

URZĄD PATENTOWY



COMB 1/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 2469.

Kl. 12 i 1. 1/06

Société l'Oxhydrique Française
(Malakoff, Francja).

Sposób wytwarzania wodoru.

Zgłoszono 31 października 1923 r.

Udzielono 11 lipca 1925 r.

Pierwszeństwo: 7 listopada 1922 r. (Francja).

Wynalazek dotyczy wytwarzania wodoru, zapomocą rozkładu pary wodnej żelazem lub innym metalem nagrzanym, dzięki czemu otrzymuje się wodór oraz tlenek metalu, ponad którym przepuszcza się strumień gazu redukcyjnego, aby tlenek przetworzyć w metal, poczem operacja znowu się powtarza.

Wiadomo, że reakcje te muszą zachodzić w temperaturach wysokich około 600° do 800°, chociaż same one pochłaniają ilości ciepła stosunkowo niewielkie. Wiadomo z drugiej strony, że gaz redukcyjny do drugiej operacji należy stosować w formie obfitego strumienia o bardzo znacznym nadmiarze w stosunku do ilości teoretycznej czyli, innymi słowy, strumień ten należy za-

siłać bardzo wielką objętością gazu o znacznej szybkości, chociaż pod względem chemicznym wystarcza ilość gazu redukcyjnego stosunkowo niewielka.

W sposobach przeto stosowanych obecnie musi się wytwarzać wielkie ilości gazu redukcyjnego, zazwyczaj gazu wodnego, i nagrzewać go do wysokiej temperatury, co wymaga poważnych kosztów na instalacje i eksploatacyjne, i oczywiście podnosi cenę wodoru. W rzeczywistości w reakcjach zostaje zużyta bardzo tylko mała część samego gazu oraz jego ciepła. W ten sposób w miarę postępu reakcyj wytwarza się znaczna ilość gorącego gazu, opuszczającego aparat redukcyjny w stanie gorącym (500—700°), zupełnie niepotrzebnego do

wytwarzania wodoru i dla którego należy znaleźć zastosowanie praktyczne, aby obniżyć straty. W tym jednak celu trzeba stosować kosztowne urządzenia, zawsze niedoskonałe, wobec czego i w tym wypadku cena rynkowa wodoru pozostaje wysoka.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wolny od powyższych niedogodności. Usuwa on konieczność wytwarzania znacznych ilości gazu wodnego lub jakiegokolwiek innego gazu redukcyjnego, oraz zużywania materiałów opałowych, aby otrzymać ten gaz oraz tlenki metalowe o wysokich temperaturach niezbędnych do reakcji. Nie potrzeba tem bardziej używać urządzeń ciężkich, wielkich i drogich do magazynowania gazu redukcyjnego lub dla odzyskiwania jego ciepła. Można więc w ten sposób otrzymać wodór za cenę znacznie niższą.

W myśl wynalazku niniejszego gaz redukcyjny doprowadza się przewodem zasilanym z pieca koksowego, wielkiego pieca, gazowni lub z urządzeń analogicznych, oczyszcza go od domieszek, odsiarcza, jak zwykle, ogrzewa, posilkując się najpraktyczniej stratami cieplnymi urządzenia, przepuszcza przez związek, z którego powstaje wodór, i zużytkowuje wreszcie w stanie gorącym do zasilania palników instalacji albo do kanałów grzejnych tejże, a mianowicie dla wyzyskania jego ciepła spalania tudzież zapasu ciepła zdobytego w procesie redukcji.

Inne własności charakterystyczne wynalazku wynikają z opisu, który się podaje poniżej.

Na załączonym rysunku fig. 1 wyobraża schematycznie tytułem przykładu: częściowy przekrój pieca koksowego do skutecznego pierwszego sposobu wynalazku, fig. 2 i 3 widoki analogiczne, wskazujące dwa inne sposoby realizacji wynalazku.

