną adsorpcję za pomocą węgla aktywnego w niskich temperaturach i tak oczyszczoną mieszaninę gazów stosuje się potem znowu jako gaz chłodzący. Najlepiej jest, gdy mieszaninę gazową, odprowadzaną ze skraplacza, rozdzieli się na dwie części, z których jedna, najlepiej mniejsza, zostaje wydzielona bez zmiany, natomiast drugą część poddaje się oczyszczaniu za pomocą węgla aktywnego, aby w ten sposób mieszaninę ponownie zużytkować w obiegu kołowym.

Adsorpcja za pomocą węgla aktywnego nie może służyć do całkowitego lub prawie całkowitego rozdzielenia wodoru i tlenku węgla, gdyż stała adsorpcji obydwóch gazów względem węgla aktywnego również w niższych temperaturach roboczych leży zbyt blisko siebie, ale zato przedstawia

specjalne zalety w zastosowaniu do sposobu według wynalazku niniejszego, w którym chodzi tylko o to, aby z wyjściowej mieszaniny gazów usunąć tyle tlenku węgla, ile odpowiada przyrostowi go podczas redukcji. Dzięki takiemu korzystnemu sposobowi oczyszczania mieszaniny gazowej zostaje ona uwolniona nie tylko od tlenku węgla, lecz również od innych zanieczyszczeń, które zawiera co prawda w bardzo małych ilościach, ale których obecność w gazie chłodzącym oddziałuje bardzo niekorzystnie na przebieg skraplania się par magnezu. Okazuje się, że przez doprowadzanie oczyszczonego w ten sposób wodoru do obiegu gazu chłodzącego odwrócenie reakcji w temperaturze skraplania par magnezu przy zachowaniu innych całkowicie tych samych warunków może być powstrzymane o wiele skuteczniej, aniżeli np. przy oczyszczaniu mieszaniny gazowej przez utlenianie wodoru, co wyraża się tym, że zawartość magnezu metalicznego w produkcie skraplania wzrasta w stopniu nieoczekiwanym.

Aby zawartość wodoru w mieszaninie gazowej, przeprowadzanej przez węgiel aktywny bez wiązania, przy oszczędnym stosowaniu silnego ochładzania tlenku węgla była wystarczająco oswobodzona, zaleca się przerywanie ładowania środka adsorpcyjnego, zanim ustali się równowaga adsorpcyjna. Dopóki węgiel aktywny posiada jeszcze całkowitą zdolność pochłaniania, wychodzący wodór zawiera tylko małe ilości CO. Przy wzrastającym nasyceniu węgla aktywnego krzywa zawartości w gazach tlenku węgla wzrasta stromo, aż do uzyskania równowagi adsorpcyjnej. Gdy również i średnia zawartość tlenku węgla w absorbowanej mieszaninie gazowej jest w każdym razie mniejsza od zawartości w mieszaninie wyjściowej, to i w tych warunkach wszystko przemawia za jak najkrótszym czasem trwania adsorpcji w urządzeniu adsorpcyjnym. Wytworzony

produkt adsorpcji przy zastosowaniu odpowiedniego podciśnienia daje się usunąć całkowicie w ciągu kilku minut. Nawet w razie stosowania urządzenia, składającego się tylko z dwóch komór adsorpcyjnych, pracujących na przemian, można za każdym razem stosować na przemian adsorpcję i dezadsorpcję trwające po kilka minut. Po odłączeniu pompy próżniowej węgiel aktywny jest gotów do pochłaniania przy następnej adsorpcji bez konieczności stosowania specjalnych środków uaktywniających go. Stosując słabe ogrzewanie, np. do temperatury  $70^{\circ}\text{C}$ , wystarcza co pewien czas uwalniać produkty adsorpcji od zatrzymanych domieszek, które w temperaturze roboczej są nielotne i nie posiadają dostatecznie dużej prężności par, aby mogły być usunięte przez zastosowanie podciśnienia (jak np. woda), dlatego korzystnie jest stosować urządzenie, składające się z trzech komór adsorpcyjnych, z których przynajmniej jedna jest zaopatrzona w urządzenia grzejne i chłodnicze.

