

2744 - 3015.01 - 23



REGNO D'ITALIA  
MINISTERO DELLE CORPORAZIONI

UFFICIO DELLA PROPRIETA INTELLETTUALE

BREVETTO INDUSTRIALE N. 373541

Domandato il 28 aprile 1939 — Rilasciato il 28 luglio 1939

FRITZ HANSGIRG

DAIKEN (Mancinello)

PROCEDIMENTO DI PRODUZIONE DI UNA MISCELA  
DI GAS DI SINTESI

(Priorità della domanda n. 6470 presentata nel Giappone il 13 maggio 1938)

(Classe XVII)

L'invenzione si riferisce ad un procedimento per la produzione di una miscela di gas a scopi di sintesi.

La presente invenzione consiste principalmente in un metodo di impiego di una miscela ossigeno-gas quale gas di soffiante in procedimenti metallurgici o in altri procedimenti, nei quali l'ossigeno viene mescolato con gli altri gas industriali poveri in azoto, ad esempio gas di cokeria e gas naturale per produrre una miscela di gas consistente principalmente di idrogeno e monossido di carbonio oppure di idrogeno ed azoto in un appropriato rapporto per scopi di sintesi.

E' stato proposto un mezzo speciale per adeguare l'alto forno a tale scopo.

Il procedimento di gas sintetico nell'industria chimica diventa giorno per giorno più importante, dato che immense quantità di prodotti chimici pesanti vengono fabbricati per mezzo di tale procedimento. Ad esempio nell'industria dei fertilizzanti si adopera una grande quantità di miscela idrogeno-azoto. Questo vale anche per l'industria della produzione sintetica di metanolo,

gasolina, olii leggeri e pesanti e di idrogenazione del carbone, nei quali esse usano una grande quantità di miscela idrogeno-monossido di carbonio. Il metodo classico per la produzione su larga scala di tali miscele consiste nel produrre gas d'acqua da coke o carbone trasformando successivamente la componente di monossido di carbonio in  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2$  adoperando vapore acqueo da ossidante per il tramite di catalizzatori.

Dopo l'eliminazione del  $\text{CO}_2$  si produce una miscela che contiene i componenti necessari, cioè  $\text{H}_2$  e CO nel necessario rapporto per il procedimento in questione. Per la sintesi dell'ammoniaca il monossido di carbonio viene totalmente convertito ed eliminato, aggiungendovi poi la necessaria quantità di azoto oppure convertendo la miscela gas e gas d'acqua di generatore in un rapporto, tale che dopo l'eliminazione del  $\text{CO}_2$  si ottiene il giusto rapporto di  $\text{H}_2$  ad  $\text{N}_2$  per la sintesi dell'ammoniaca. In tutti questi procedimenti si adoperano carbone o coke particolarmente per produrre la necessaria miscela di gas, i quali rappresentano la spesa principale nella preparazione di tali gas.

Secondo la presente invenzione si adoperano in combinazione con i gas di forno di forni metallurgici dei procedimenti di riduzione—procedimenti analoghi—si—gas—industriali che rappresentano i prodotti secondari dei procedimenti metallurgici e procedimenti analoghi ed anche i gas di scarto provenienti dalla sintesi di oli e dalla idrogenazione di carbone, che sono ricchi in metano ed anche i gas naturali.

Tutti i procedimenti di riduzione nella metallurgia si basano, quando non si applica la corrente elettrica, sul fatto che i minerali da ridursi vengono mescolati con materiale carbonaceo insufflando aria in tali miscele in modo da ossidare parzialmente il materiale carbonaceo raggiungendo la temperatura di riduzione per mezzo del calore generato ed adoperando parzialmente il materiale carbonaceo da agente di riduzione. L'esempio tipico è costituito dall'alto forno per il ferro, oppure dal forno di fusione del rame o del piombo. Siccome la temperatura di riduzione in tutti questi procedimenti è assai elevata l'ossidazione del carbonio introdotto procede nella maggioranza dei casi solo fino alla produzione di monossido di carbonio, giacché il biossido di carbonio non può coesistere secondo le condizioni di equilibrio alla temperatura di riduzione in presenza di carboni. Per tale ragione tutti questi procedimenti produrrebbero un gas ricco in monossido di carbonio. Ma adoperando l'aria quale sorgente di ossidazione, il monossido di carbonio prodotto è grandemente diluito con azoto, e persino se il gas viene poi adoperato per la sintesi dell'ammoniaca, la concentrazione dell'azoto è tanto elevata che per l'inerzia chimica dello stesso l'eliminazione sua è complicata e costosa.