Na fig. 1 cyfra 1 oznacza koksownicę zaopatrzoną w rekuperator 2. W myśl wynalazku niniejszego wytwarzającą wodór retortę 3 ustawia się bądź to w rekuperato-

rze, np. u jego wejścia, czyli obok koksownicy, bądź w komorze specjalnej 4, przez którą przechodzą spaliny piecowe, jak to wskazuje rysunek. Gazy redukcyjne, pochodzące z destylacji węgla kamiennego, zawarte w piecu 1, uchodzą kanałem 5 np. do zbiornika 6 i płyną następnie przez aparaty 7, 8 i 9, w których zachodzi odzyskiwanie przetworów ubocznych jak zwykle, oraz odsiarczanie sposobami zwyczajnymi. Gazy ochłodzone i pozbawione domieszek napływają do zbiornika 10. Miarkownik 11 regulowany przewodem bocznym 12 wciąga część lub całkowitą ilość tych gazów i wtłacza je przez zawór 13 i kanał 14 do węzownicy — podgrzewacza 16 w wymiennicy 2. Gazy redukcyjne w ten sposób ogrzane przechodzą przez zawór 17 do wytwarzającej wodór retorty 3. Parę wodną można doprowadzać do kanału 14 przez kanał 18 i zawór 20.

W górnej swej części retorta 3 komunikuje się z kanałem 21, zaopatrzonym w zawór 22 do wypuszczania wodoru oraz ze zbiornikiem 23, połączonym zapomocą zaworu 24 i kanału 25 z palnikami 26 podgrzewającymi piec.

Praca prowadzi się w sposób następujący: retortę 3, napełnioną tlenkiem żelaza, podgrzewają gazy, uchodzące z dolnej części pieca i przepływające przez rekuperator, jak to wskazują strzałki. Z drugiej strony gazy odtleniające, które uchodzą z górnej części pieca kanałem 5, płyną przez aparaty, odzyskujące produkty poboczne oraz aparaty odsiarczające 7, 8, 9, nagrzewają się w węzownicy 16 i napływają do retorty 3, gdzie zachodzi redukcja tlenku żelaza. Gazy te po przejściu przez retortę 3 uchodzą kanałem 25, posiadając temperaturę 500 do 600° i zostają następnie sposobem już znanym spalane w palnikach 26, w celu ogrzewania pieca. Powietrza niezbędnego do spalania dostarczają rekuperatory, umieszczone symetrycznie po drugiej stronie pieca. Podczas tej operacji zawór 22 jest

zamknięty, a zawór 24 otwarty. Zazwyczaj gazy bywają spalane w stanie chłodnym; tutaj zaś korzysta się z wysokiej temperatury, osiągniętej przez gazy podczas opisanej powyżej operacji.

Po ukończeniu odtleniania zatrzymuje się przewietrznik 11, zamyka się zawory 13 i 24 i otwiera się zawory 20 i 22. Para wodna przeciąga więc przez węzownicę 16 i wchodzi do retorty 3. Wytwarzany wodór ulatuje kanałem 21 do oczyszczacza i gazometru. Ten proces utleniania dokonuje się, w przeciwieństwie do procesu redukowania, jak wiadomo, z ogromną łatwością i nader szybko. Następnie uskutecznia się ponownie proces redukowania, jak uprzednio, i w taki sam sposób w dalszym ciągu.

Widocznem jest, że w ten sposób można uniknąć wytwarzania specjalnego gazu redukcyjnego dla produkowania wodoru. Ze względu na znaczną objętość gazu redukcyjnego bez specjalnego produkowania tegoż jest możliwem zawsze przeprowadzać przez retortę strumień gazu o dowolnej sile, nie troszcząc się o kalorie, które pochłonie tenże, przechodząc w temperaturze 500—700° do aparatu redukcyjnego. Redukcja odbędzie się wobec tego w warunkach nader sprzyjających. Z drugiej znów strony ponieważ ilość gazu redukującego zużytego faktycznie na odtlenianie, jest niezmiernie mała, nieda się przeto wcale zauważyć wyraźnego zmniejszenia się objętości gazu redukcyjnego do palników 26. Pod względem termicznym można jeszcze zauważyć, że zgodnie z wynalazkiem, gazy odtleniające można doprowadzać do retorty o temperaturze dowolnej 500—700° bez żadnej trudności, a to zawdzięczając węzownicy lub analogicznemu urządzeniu ustawionemu w rekuperatorze, oraz bez strat cieplnych poza przewidzianemi teoretycznie, ponieważ węzownica lub podobne urządzenie, jak wskazano powyżej, odgrywa taką samą rolę, jak cegły obmurowania rekuperatora (pochłaniając lub oddając ciepło). Przy-