Do uzyskania dużej opłacalności sposobu według wynalazku przyczynia się ponadto ta okoliczność, że przy szybkiej zmianie okresów adsorpcji i dezadsorpcji ilość środka adsorpcyjnego może być tak mała, że wynosi tylko małą część ilości zazwyczaj stosowanej. Wobec słabego zużycia węgla aktywnego można go stosować w ciągu bardzo długiego czasu.

Produkty adsorpcji usuwa się w znany sposób najlepiej przez obniżenie ciśnienia. W ten sposób otrzymuje się składnik wodorowy, silnie wzbogacony w tlenek węgla, który może być przerobiony w dowolny sposób. Gdy wodór związany środkiem adsorpcyjnym nie jest doprowadzany ponownie do obiegu kołowego, wówczas musi być doprowadzana odpowiednia ilość świeżego wodoru.

Najlepiej jest jednak gazowe produkty adsorpcji poddawać w znany sposób dalszej przeróbce chemicznej lub fizycznej

w celu oddzielenia tlenku węgla od wodoru z ewentualnym odzyskaniem  $\text{CO}$ , a otrzymany przy tym oczyszczony wodór można również ponownie doprowadzać do obiegu. W tym celu odpowiednią część mieszaniny gazowej, poddanej adsorpcji, doprowadza się do żądanej zawartości w niej tlenku węgla, np. przez utlenianie wodoru. Nadmiar pozostałej ilości mieszaniny gazowej, poddanej adsorpcji, wystarcza, aby przez spalanie otrzymać ilość pary potrzebną do tej przemiany.

Gdy stosuje się przy tym zabiegi uzupełniające, jak obniżanie ciśnienia w dwóch lub kilku stopniach i oddzielne pobieranie uwolnionych przez to produktów adsorpcji, co jest znane, można w pewnym stopniu wydzielić stosunkowo ubogą w tlenek węgla frakcję, zanim uwolni się część mieszaniny bogatej w tlenek węgla. Tę część ubogiej w tlenek węgla mieszaniny, tworzącej przedgón, najlepiej odprowadza się z powrotem do mieszaniny wyjściowej przed wprowadzaniem jej do komory adsorpcyjnej.

Przykład.  $13\,200\text{ m}^3$  na godzinę mieszaniny gazowej, składającej się z  $96,14\%$  wodoru i  $3,86\%$  tlenku węgla, doprowadza się do obiegu kołowego, przy czym przez redukcję przybywa na godzinę  $155\text{ m}^3$  stuprocentowego  $\text{CO}$ , wskutek czego ilość gazu wychodzącego ze skraplacza wzrasta do  $13\,355\text{ m}^3$  na godzinę, a zawartość w nim tlenku węgla wzrasta do  $4,95\%$ . Z tej mieszaniny gazowej wydziela się bez zmiany  $3\,685\text{ m}^3$  gazów na godzinę, natomiast  $9\,670\text{ m}^3$  na godzinę doprowadza się do komór adsorpcyjnych, wypełnionych węglem aktywnym. Z produktów adsorpcji przez zmniejszenie ciśnienia do  $100\text{ mm}$  słupa rtęci ( $\text{Hg}$ ) można odpędzić jako przedgón gazowy  $330\text{ m}^3$  na godzinę o zawartości  $6\%$  tlenku węgla. Przedgón ten łączy się z  $9\,670\text{ m}^3$  na godzinę mieszaniny gazowej, pochodzącej ze skraplacza komory redukcyjnej i przeznaczonej do oczyszczania za