Per tale ragione si è proposto di adoperare al posto dell'aria, dell'ossigeno oppure una miscela ricca di ossigeno da gas di soffiante nei procedimenti metallurgici. Però l'applicazione di ossigeno di concentrazione elevata cambia considerevolmente le ben stabilite condizioni nel procedimento già completamente sviluppato, per modo che senza grande variazione nell'impianto non si può adoperare ossigeno in elevate concentrazioni nei gas di soffiante. E' stato inoltre proposto di adoperare una miscela ossigeno-vapore, ad esempio per l'alto forno. Però questo metodo provoca la produzione di gas d'acqua con il conseguente aumento di consumo del carbone o del coke. Se si adoperava ossigeno da gas di soffiante in un procedimento metallurgico, si sviluppa principal-

mente monossido di carbonio. Se per scopi di sintesi l'idrogeno è necessario nella miscela di gas, esso può essere prodotto solo per mezzo della supplementare conversione parziale del monossido di carbonio con vapore, ciò che provoca di nuovo una perdita del materiale carbonaceo, anche una parte del CO convertita deve di nuovo essere eliminata sotto forma di biossido di carbonio.

Tuttavia per produrre idrogeno non è necessario di disporre di gas d'acqua quale sorgente. Esistono nell'industria larghe quantità di gas di scarto, come il gas dei forni, da coke, oppure i gas naturali ed altri gas di scarto provenienti dalla idrogenazione del carbone e dalla sintesi degli oli. Questi gas contengono tutti una considerevole quantità di metano, e cioè tra il 20% ed il 95 per cento.

Questo tipo di industria ha quindi sviluppato molti procedimenti per la conversione del metano in idrogeno e monossido di carbonio mediante piro-ossidazione oppure ossidazione con vapore sopra catalizzatori, oppure facendo passare questi gas contenenti metano sopra generatori di gas d'acqua all'atto della mescolazione con vapore. Tutti questi procedimenti hanno l'inconveniente di richiedere un equipaggiamento speciale, che consuma di nuovo carbone o coke oppure piro-scinde il metano.

Si è anche proposto di separare i costituenti del gas di forno di coke per liquefazione e distillazione frazionata allo scopo di produrre miscele di idrogeno e monossido di carbonio da metano.

Per vincere tutte le suddette difficoltà e produrre la miscela di gas appropriata per gli scopi di sintesi, si effettua secondo la presente invenzione la decomposizione del metano in combinazione con un tale procedimento metallurgico che il gas di scario contenente il metano viene introdotto in miscela con ossigeno quale gas di soffiante in un procedimento metallurgico di riduzione.

Le reazioni in questione si svolgono come segue, se questa miscela di gas viene introdotta, ad esempio, nella zona centrale di un alto forno, dalla temperatura di almeno 1500-1600°C.

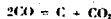
Il metano si scompone in C e 2H<sub>2</sub>. Il carbonio elementare viene ossidato per mezzo dell'ossigeno e produce parzialmente la necessaria energia calorica per mantenere la temperatura di riduzione. Il materiale carbonaceo mescolato al minerale, necessario per la riduzione e per mantenere la reazione reagirà direttamente o indirettamente. L'idrogeno presente non può essere ossida-

to a vapori, perché in presenza di carbonio il vapore deve reagire direttamente, formando CO ed H<sub>2</sub>. Quindi alle condizioni di equilibrio possono coesistere nella zona centrale solo C elementare, monossido di carbonio ed idrogeno.

Nell'alto forno di tipo ordinario la riduzione dei minerali avviene di già nella zona di temperatura di 600°C. nel tino mediante una pura reazione di gas. In questa zona, secondo l'equilibrio di Boudouard la riduzione dei minerali produce biossido di carbonio, per modo che nella zona di riduzione preliminare viene anche prodotto biossido di carbonio.

