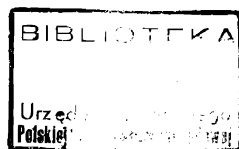
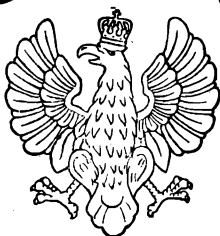


27 maja 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



F25j, 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1470.

17 g, 2/c
Kl. 121

„L'air Liquide“ S-té Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés
Georges Claude,
Paryż (Francja).

**Proces i aparat dla fabrykacji wodoru przez częściowe skraplanie gazu z pieców
koksowych lub gazów analogicznych i ewentualnie gazu wodnego.**

Zgłoszono: 9 grudnia 1921 r.

Udzielono: 27 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 21 stycznia 1921 r. (Francja).

Proces i aparat, stanowiące przedmiot niniejszego wynalazku, polegają na nowem i ulepszonem zastosowaniu procesu, opisanego we francuskim patencie Nr. 475297 z 4 lutego 1914 r., dla wydobycia wodoru z mieszaniny dwóch gazów posiadających lotność bardzo różniącą się, jak np. wodór i tlenek węgla gazu wodnego. Dotyczą one wypadku więcej złożonego, gdy mamy do czynienia z gazem miejskim z pieców koksowych lub gazów analogicznych, przekształconych przez poprzednią obróbkę oczyszczającą, w mieszaninę wodoru, azotu, tlenku węgla i metanu. Sposób polega na zastosowaniu odkrycia, zrobionego przez zgłaszającego, że trzy ostatnie gazy tej mieszaniny, to jest metan, tlenek węgla i azot są w wysokim stopniu rozpuszczalne jedno w drugim, gdy są doprowadzone do

stanu płynnego. Ten fakt, odpowiednio wykorzystany, pozwala przezwyciężyć wielkie trudności, które przedstawia zamrażanie metanu, a nawet tlenku węgla w wypadku, gdy chcemy otrzymać wodór całkiem pozbawiony tego gazu, co jest szczególnie ważne przy syntezie amoniaku.

Niechaj będzie prąd podnoszącej się wspomnianej mieszaniny gazowej, poprzednio ostudzony, prawie aż do punktu przejścia w stan płynny przez cyrkulację w odwrotnym kierunku gazów oddzielonych i poddanych podczas podnoszenia się bądź to w grupie rur, bądź to przez półki kolumny, działaniu temperatury, regularnie zmniejszającej się od temperatury wrzenia czystego metanu prawie do temperatury zamarzania najwięcej opornego z trzech wyżej wspomnianych gazów to jest

azotu. Z faktu wyżej wyrażonego wynika, że w tych warunkach metan, tlenek węgla i azot będą zgęszczane kolejno jeden po drugim na mieszaniny płynne, zawierające coraz mniej metanu, a coraz więcej tlenu węgla, później azotu i tem samem dające się coraz trudniej zamrozić. Takim sposobem każdy z gazów będzie obmyty i oczyszczony przez następny, co przeszkadza mu dotrzeć do okolicy, w której mógłby zamarznąć i unieruchomić w ten sposób aparat.

W ostatecznym rezultacie pozostaje wodór w stanie gazu, zanieczyszczony tylko przez bardzo nieznaczna ilość azotu, która może jeszcze pozostać przy takiej temperaturze.

Ponieważ zachodzi bardzo znaczna różnica pomiędzy skrajnymi punktami wrzenia i zamarzania tych płynów ($-210,5^{\circ}\text{C}$ i $-195,5^{\circ}\text{C}$ dla azotu, -184° i -164°C dla CH_4) otrzymujemy lepsze rezultaty, zbierając i używając oddzielnie w dwóch lub trzech frakcjach płyny, stopniowo formujące się podczas podnoszenia się, zamiast zbierać do jednego odbieralnika całą masę płynu dopływającego.