pomocą węgla aktywnego, zanim miesza-  
 na ta zostanie doprowadzona do komory  
 adsorpcyjnej, wskutek czego ilość tej mie-  
 szaniny wzrasta do 10 000 m<sup>3</sup> na godzinę.  
 Cała ta ilość mieszaniny zostaje następnie  
 ochłodzona do temperatury — 50° C i prze-  
 puszcza przez ochłodzony do tej samej  
 temperatury węgiel aktywny, przy czym  
 otrzymuje się bez związania 9 340 m<sup>3</sup> na  
 godzinę mieszaniny gazowej, w której za-  
 wartość tlenu węgla spada do 3,45<sup>0</sup>/.  
 Z produktów adsorpcji przez dalsze  
 zmniejszenie ciśnienia do około 10 mm Hg  
 wywiązuje się 330 m<sup>3</sup> na godzinę miesza-  
 niny gazowej, zawierającej 4,7<sup>0</sup>/% tlenu  
 węgla. Z tej części mieszaniny spala się  
 115 m<sup>3</sup> na godzinę gazów w celu otrzyma-  
 nia pary, za pomocą której resztę miesza-  
 niny przetwarza się na 200 m<sup>3</sup> na godzinę  
 wodoru o zawartości 3<sup>0</sup>/% CO.

Wydzieloną bez zmiany część miesza-  
 niny gazowej, odprowadzanej ze skrapla-  
 cza w ilości 3 685 m<sup>3</sup> na godzinę i zawie-  
 rającej 4,95<sup>0</sup>/% CO, miesza się z 9 340 m<sup>3</sup>  
 gazu, który wychodzi w ciągu godziny po  
 oczyszczeniu z komory adsorpcyjnej i za-  
 wiera 3,45<sup>0</sup>/% CO. Przy mechanicznej stra-  
 cie 25 m<sup>3</sup> na godzinę mieszaniny gazowej  
 otrzymuje się w ten sposób 13 000 m<sup>3</sup> wo-  
 doru o zawartości 3,88<sup>0</sup>/% CO, który wraz  
 z 200 m<sup>3</sup> gazu, otrzymywanego na godzinę  
 przez utlenianie wodoru do zawartości  
 3<sup>0</sup>/% CO, daje 13 200 m<sup>3</sup> na godzinę o za-  
 wartości 3,86<sup>0</sup>/% CO i cała ta ilość miesza-  
 niny gazowej jest doprowadzana do skra-  
 placza jako chłodząca mieszanina gazowa.  
 Niżej podana tabela przedstawia zestawie-  
 nie zawartości tlenu węgla w mieszaninie  
 gazowej z powyższego przykładu, wyrażo-  
 ne w liczbach zaokrąglonych.

|                                                   |   |                                          |
|---------------------------------------------------|---|------------------------------------------|
| Zawartość tlenu węgla w mieszaninie<br>wyjściowej | — | 13 200 · 3,86 = 510 m <sup>3</sup> /godz |
| Przyrost tlenu węgla                              | — | <u>155</u> = 155 m <sup>3</sup> /godz    |
|                                                   |   | 665 m <sup>3</sup> /godz                 |
| Część mieszaniny gazowej niezmieniona             | — | 5 685 · 4,95 = 182 m <sup>3</sup> /godz  |
| Gaz wyjściowy po adsorpcji węglem                 | — | 9 340 · 3,45 = 322 m <sup>3</sup> /godz  |
| Przetworzone produkty adsorpcji                   | — | <u>200 · 3 = 6 m<sup>3</sup>/godz</u>    |
|                                                   |   | 510 m <sup>3</sup> /godz                 |
|                                                   |   | 665—510 = 155 m <sup>3</sup> /godz       |

Urządzenie do wykonywania tego sposobu  
 zostało przedstawione schematycznie na  
 rysunku.

Otrzymywanie par magnezu przepro-  
 wadza się w piecu elektrycznym 1, połą-  
 czonym ze skraplaczem 2, do którego prze-  
 prowadzi się mieszaninę par magnezu  
 i gazów, zwłaszcza tlenu węgla, powsta-  
 jącą w komorze odtleniającej pieca 1.