tem ilość ciepłostek pobranych przez te gazy podczas redukcji jest nadzwyczaj mała, dochodząc przeto do palników 26, gazy posiadają temperaturę taką, iż dzięki tylko temu odzyskują większą część ciepłostek zapożyczonych dla początkowego nagrzania się w wymiennicy. Należy zaznaczyć, iż reakcja utleniania jest egzotermiczna, więc bardzo nieznaczna ilość ciepłostek, przeznaczonych dla gazów spalonych podczas każdego okresu redukcji, będzie w znacznej swej części powiększona przez ciepłostki wytwarzane w okresie utleniania. Retorta będzie odgrywała taką samą rolę, jak i cegły w rekuperatorze, magazynując ciepło gazów uchodzących w okresie działania pieca i odda to ciepło powietrzu w okresie następnym. Rzecz przeto widoczna, iż dzięki wynalazkowi można uskuteczniać wytwarzanie wodoru w warunkach nadzwyczaj dogodnych, korzystając z tej okoliczności, iż, aczkolwiek proces powyższy wymaga obecności intensywnego strumienia gazu gorącego redukcyjnego i wysokiej temperatury, spożycie gazu i ciepła jest nader oszczędne.

Ponadto wynalazek niniejszy ma tę zaletę, że pozwala wytwarzać wodór w fabrykach i urządzeniach, które same go w pewnym przynajmniej stopniu zużytkowują bądźto dla celów metalurgicznych (lutowanie autogenowe, rozcinanie zapomocą tlenu z wodorem), bądź dla wzbogacania w wodór tworzywa palnego lub pewnych produktów ubocznych jak: fenol, krezol, bądź wreszcie do wyrobu amonjaku i t. d.

Przy stosowaniu instalacji przedstawionej schematycznie na fig. 2, proces przebiega w zasadzie tak samo, jak poprzednio, gazy jednak odtleniające po oczyszczeniu od produktów ubocznych zostają tu podgrzewane ciepłem koksu wygarnianego z pieca. Liczba 30 oznacza przyrząd do gaszenia, w którym znajduje się rozżarzony koks, pochodzący z pieca. Przegroda 31 izoluje przyrząd 30 od retorty lub ogrzewa-

nego aparatu wytwarzającego wodór 3, który jest ogrzany. Gaz odtleniający z górnej części pieca 1 zostaje pozbawiony domieszek i siarkowodoru w aparatach 7, 8, 9 i wtłoczony przez przewietrznik 11 do wygaśnika 30, płynie następnie przez retortę 3, w której zachodzi redukcja, i kanałem 25 w stanie gorącym do palników pieca. Stąd wynika, że gaz ten wyłączony w 10 z obiegu zwykłego zostaje poddany krążeniu i na ten sam użytek, t. j. do ogrzewania pieców, z tą jednak różnicą, że w chwili włączenia się w obieg wzbogaca się w ciepło wskutek przepływu nad rozżarzonym koksem; ciepło zaś pochłonięte przy przechodzeniu nad tlenkiem żelaza nie potrzebuje być brane w rachubę.

Aparat, wytwarzający wodór, 3 można również umieścić wewnątrz gasidła 30, ogrzewanego wówczas zewnątrz gorącym koksem i wewnątrz gazami odtleniającymi, ogrzaniem podczas przepływu nad tymże gorącym koksem.

Gazy redukujące, opuszczając gasidło 30, mogą ulec dodatkowemu ogrzaniu przed dojściem do zbiornika 3, zapomocą węzownicy lub analogicznego przyrządu 16 na fig. 1. W każdym razie aparat wytwarzający wodór powinien się zawsze znajdować możliwie blisko gasidła, aby odzyskiwać straty ciepła. Rzeczą jest naturalnie bardzo ekonomiczną wyzyskanie temperatury pozostałej w instalacji do rozpoczęcia możliwie najprędzej nowego procesu. Na tej samej fig. 2 linja przerywana 32 przedstawia metalową węzownicę, umieszczoną wewnątrz gasidła 30 wzdłuż ściany. Węzownica ta pozwala ogrzewać parę, wprowadzaną przez zawór 18, i płynącą przez zawór 31 i następnie nad żelazem zredukowanym w 3, po ukończeniu odtleniania. Przy zaworze 24 zamkniętym i zaworze 22 otwartym wodór uchodzi rurą 21.