Potrzeba rozdzielenia grupy rurek skraplających na dwie lub więcej części, oddzielonych jednym lub więcej zbiornikami, wynika dla dwóch rozlicznych przyczyn z tego, że mamy do czynienia z mieszaniną gazów, które w stanie płynnym mają różny stopień lotności, z jednej strony, przy użyciu jednej tylko grupy rurek skraplających azot płynny, przechodząc z okolic wyższych do okolic wrzenia metanu, które są dla niego bardzo wysokie, ulatniałby się energicznie, co przeszkadzałoby dobremu wewnętrznemu funkcjonowaniu, z drugiej strony płyn, zebrany w jednym zbiorniku w tych warunkach (mieszanina rozpuszczalna azotu, tlenku węgla i metanu), posiadałby temperaturę znacznie wyższą od -195°C , którą może osiągnąć jedynie płynny azot, co nie pozwala na otrzymanie w kolumnie zewnątrz potoku stopniowania temperatury, o którym była mowa poprzednio.

Takim sposobem, w rezultacie pozostanie

wodór w stanie gazu, jak o tem było wyżej wspomniane, i ten wodór, znajdujący się pod ciśnieniem, dostarczy przez swoje rozprężenie, wraz z produkcją pracy zewnętrznej, zimno, potrzebne dla wykonania procesu. Wiadomo, że, aby przy tem rozprężaniu się otrzymać możliwie więcej zimna, potrzeba możliwie więcej nagrzać wodór pod ciśnieniem przed jego rozpuszczaniem się i przy tem nagrzewaniu mogą być zastosowane znane sposoby.

Lecz zgodnie z niniejszym wynalazkiem nagrzewanie wodoru pod ciśnieniem może być dokonane przez cyrkulację ostatniego w skraplaczu, zasilanym częścią gazu zimnego pod ciśnieniem, który dopływa do aparatu oddzielającego; podczas tej cyrkulacji wodór wywołuje przez swoje zimno skraplanie częściowe tej części gazu obrabianego, skutkiem czego temperatura wodoru wzrasta. Płyn, otrzymany drogą tego skraplania, odchodzi do aparatu oddzielającego mieszaninę gazową.

Dopiero po takim nagrzewaniu wodór rozpręża się i rozprężony, a więc bardzo zimny dopływa do aparatu oddzielającego, aby tam wywołać przez swoją niską temperaturę oddzielenie ostateczne gazu przerabianego.

Załączony rysunek wyobraża schematycznie, tytułem przykładu, aparat wykonania niniejszego procesu. Na tym rysunku nie są wskazane urządzenia dla zamiany temperatur, w których mieszanina gazowa pod ciśnieniem, przeznaczona do przeróbki jest ochładzana w znanych urządzeniach przez gazy zimne, wychodzące z aparatu oddzielającego. Mieszanina pod ciśnieniem, oczyszczona poprzednio, jak to było wyżej oznaczone, a więc składająca się z wodoru, azotu, tlenku węgla i metanu, dopływa przez rurę *A* i przepływa do właściwego aparatu oddzielającego, przyczem większa część przechodzi przez kurek *B*; aparat ten stanowi kolumna *C*, zawierająca np. dwie grupy rur skraplacza *D*, *D'* położone jedna nad drugą, zaopatrzone w zbiorniki *E*, *E'*.

Gaz, dopływający przez *B*, podnosi się z po-

czątku w rurach grupy *D*, później przechodząc przez drugi zbiornik *E'*, podnosi się w rurach grupy *D'*. Podczas tego wznoszenia się, gaz spotyka, jak będzie wytłomaczone, coraz niższe temperatury, osiągając ostatecznie w górze *D'* temperaturę, bliską temperatury zamarzania azotu, nasyconego wodorem, w tych warunkach skraplanie metanu, tlenu węgla i azotu zachodzi stopniowo, jak to było wyżej wytłomaczone, i płyny dopływają w miarę ich produkcji, aby popłynąć do zbiorników *E* i *E'*. W *E* zbiera się metan w stanie płynnym, zawierającym szczególnie trochę tlenu węgla. Płyn ten odpływa przez rurę *F*, zaopatrzoną w kurek, ku środkowi kolumny *C*, gdzie panuje ciśnienie, bliskie do ciśnienia atmosferycznego.