Przez przewód wdmuchiwany jest gaz  
 chłodzący, służący do skraplania par ma-  
 gnezu na pył magnezu. Mieszanina gazu  
 chłodzącego z pyłem magnezu i gazowymi  
 produktami reakcji następnie jest przepro-  
 wadzana przewodem 4 do chłodnicy 5,  
 a stąd do filtru 6, w którym oddzielony  
 zostaje pył magnezu, gazy zaś są przepro-  
 wadzane dalej przewodem 7, połączonym

z przewodami 8, 9. Przez przewód 8 przeprowadza się małą część mieszaniny gazowej do gazomierza 10, natomiast przez przewód 9 większą część mieszaniny doprowadza się za pomocą dmuchawy 12 do chłodnicy 14 o niskiej temperaturze. Stosunek ilościowy gazów przeprowadzanych przez przewody 8 i 9 reguluje się przez odpowiednie nastawianie wielkości poprzecznych przekrojów tych przewodów. Chłodnica 14 jest połączona przewodem 15 z komorą adsorpcyjną 16, zawierającą węgiel. Urządzenie posiada przynajmniej dwie komory adsorpcyjne, włączane na przemian do pracy, najlepiej jest jednak stosować trzy komory, z których przynajmniej jedna jest zaopatrzona w urządzenie do ogrzewania i ochładzania. Komory adsorpcyjne 16, połączone równolegle, są zaopatrzone w dwa przewody 17 i 18. Przewód 17 prowadzi z powrotem do gazomierza 10, z którego zebrany gaz jest odsysany przez przewód 19 za pomocą dmuchawy 20 i wtłaczany przez przewód 3 do skraplacza 2. Drugi przewód 18 łączy komory 16 ze ssawczą częścią pompy 21, do której strony tłocznej przyłączony jest przewód 22 wspólny dla wszystkich komór adsorpcyjnych. Przewód 22 jest połączony z przewodami 23 i 24 za pomocą zaworu dwukanałowego 25. Przewód 23 jest połączony z przewodem 9 w miejscu znajdującym się przed dmuchawą 12 w kierunku przepływu gazów. Przewód 24 prowadzi do gazomierza 26, z którego zebrany gaz jest odprowadzany do sprężarki 28 przez przewód 27, skąd następnie przez przewód 29 jest odprowadzany do urządzenia przemieniającego 30. Urządzenie 30 posiada przewód 31, do którego włączony jest zbiornik 32, służący do przyjmowania gazów dopływających z urządzenia przemieniającego. Gazomierz 26 jest zaopatrzony w przewód 33 połączony z generatorem 34. Działanie tego urządzenia jest następujące: mieszanina par magnezu i gazo-

