

5 listopada 1931 r.

COM B 2/30

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14429.

Kl. 26 d 8.

Société Anonyme Compagnie de Bethune
(Bully les Mines, Francja).

Sposób otrzymywania azotu, tlenku węgla i wodoru z gazu pieców koksowych do syntezy amonjaku i alkoholu metylowego.

Zgłoszono 20 czerwca 1929 r.

Udzielono 7 września 1931 r.

Pierwszeństwo: 27 czerwca 1928 r. (Francja).

Wiadomo, że gaz z pieców koksowych jest obecnie ważnym materiałem wyjściowym w przemyśle syntetycznego amonjaku. Gaz z pieców koksowych zawiera około 50% wodoru. W pewnych procesach bezpośrednio oddziela się wódór od innych gazów, stanowiących mieszaninę zwaną „gazem z pieców koksowych”, skraplając te inne pary zapomocą dostatecznego oziębienia. W innych procesach stosuje się drogę pośrednią, rozkładając parę wodną zapomocą żelaza rozgrzanego do czerwoności, przy czem żelazo zatrzymuje tlen, a gaz z pieców koksowych służy do redukcji otrzymanego tlenku żelaza.

Wiadomo również, że w procesach tych znaczną trudność sprawia otrzymywanie wodoru w stanie dostatecznie czystym, tak żeby nie zatruć katalizatorów, bardzo wrażliwych nawet na ślady węglowodorów nienasyconych, a zwłaszcza acetylenowych, które mogą pochodzić również z pieca koksowego. Dotyczy to również azotu, przeznaczonego do syntezy amonjaku. Azot ten powinien być również bardzo czysty; otrzymuje się go zwykle, spalając w powietrzu część otrzymanego wodoru i skraplając wodę otrzymaną jako produkt tego spalania, albo też skraplając i destylując powietrze atmosferyczne. Otrzymywanie azotu jednym lub drugim sposobem jest

kosztowne, ponieważ w pierwszym przypadku spala się dużo cennego wodoru, w drugim zaś kosztowne jest sprężanie powietrza oraz obsługa potrzebnych aparatów.

W obu wymienionych procesach otrzymywania wodoru z gazu pieców koksowych otrzymuje się mieszaninę zmiennych ilości metanu, etylenu, propylenu, etanu, tlenku węgla, bezwodnika węglowego, azotu i nieco pozostałości wodoru. Niektóre z tych gazów można całkowicie lub częściowo oddzielić w celu otrzymywania innych produktów albo ze względów natury technicznej.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym wykryto, że tę mieszaninę pozostałości gazowych można zapomocą niecałkowitego spalania, prowadzonego w pewnych warunkach, zużytkować do otrzymywania amonjaku i alkoholu metylowego po dodaniu dowolnej ilości wodoru.

Całkowite spalanie tych gazów dałoby oczywiście kwas węglowy, wodę i azot. Wtedy oczywiście łatwoby można usunąć wodę i kwas węglowy sposobami znanymi, poczem pozostałby sam azot. W praktyce jednak takie całkowite spalanie nie da się zastosować, ponieważ wymagałoby często stosowania nadmiaru powietrza, skutkiem czego w otrzymanym azocie znajdowałby się również tlen; z drugiej strony spalanie całkowite wymaga bardzo wysokich temperatur, które sprzyjają tworzeniu się tlenków azotu, szkodliwych dla dalszego stosowania otrzymanych gazów.

Zgodnie z wynalazkiem wykryto, że zapomocą ostrożnego spalania z ilością powietrza bardzo niedostateczną, prowadzonego zresztą w pewnych warunkach, z gazów pozostałościowych, pochodzących od fabrykacji wodoru z gazu pieców koksowych, można otrzymać gaz ubogi, bardzo bogaty w azot, zawierający oprócz wodoru tlenek węgla i nieco CO_2 , którego można się łatwo pozbyć, lecz pozbawiony węglowodorów,

występujących w nim jedynie w postaci śladów, nie dających się oznaczyć ilościowo, których można się również pozbyć.

Istotnie można gazy pozostałościowe porównać z paliwem, przeznaczonym do przetwarzania na inną palną mieszaninę gazową zapomocą spalania niecałkowitego, jak się to robi z węglem lub koksem w czadnicach. Otrzymany ubogi gaz będzie jednak bogatszy w wodór niż ubogi gaz z węgla lub koksu, dzięki obecności znacznej ilości metanu, zawartego w mieszaninie pierwotnej. Pod działaniem ciepła węglowodory te rozkładają się na wodór i węgiel, a doświadczenia wykazały, że chociaż tylko część wodoru jest utleniona, a część pozostaje w stanie wolnym, to cała ilość węgla przetworzona jest na tlenek węgla, którego znowu nieznaczna ilość utleniona jest na dwutlenek.

Gdyby pracować bez specjalnych ostrożności, to stwierdzonoby ślady tlenku azotu, lecz w ilościach nie tak dużych, jak w przypadku spalania całkowitego.

Wykryto, że podczas spalania niecałkowitego można uniknąć tworzenia się tlenków azotu, pracując w pewnych warunkach opisanych poniżej, ale zato w gazach pozostają nie dające się oznaczyć ilościowo ślady węglowodorów nienasyconych, zwłaszcza acetylenowych, również szkodliwych dla katalizy amonjaku, których łatwo się pozbyć przez dysocjację w wysokiej temperaturze w obecności opiłków żelaza, chromu lub niklu albo lepiej stopu tych metali.