Quando ad esempio una miscela contenente gas di forno di coke ed ossigeno nel rapporto di 1:1 viene introdotta il bilancio termico rimane generalmente invariato, perché il rapporto volumetrico del gas neutro al gas di reazione, per quanto concerne la ossidazione, rimane invariato, l'unica differenza in confronto con l'insufflazione di aria essendo che l'azoto è sostituito da un altro gas neutro. Comunque, solo la parte corrispondente al tenore di metano del gas di forno da coke richiede qualche calore per la scomposizione del metano.

A compensare questa perdita di calore, è necessario di adoperare ossigeno di elevata concentrazione, il quale riduce la quantità del volume di gas che passa attraverso il tino del forno e conseguentemente riduce il calore sensibile. Se ossigeno di elevata concentrazione maggiore di quella corrispondente alla proporzione nell'aria viene adoperato, si può migliorare il bilancio termico di tanto che la necessaria energia per la scomposizione del metano può facilmente essere compensata. Alla maggiore temperatura nella zona centrale, che viene generata per mezzo di ossigeno di concentrazione elevata, non è più necessario di preriscaldare il gas di soffiante alla misura necessaria per il caso dell'aria. Allo scopo del ricupero del gas povero in biossido di carbonio, una parte del gas viene scaricata dal tino dell'alto forno da una zona di temperatura tale nella quale l'equilibrio secondo l'equazione



è praticamente sul lato del CO (vale a dire approssimativamente 1000°C.) Una parte del gas viene usualmente scaricata dalla sommità del forno. Se l'intera quantità di gas prodotta mediante questa combinazione viene richiesta per scopi di sintesi, il gas scarica-

to dalla sommità del tino può essere riammesso in ciclo nella zona centrale. In un tal caso il biossido di carbonio contenuto in questa parte del gas reagisce con il carbonio presente nella zona centrale e forma CO. Con un funzionamento del genere la riduzione del minerale è completamente diretta, ciò che significa che l'intero carbonio introdotto nel forno per scopi di riduzione viene ossidato a CO. Questo significa inoltre un' aumentata quantità di C per la riduzione, che è controbilanciata dal volume di gas ridotto, e della maggiore economia di calore quando si adopera ossigeno di maggiore concentrazione. In questo caso tutti i gas generati per mezzo del forno possono essere usati per scopi di sintesi. Ma nell'ordinario funzionamento, con una fornace a soffiante una parte del gas viene usata per scopi di riscaldamento, e generalmente è economico e vantaggioso di adoperare per scopi di riscaldamento solo una parte del gas così scaricato alla temperatura maggiore per scopi di sintesi e l'altra parte scaricata dalla cima del tino che contiene una considerevole quantità di CO<sub>2</sub>.

Per mezzo della combinazione si stabilisce è possibile nella maggioranza dei casi di regolare il rapporto dell'idrogeno al monossido di carbonio entro larghi limiti.

I fattori variabili di questa regolazione sono il rapporto dell'ossigeno al gas di forno da coke introdotto nella zona centrale, il rapporto della quantità di gas scaricata ad elevata temperatura e dalla sommità del tino, e finalmente la quantità del gas di sommità riammessa in ciclo nella zona centrale del forno. Il seguente esempio pratico illustra queste condizioni:

Nel funzionamento medio di un alto forno da ferro per tonnellata di ferro si insufflano 3000 me. di aria e si scaricano dalla sommità 4000 me. di gas di forno. L'analisi di questi gas di forno è:

	Vol. %
CO <sub>2</sub>	8-10
CO	30-28
O <sub>2</sub>	0-3
H <sub>2</sub>	1-2
N <sub>2</sub>	61-57

Il rapporto del CO<sub>2</sub> al CO mostra il rapporto della riduzione indiretta alla riduzione diretta che si svolge nel tino ad una temperatura tra 1000°C. e fino a 300 gradi Celsius.

Se si inculcano 1000 me. di aria per tonnellata di ghisa nel forno, si introducono nel forno 2375 me. di azoto e 625 me. di ossigeno.