wych produktów reakcji jest wsysana ze skraplacza 2 przez chłodnicę 5 i filtr 6 za pomocą dmuchawy 12. W filtrze 6 oddzielony zostaje pył magnezu zawarty w mieszaninie gazowej. Część mieszaniny gazowej, odprowadzanej przez przewód 7, jest doprowadzana przez przewód 8 do gazomierza 10, a reszta mieszaniny — do chłodnicy 14, w której poddaje się ją ochładzaniu, np. do temperatury — 50°C. Z chłodnicy 14 mieszaninę przeprowadza się do komory adsorpcyjnej 16, której ładunek zostaje ochłodzony wstępnie do temperatury — 50°C za pomocą urządzenia chłodniczego, nie przedstawionego na rysunku. Podczas tego procesu zawór 17', znajdujący się w przewodzie 17, zostaje otwarty, a zawór 18' w przewodzie 18 zamknięty, wskutek czego niezwiązana mieszanina CO i H<sub>2</sub> może przechodzić przewodem 17 do gazomierza 10. Następnie strumień mieszaniny zostaje doprowadzony do drugiej komory adsorpcyjnej, a pierwszą komorę łączy się z dmuchawą 21 w celu rozładowania przez zamknięcie zaworu 17' i otwarcie zaworu 18'. Aż do uzyskania określonego podciśnienia (np. 100 mm Hg) odciąga się mieszaninę, w której zawartość CO odpowiada w przybliżeniu jego zawartości w mieszaninie wychodzącej ze skraplacza 2. Ten produkt wstępny zostaje odprowadzony przewodem 23 do przewodu 9 przy jednoczesnym zamknięciu przewodu 24 zaworem dwukanałowym 25. Następnie przez przestawienie zaworu 25 strumień gazowy przeprowadza się do przewodu 24, a ciśnienie mieszaniny gazowej spada w dalszym ciągu aż do około 10 mm Hg. W ten sposób zostaje odprowadzona mieszanina gazowa, zawierająca około 50% CO. Mieszanina ta przechodzi przez przewód 24 do gazomierza 26, z którego zostaje przetłoczona do urządzenia przemieniającego 30 za pomocą sprężarki 28, w której tlenek węgla jest usuwany przez utlenianie wodoru aż do zawartości tlenu

węgla, wynoszącej 3%. Po wypłukaniu mieszaniny z tlenku węgla przeprowadza się ją jako gaz oczyszczony ze zbiornika 32 przewodem 31 do przewodu 3, do którego za pomocą dmuchawy 20 doprowadzana jest mieszanina gazowa zebrana w gazomierzu.

W celu uruchomienia urządzenia wytwarza się w generatorze 34 wodór, a po usunięciu z niego CO aż do osiągalnej najmniejszej zawartości, z urządzenia przemieniającego 30 wdmuchuje się go przez przewody 31 i 3 bezpośrednio do skraplacza 2.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania magnezu metalicznego przez redukcję węglem tlenkowych związków magnezowych, według którego pary magnezu i gazowe produkty reakcji aż do opuszczenia komory redukcyjnej utrzymuje się w temperaturze, w której równowaga odwracalnej reakcji  $MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$  znajduje się po stronie powstawania magnezu, i te produkty reakcji dopiero po wyjściu z komory reakcyjnej rozcieńcza się i jednocześnie nagle ochładza przez doprowadzanie dużych ilości wodoru, zużytkowywanych ponownie w obiegu kołowym, aby utworzone pary magnezu skroplić w postaci pyłu, znamienny tym, że z mieszaniny gazowej, opuszczającej skraplacz po oddzieleniu pyłu magnezu usuwa się przez se-

lektywną adsorpcję za pomocą węgla w niskich temperaturach tyle tlenku węgla, ile odpowiada przyrostowi tlenku węgla podczas redukcji, a następnie tak oczyszczoną mieszaninę stosuje się znowu jako gaz chłodzący.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaninę gazową, otrzymywaną ze skraplacza, dzieli się na dwie części, z których jedną, najlepiej mniejszą, kieruje się do gazomierza bez zmiany, natomiast drugą część poddaje się oczyszczaniu za pomocą węgla w celu ponownego zastosowania tej mieszaniny w obiegu kołowym.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że gazowe produkty adsorpcji odprowadza się w znany sposób, najlepiej przez zmniejszenie ciśnienia, i przez późniejszą przeróbkę ich za pomocą znanych chemicznych lub fizycznych sposobów rozdzielania tlenku węgla i wodoru. doprowadza się do takiej zawartości tlenku węgla, aby zawartość ta w żadnym razie nie była większa, a najlepiej mniejsza od zawartości tlenku węgla w mieszaninie gazowej, doprowadzanej ze skraplacza, przy czym tak oczyszczony wodór odprowadza się z powrotem do obiegu kołowego jako mieszaninę gazu chłodzącego.

American Magnesium Metals  
Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski  
rzecznik patentowy