Po osiągnięciu właściwych warunków wytwarzania mieszaniny bogatej w azot, otrzymuje się mieszaninę azotu, wodoru i tlenku węgla. Azot i wodór są odpowiednie do syntezy amonjaku, tlenek węgla można usunąć zapomocą znanego procesu, przetwarzając go częściowo na alkohol metylowy, który się skrapla, częściowo zaś na metan, gaz nie wywierający praktycz-

nie wpływu na katalizę amonjaku, w przeciwieństwie do zachowania się w tym przypadku węglowodorów nienasyconych.

Do wykonania niniejszego sposobu służy urządzenie przedstawione na rysunku.

Pozostałości gazowe, otrzymane przy fabrykacji wodoru z gazów pieców koksowych, wdmuchiwane przez sprężarkę 1, miesza się z odpowiednią ilością powietrza, wdmuchiwanego przez sprężarkę 1', i mieszaninę wprowadza się do wieży 2 lub gaźnicy, napełnionej materiałem ogniotrwałym w małych kawałkach, utrzymywanym w temperaturze dostatecznie wysokiej ciepłem samej reakcji. Szybkość dopływu mieszaniny gazowej reguluje się tak, żeby spalanie było bezpłomieniowe przy wlocie do gaźnicy i odbywało się przedewszystkiem w szczelinach materiału ogniotrwałego.

Następnie gorące gazy przechodzą do wieży 3, usuwającej ślady węglowodorów nienasyconych.

Potem gazy chłodzi się zapomocą zraszania wodą w skruberze 4, następnie przechodzą one do skrubera 5, zraszanego roztworem amonjaku. Ostateczne przemycie oczyszczoną wodą w wieży 6 rozpuszcza ostatnie ślady amonjaku porwane przez gaz.

Pompa 7 wprawia w obieg roztwór amonjaku, który przechodzi przez kadz 8, dokąd dopływa świeży roztwór w sposób ciągły, przyczem w dowolnym punkcie obiegu umieszcza się oczyszczalnik stosowanego roztworu.

Spalanie prowadzi się głównie, regulując stosunkowe ilości gazu i powietrza oraz temperaturę wnętrza czadnicy tak, żeby nie wytwarzać tlenków azotu. W tym celu wystarczy, żeby zawartość CO_2 w gazach, uchodzących z wieży spalania, nie przekraczała pewnego maksimum, zmiennego w zależności od składu gazu pierwotnego, lecz zawsze zbliżanego do 4 — 5%

(analiza zrobiona po skropleniu pary wodnej).

Np. stosując gaz początkowy o składzie:

CO_2	0
O_2	2,4
C_nH_n	0,7
CO	7,5
H_2	10,4
CH_4	65
N_2	14
	100,00

reakcję prowadzi się tak, żeby otrzymać przy wylocie z aparatu spalającego gaz o składzie:

CO_2	4,6
O_2	0
C_nH_n	ślady nie dające się określić ilościowo
CO	11,8
H_2	16
CH_4	0
N_2	67,5
	100,00

Mieszanina ta nie zawiera nawet śladów tlenowych związków azotu. Ślady węglowodorów nienasyconych zwłaszcza węglowodorów acetylenowych, znajdujące się w gazie po spalaniu, usuwa się zapomocą rozkładu katalitycznego w wysokiej temperaturze w obecności opiłków żelaza, niklu albo chromu albo korzystnie w obecności stopu tych trzech metali.

Gazy uwalnia się od zawartego w nich CO_2 zapomocą przemywania roztworem amonjakalnym, a następnie czystą wodą, w celu rozpuszczenia porwanego amonjaku. Gazy są wtedy odpowiednie do zmieszania z wodorem, przeznaczonym do syntezy alkoholu metylowego i amonjaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania mieszaniny azotu, wodoru i tlenku węgla z gazu pieców koksowych do syntezy amonjaku i alkoholu metylowego, znamienny tem, że gazy pozostałe po otrzymywaniu wodoru z gazu pieców koksowych łącznie z określoną uprzednio ilością powietrza poddaje się niecałkowitemu spalaniu, przyczem otrzymuje się mieszaninę gazową zdatną do jednoczesnej syntezy amonjaku i alkoholu metylowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dopływ powietrza spalania tak się reguluje, żeby zawartość dwutlenku węgla w mieszaninie gazowej, otrzymanej po spalaniu, wynosiła 4 do 5%.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że gazy pozostałe po otrzymywaniu wodoru, po uprzednim odpowiednim zmieszaniu ich z powietrzem, wdmuchuje się do dolnej części wieży (2), napełnionej

drobnymi kawałkami ogniotrwałego materiału tak, iż następuje spalanie bezpłomienne, poczem gazy spalania wprowadza się do dalszej wieży (3), w celu usunięcia zawartych w nich śladów węglowodorów nienasyconych, a następnie przeprowadza się je przez skruber (4), w celu oziębienia wodą, potem przez dalszy skruber (5) — w celu potraktowania amonjakiem, a wreszcie przez ostatni skruber (6) — w celu dalszego potraktowania czystą wodą.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że amonjak, dopływający bez przerwy do zbiornika (8), wprawia się zapomocą pompy w obieg kołowy, w którym w odpowiednim miejscu włączone jest urządzenie do oczyszczania stosowanego roztworu.

Société Anonyme
Compagnie de Bethune.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