Fig. 3 wskazuje, że aparat, wytwarzający wodór, 3 można umieścić poza instalacją. Gaz redukujący pozbawiony produktów u-

bocznych i siarkowodoru w aparatach 7, 8, 9, zostaje wtłoczony do węzownicy 16, gdzie go ogrzewają spaliny z pieca. Gaz ten przechodzi następnie przez aparat 3 i może być wreszcie odprowadzony do palników 26 pieca.

W różnych opisanych powyżej sposobach parę wodną używaną do utleniania, można przegrzewać ciepłem uchodzącym z pieca lub wygarniętego koksu.

Wynalazek nie ogranicza się naturalnie do sposobów wykonania opisanych powyżej. Gorące gazy redukujące z aparatu 3, mogą naprzykład przechodzić przez drugi aparat (generator wodoru) analogiczny z pierwszym, przed dojściem do palników pieca. Zamiast wykorzystać je na ogrzanie pieca, można je naturalnie użyć w sposób inny. Można również skombinować ze sobą różne rodzaje urządzeń, przedstawionych na fig. 1 i 3.

Wreszcie, aczkolwiek główna zaleta wynalazku polega na tem, że nie jest się zmuszonym do wytwarzania gazu redukującego, gdyby jednak dla pewnych względów było korzystniej zużytkować gaz redukujący, specjalnie przyrządzony, podniosłoby to jeszcze pewne zalety procesu. W tym bowiem wypadku wytworzony gaz odtleniający przechodziłby przez węzownicę 16 (fig. 1 i 3) lub aparat do gaszenia 30 (fig. 2) i po przejściu przez wytwornicę wodoru zostałby przeprowadzony do układu kanałów gazowych instalacji, np. do przewodu 23, zaopatrującego palniki 26. Gaz redukujący można również doprowadzać wprost na gorąco do palników z generatora wodoru. Zalety tej ostatniej odmiany polegają na tem, że można użytkować z korzyścią gaz redukujący po przeprowadzeniu go przez wytwornicę wodoru bez uciekania się do skomplikowanych instalacji, ponieważ wystarcza wyłączyć go z układu ogólnej kanalizacji, aby doprowadzić go np. do palników pieca, z drugiej strony w tym wypadku wyzyskuje się jeszcze ciepło uchodzące z in-

stalacji głównej bądź do prostego ogrzania gazu redukującego, bądź także do ogrzania wytwornicy. Ostatnia ta czynność (fig. 1) zapewnia szczególną korzyść, ponieważ zużytkowuje bez specjalnych urządzeń wielki nadmiar gazów redukujących, potrzebnych do redukcji i zwiększa się ciepło, które gaz otrzymał w procesie opisanym, gdyż można go spalać na gorąco.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wodoru zapomocą oddziaływania pary wodnej na gorące i odtlenione żelazo i następnie odtleniania otrzymanego tlenu gazem redukującym, znamienny tem, że gaz ten otrzymuje się za pośrednictwem przewodu, zasilanego z koksownicy pieca do wielkiego pieca, gazowni lub tym podobnych pozbawianego produktów ubocznych i siarkowodoru sposobami zwykłymi, ogrzewa, najpraktyczniej ciepłem uchodzącem z instalacji, przepuszcza przez aparat, wytwarzający wodór, (3), a nadmiar gorącego gazu zużywa się do zasilania palników instalacji lub wprowadza do sieci kanałów instalacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny

tem, że gaz redukujący ogrzewa się przez przepuszczanie go przez węzownicę (16) lub aparat analogiczny, ogrzewany spaliniemi instalacji i umieszczany najpraktyczniej w komorze połączonej z wymiennicą ciepła (2) urządzenia, odgrywającego taką samą rolę, jak elementy wymiennicy, t. j. pochłaniające i oddające ciepło i wskutek tego zużywające na swe ogrzanie tylko ilość ciepła teoretycznie potrzebną.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że gaz redukujący ogrzewa się przeprowadzaniem przez aparat do gaszenia (30), zawierający koks wygarnięty z pieca.