Secondo questo procedimento 2375 me. di azoto possono essere sostituiti mediante gas di forno da coke dalla seguente composizione media:

	Vol. %
CO <sub>2</sub>	3
CO	10
O <sub>2</sub>	1
H <sub>2</sub>	50
CH <sub>4</sub>	28
CnH <sub>2n</sub>	2
N <sub>2</sub>	6

Se si infulsa simultaneamente un tale gas con 625 me. di ossigeno il CH<sub>4</sub> si scompone e produce un volume di CO e due volumi di H<sub>2</sub>.

Però per la formazione del CO si consuma una grande parte dell'ossigeno, per modo che non restina sufficiente ossigeno per bruciare il coke presente nella carica. Questo risulta in una bassa temperatura nella zona centrale. Per ovviare a questo inconveniente il seguente esempio è calcolato per l'impiego di 1700 me. di gas di forno da coke assieme con 778 me. di ossigeno per tonnellata di ghisa prodotta. Questa condizione produce la condizione di temperatura eguale al funzionamento normale con la soffiante.

Se tutt'e due i gas vengono introdotti nel rapporto suddetto ed in gas viene scaricato ad una temperatura tra 700 e 1000°C., 4000 me. lasciano il forno con la composizione seguente:

	Vol. %
CO <sub>2</sub>	2,7
CO	53,3
H <sub>2</sub>	41,7
N <sub>2</sub>	2,3

Se il gas viene normalmente scaricato dalla sommità del forno, una parte del CO viene trasformata in CO<sub>2</sub>. Secondo l'esperienza nel tipo di alto forno elettrico da ferro, il rapporto del CO<sub>2</sub> al CO diventa di 0,5 conformemente alla elevata concentrazione di un gas di riduzione nel tino. A questa condi-

zione 1050 me. di gas lasciano il forno con la seguente composizione:

	Vol. %
CO <sub>2</sub>	16,7
CO	33,4
H <sub>2</sub>	47,4
N <sub>2</sub>	2,5

Nel primo caso il rapporto del CO al H<sub>2</sub> è di 0,78, mentre nel secondo caso essa è di 1,4.

Nel normale funzionamento con l'alto forno a soffiante è necessaria circa una tonnellata di coke per tonnellata di ghisa prodotta. Nell'esempio secondo la presente invenzione mediante la combustione del carbonio proveniente dal metano del gas di forno da coke il rapporto di coke per tonnellata di ghisa viene ridotto a 720 kg. Questo esempio è calcolato per mantenere la condizione normale nell'alto forno usando per la soffiante ossigeno-gas di forno da coke eccettuato il fatto che la proporzione di coke è fortemente ridotta. Per aumentare il rapporto del CO al H<sub>2</sub> ad oltre 1,4 si può infulsare un poco di vapore. In tale condizione difatti le proporzioni del coke e del gas di forno da coke e dell'ossigeno per tonnellata di ghisa prodotta debbono essere aumentate.

Per mezzo di questo nuovo procedimento è quindi possibile di produrre con grande economia e senza considerevoli variazioni nell'equipaggiamento miscela di idrogeno-monossido di carbonio di differenti rapporto per scopi di sintesi.

## RIVENDICAZIONI

1° Procedimento per produrre una miscela di gas per scopi di sintesi, caratterizzato dal fatto, che nei procedimenti metallurgici e simili si adopera da gas di soffiante una miscela di ossigeno e di gas industriali poveri in azoto.

2° Procedimento secondo la rivendicazione 1°, che consiste nell'impiegare nell'alto forno a soffiante per ferro una miscela di ossigeno e gas di forno da coke per la soffiante, al posto dell'aria.

3° Procedimento secondo la rivendicazione precedenti, che consiste nell'introdurre una miscela di ossigeno e gas di forno da coke e nello scariare parzialmente il gas di forno dalla parte inferiore del tino di forno.

ad una temperatura da 700 a 1000°C. per il ricupero del gas povero in biossido di carbonio dal fimo dell'alto forno a soffiante.

1. Procedimento secondo le rivendica-

zioni precedenti, che consiste nell'introdurre una miscela di ossigeno e gas di forno da coke come pure vapore per aumentare il contenuto in idrogeno del gas.