Spływając kolejno na półki *G*, *G'*, *G''* i t. d. ulatnia się na zasadzie wewnętrznego skraplania się, wyzbywa się z początku tlenu węgla, który zawiera, i wywołuje wokół grupy *D* stopniowanie temperatury, w *H* u spodu kolumny ulatnia się prawie czysty metan i może być zbierany.

W *E'* zbiera się w pierwszym rzędzie mieszanina tlenu węgla i azotu. Płyn ten daleko zimniejszy od poprzedniego przepływa przez rurę *I*, zaopatrzoną w kurek, na wierzchnie półki *J*, *J'*, *J''* i t. d. kolumny *C*, spływając z półki na półkę, wyzbywa się przedewszystkiem azotu, później tlenu węgla, wywołuje wokół grupy *D'* stopniowanie temperatury, na półce *G* łączy się z płynem, dopływającym z *E*.

Tak przepływające płyny mogą być ochładzane pod ciśnieniem przez fakt przejścia przez odpowiednie rury, podnoszące je wewnątrz kolumny *C*.

Gazy, ulatniające się w kolumnie *C*, odpływają przez rury *K*, *K'* i *L* i mogą być zbierane jako mieszanina azotu, tlenu węgla i metanu w jednym z przedziałów urządzenia dla zamiany, gdzie ochładzają się do temperatury otaczającej i gotowe są do użycia.

Metan z rury *K* można odprowadzić do oddzielnego przedziału, aby go zebrać oddzielnie. Ponieważ ważnem jest sprowadzenie strat zimna do minimum, można wykorzystać słabszą cyrkulację płynów i gazów w górnej części aparatu, aby zmniejszyć średnicę części kolumny *C* nad *E'* oraz średnicę lub liczbę rur grupy *D'*.

Wyżej nad górnym przedziałem parowania kolumny *C*, zaopatrzonym w półki *J*, grupa *E'* przedłuża się w drugi przedział *M* tej kolumny, gdzie gaz jest poddany przy normalnem ciśnieniu działaniu temperatury, otrzymanej, jak o tem będzie dalej, nieco niższej od temperatury wrzącego azotu pod ciśnieniem atmosferycznem, aby zakończyć wyeliminowanie resztek azotu z tlenu węgla przez obmywanie, któremu poddajemy go w ten sposób.

W tym celu pozostające gazy, dopływające w górze *D'*, składające się z wodoru praktycznie czystego, mogą być rozprężone możliwie kompletnie bez podgrzewania wewnętrznego, jeśli potrzeba, w rozprężaczu podwójnym przy jednoczesnej produkcji pracy zewnętrznej.

Spadają one takim sposobem do temperatury bardzo niskiej i odpływają do przedziału *M* dla cyrkulacji wokół rur grupy *D'*.

Jednakże, jak o tem było wspomniane wyżej, takie rozprężanie gazu nie jest zupełnie zadowalające, jeżeli nie co do dostatecznej temperatury, to co do ilości wyprodukowanego zimna, jeżeli gazy podlegające rozprężaniu nie są poddane z początku odpowiedniemu podgrzaniu. W tym celu zgodnie z niniejszym wynalazkiem odpływają one z początku przez *P* dla cyrkulacji wokół rur skraplacza *Q*, zasilanych przez *R* częścią gazu, przeznaczonego dla przeróbki. Podczas tego kurek *S* jest zamknięty. Płyn, tworzący się w skraplaczu *Q*, jest wypróżniany razem z wodorem nieskroplonym do zbiornika *E* przez rurkę *T*, zaopatrzoną w kurek. Aby taka cyrkulacja była do stateczną, trzeba odpowiednio regulować ku-

rek *B*, aby część gazu przeznaczonego do przeróbki, poszła drogą *R*, *Q*, *T*, zamiast drogą *B*.

Dla uruchomienia i początkowego napełnienia zamyka się kurki *T'* i *B*, otwiera się *S* i uruchamia się urządzenie dla rozprężania. To urządzenie jest w ten sposób zasilane mieszaniną pod ciśnieniem, przeznaczoną do przeróbki; przez *U* i *P* zasilamy grupy *D* i *D'*, z których ostatnia, pod działaniem gazów rozprężających się, działa, jako skraplacz.