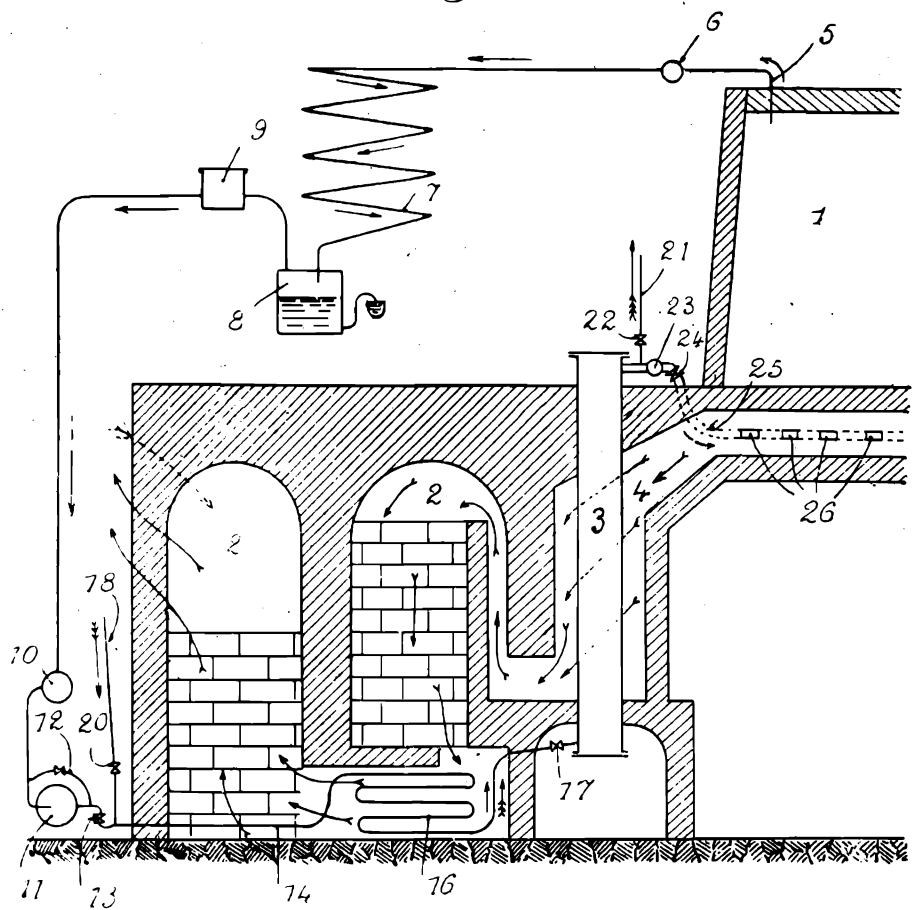
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że gaz redukujący otrzymuje się oddzielnie i zużywa stosownie do procesu opisanego.

5. Instalacja do urzeczywistnienia sposobu według zastrz. 1, 2, 3 lub 4, znamienna tem, że wytwornica wodoru (3) mieści się w komorze (4) wymiennicy w ten sposób, aby mogły ją ogrzewać spaliny instalacji i zwracać ciepło tejże instalacji.

Société l'Oxyhydrique Française.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1



- gaz reduk.
- spaliny
- powietrze
- para wodna
- wódór

Fig. 2

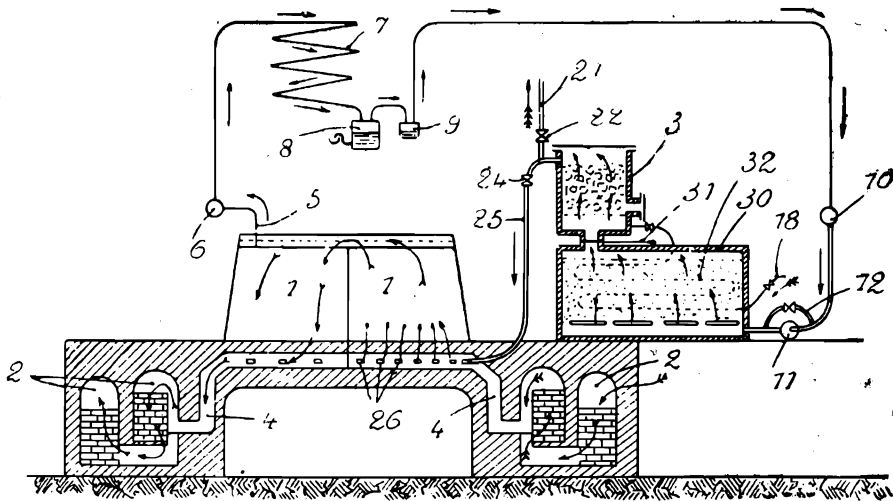


Fig. 3