W pewnej chwili skraplanie jest rozpoczęte, płyn, wyprodukowany w górze *D'* przepływa do *E'*, skąd przez *I* jest przelewany do kolumny. Kiedy ostatnia jest pełna, zamykamy *S*, otwieramy *B*, regulujemy *T'* na żadaną wydajność i fabrykacja jest rozpoczęta.

Wodór rozprężony odchodzi przez *V* do urządzenia dla zmiany, a ciśnienie regulujemy do wartości potrzebnej, aby ilość płynu używanego pozostała stałą.

Początkowe napełnianie można również wykonać, zamykając *B* i *T'*, zamykając *S* i odprowadzając do kolumny *C* poprzez kurek *X* płyn, tworzący się w końcu rozprężenia i zbierający się u dołu *M*. Aby powiększyć wydajność zimna rozprężaniem, można przepuszczać nie tylko wodór, lecz azot i tlenek węgla przy wyjściu z kolumny przez skraplacze, zastosowane i zasilane również częścią gazu, przeznaczonego dla przeróbki.

Zauważmy, że warunki, urzeczywistnione niniejszym wynalazkiem, pozwalają w szczególności na doskonałą eliminację tlenu węgla, ponieważ gazy podnoszące się są ostatecznie opłókiwane dostateczną ilością płynnego azotu, nasyconego wodorem, i ponieważ temperatura zamarzania ostatniego jest daleko niższa, aniżeli temperatura CO. Te zalety można wykorzystać w mniej dogodnym wypadku gazu wodnego, który zwykle zawiera bardzo małą ilość azotu, przerabiając gaz wodny w aparacie powyższym po uprzednim dodaniu azotu lub gazu spalinowego. Jeżeliby wówczas ilość wodoru nie wystarczała dla dostarczenia

przez rozprężanie się potrzebnej temperatury lub ilości zimna, wystarczy oprócz tego dodać do gazu przeznaczonego do przeróbki odpowiednią ilość wodoru wyprodukowanego, co się sprowadza do ciągłej cyrkulacji w cyklu tej samej ilości wodoru.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób fabrykacji wodoru przez częściowe skraplanie gazu z pieców koksowych lub gazów analogicznych, oczyszczonych poprzednio, tem znamienny, że gaz, przeznaczony do przeróbki, zimny i pod ciśnieniem, poddaje się działaniu temperatury stopniowo obniżającej się od temperatury wrzącego metanu przy ciśnieniu atmosferycznym do temperatury sąsiadującej z temperaturą zamarzania azotu w takich warunkach, iż płyn wytwarzany podczas tej operacji, odpływa w kierunku odwrotnym do kierunku przypływających gazów i wskutek czego napotyka temperatury coraz wyższe aż do końca swej drogi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny zbieraniem płynu wyżej wytworzonego oddzielnie w dwie lub więcej części kolejno, tak że parowanie tych kolejnych płynów, posiadających rozmaite temperatury wrzenia, wytwarza stopniowanie temperatury potrzebnej dla wykonania procesu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że wodór w stanie gazowym pod ciśnieniem i zimny, pozostający po operacji jest podgrzewany pod ciśnieniem w skraplaczu, gdzie ochładza część gazu sprężonego, przeznaczonego do przeróbki, wodór ten rozpręża się przy jednoczesnym wytwarzaniu pracy zewnętrznej, co dostarcza potrzebną niską temperaturę; napełnienie początkowe płynem aparatu wykonywa się, wykorzystując zimno gazu rozprężonego, aby skropić część gazu sprężonego, przeznaczonego do przeróbki, w aparacie dla oddzielania lub w jednym z urządzeń dla zmiany temperatur lub też zimno płynu wytworzonego przez rozprężanie się w końcu tegoż.

4. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—
3 do gazu wodnego, znamienne dodaniem do
ostatniego odpowiedniej ilości azotu lub gazu
spalinowego.

5. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—

3 do gazu wodnego, znamienne powiększeniem
ilości wodoru, potrzebnego do rozprężania,
przez dodanie odpowiedniej ilości wytworzo-
nego wodoru.

**„L'air Liquide“ S-té Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude.**

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

