



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77668 (13) C2

(51) МПК (2006)

C01C 1/04 (2006.01)

C01B 3/02 (2006.01)

C01B 3/10 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

C07C 1/00

C07C 29/151 (2006.01)

C10B 49/00

C10B 57/00

C10L 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОТОКУ ВОДНЕВМІСНОГО ГАЗУ (ВАРІАНТИ) ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АМІАКУ

1

2

(21) 2003098275

(22) 05.03.2002

(24) 15.01.2007

(86) PCT/US02/06549, 05.03.2002

(31) 09/800,421

(32) 06.03.2001

(33) US

(31) 09/800,423

(32) 06.03.2001

(33) US

(31) 09/800,434

(32) 06.03.2001

(33) US

(31) 09/800,769

(32) 06.03.2001

(33) US

(31) 10/085,436

(32) 28.02.2002

(33) US

(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.

(72) Девіс Бойд Р., СА, Кіндіг Дж. Келлі, US, Одл Роберт Р., US, Уейенд Томас Е., US

(73) АПКЕМІКС КОРПОРЕЙШН, US

(56) US 4126668, 21.09.1978

US 4310503, 12.01.1982

(57) 1. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

а) вироблення водяної пари;

б) введення у контакт у реакторі згаданої водяної пари із сумішшю розплавлених металів, що містить щонайменше приблизно 20 % (мас.) заліза, розчиненого у першому металі-розчиннику, так що принаймні частина згаданого заліза окиснюють до оксиду заліза та принаймні частину згаданої водяної пари відновлюють з утворенням водневмісного газу зі згаданого реактора.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий хімічно активний метал.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий перший метал-розчинник, вибраний із групи, яку складають олово, мідь та нікель.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданим першим металом-розчинником є олово.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий метал-розчинник.

6. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що у згаданій суміші розплавлених металів дисперговані тверді частинки, що містять залізо.

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 895° С до приблизно 1134° С.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру, нижчу за приблизно 1538° С.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру, не більшу за приблизно 1400° С.

10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 1134° С до приблизно 1300° С.

11. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 1200° С до приблизно 1300° С.

(13) C2

(11) 77668

(19) UA

12. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий потік водневмісного газу містить щонайменше приблизно 30% (об'єм.) газоподібного водню.

13. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію видалення води зі згаданого потоку водневмісного газу.

14. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадана стадія введення у контакт із водяною парою включає вдування водяної пари у згадану суміш розплавлених металів за допомогою верхньої зануреної фурми.

15. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію введення у контакт згаданого оксиду заліза з відновником для відновлення згаданого оксиду заліза до заліза.

16. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу для прискорення утворення шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів.

17. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу, вибраного із групи, яку складають  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та їхні суміші, для прискорення утворення шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів.

18. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

а) вироблення водяної пари;

б) введення у контакт у реакторі згаданої водяної пари із сумішшю розплавлених металів, що містить перший хімічно активний метал, розчинений у першому металі-розчиннику, і має температуру щонайменше приблизно  $1100^\circ\text{C}$ , так що принаймні частину згаданого першого хімічно активного металу окиснюють до першого оксиду металу та принаймні частину згаданої водяної пари відновлюють з утворенням водню; та

с) відведення потоку водневмісного газу зі згаданого реактора.

19. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів має температуру щонайменше приблизно  $1134^\circ\text{C}$ .

20. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру, нижчу за температуру плавлення згаданого першого хімічно активного металу.

21. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів має температуру, не більшу за приблизно  $1400^\circ\text{C}$ .

22. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно  $1200^\circ\text{C}$  до приблизно  $1300^\circ\text{C}$ .

23. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів містить щонайменше приблизно 3% (мас.) згаданого першого хімічно активного металу.

24. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів містить щонайменше приблизно 10% (мас.) згаданого першого хімічно активного металу.

25. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів містить щонай-

менше приблизно 20% (мас.) згаданого першого хімічно активного металу.

26. Спосіб за п. 18, де згаданий перший хімічно активний метал вибирають із групи, що включає залізо, олово, вольфрам, германій, молібден, індій, цинк, кобальт та сурму.

27. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згаданим першим хімічно активним металом є залізо.

28. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий хімічно активний метал.

29. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згаданий перший метал-розчинник вибраний із групи, яку складають олово, мідь та нікель.

30. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згаданим металом-розчинником є олово.

31. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий метал-розчинник.

32. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згаданий потік водневмісного газу містить щонайменше приблизно 30% (об'єм.) газоподібного водню.

33. Спосіб за п. 18, який додатково включає стадію видалення води зі згаданого потоку водневмісного газу.

34. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що згадана стадія введення у контакт із водяною парою включає вдування водяної пари у згадану суміш розплавлених металів за допомогою верхньої зануреної фурми.

35. Спосіб за п. 18, який додатково включає стадію відновлення згаданого першого оксиду металу до згаданого хімічно активного металу.

36. Спосіб за п. 18, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу для прискорення утворення шару шлаку.

37. Спосіб за п. 18, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу, вибраного із групи, яку складають  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та їхні суміші, для прискорення утворення шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів.

38. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

а) вироблення водяної пари;

б) введення у контакт у реакторі згаданої водяної пари із сумішшю розплавлених металів, що містить перший хімічно активний метал, розчинений у першому металі-розчиннику, причому частинки, що містять хімічно активний метал, дисперговані у цій суміші, так що принаймні частину першого хімічно активного металу, розчиненого у згаданому металі-розчиннику, окислюють до першого оксиду металу та принаймні частину згаданої водяної пари відновлюють з утворенням водню; та

с) відведення потоку водневмісного газу зі згаданого реактора; причому згадані частинки, що містять хімічно активний метал, принаймні частково розчиняють у згаданій суміші розплавлених металів під час окислювання згаданого першого хімічно активного металу.

39. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданий перший хімічно активний метал вибраний із

групи, яку складають залізо, олово, вольфрам, германій, молібден, індій, цинк, кобальт та сурма.

40. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданим першим хімічно активним металом є залізо.

41. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий хімічно активний метал.

42. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданий перший метал-розчинник вибраний із групи, яку складають олово, мідь та нікель.

43. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданим першим металом-розчинником є олово.

44. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів додатково містить другий метал-розчинник.

45. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданим першим хімічно активним металом є залізо, а згаданим першим металом-розчинником є олово.

46. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів насичена згаданим першим хімічно активним металом.

47. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадані частинки, що містять хімічно активний метал, є металевими частинками.

48. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 895°C до приблизно 1134°C.

49. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згаданий потік водневмісного газу містить щонайменше приблизно 30% (об'єм.) газоподібного водню.

50. Спосіб за п. 38, який відрізняється тим, що згадана стадія введення у контакт із водяною парою включає вдування водяної пари у згадану суміш розплавлених металів за допомогою верхньої зануреної фурми.

51. Спосіб за п. 38, який додатково включає стадію введення у контакт згаданого першого оксиду металу з відновником для відновлення згаданого першого оксиду металу до згаданого першого хімічно активного металу.

52. Спосіб за п. 38, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу для прискорення утворення шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів.

53. Спосіб за п. 38, який додатково включає стадію додання у згадану суміш розплавлених металів флюсу, вибраного із групи, яку складають  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та їхні суміші, для прискорення утворення шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів.

54. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

а) вироблення водяної пари;

б) введення у контакт у реакторі згаданої водяної пари із сумішшю розплавлених металів, що містить розплавлене залізо, розчинене у розплавленому олові, так що згадана водяна пара реагує зі згаданим розплавленим залізом з утворенням водню та оксиду заліза; та

с) відведення потоку водневмісного газу зі згаданого реактора.

55. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру приблизно 1134°C.

56. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру, не більшу за приблизно 1400°C.

57. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 1200°C до приблизно 1300°C.

58. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів містить щонайменше приблизно 3% (мас.) згаданого розплавленого заліза, розчиненого у згаданому розплавленому олові.

59. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів містить щонайменше приблизно 10% (мас.) розплавленого заліза, розчиненого у згаданому розплавленому олові.

60. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згадана стадія введення у контакт включає вдування водяної пари у згадану суміш розплавлених металів за допомогою верхньої зануреної фурми.

61. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що у згаданій суміші розплавлених металів дисперговані частинки, що містять залізо, і тим, що залізо зі згаданих частинок, що містять залізо, розчиняють у згаданій суміші розплавлених металів під час реагування згаданої водяної пари зі згаданим розплавленим залізом.

62. Спосіб за п. 61, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 895°C до приблизно 1134°C.

63. Спосіб за п. 54, який відрізняється тим, що згаданий потік водневмісного газу містить щонайменше приблизно 30% (об'єм.) газоподібного водню.

64. Спосіб за п. 54, який додатково включає стадію видалення води зі згаданого потоку водневмісного газу.

65. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

а) введення у контакт у реакторі водяної пари із сумішшю розплавлених металів, що містить перший розплавлений хімічно активний метал, розчинений у першому розплавленому металі-розчиннику, для окислення принаймні частини згаданого першого хімічно активного металу до першого оксиду металу та утворення потоку водневмісного газу;

б) відведення згаданого потоку водневмісного газу;

с) відновлення згаданого першого оксиду металу у згаданому реакторі до згаданого першого хімічно активного металу шляхом вдування у згаданий реактор порошкоподібного вуглецю та кисневмісного газу.

66. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згадана стадія відновлення включає вдування у згаданий реактор вугілля та кисневмісного газу.

67. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згадана стадія відновлення включає вдування у зга-

даний реактор вугілля та кисневмісного газу через верхню занурену фурму.

68. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згаданим першим хімічно активним металом є залізо.

69. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згаданим першим металом-розчинником є олово.

70. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згаданим першим хімічно активним металом є залізо, а згаданим металом - розчинником є олово.

71. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру щонайменше приблизно 1134°C.

72. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів протягом згаданої стадії введення у контакт із водяною парою має температуру від приблизно 1200°C до приблизно 1300°C.

73. Спосіб за п. 65, який відрізняється тим, що згадана стадія введення у контакт із водяною парою включає вдування водяної пари у згадану суміш розплавлених металів за допомогою верхньої зануреної фурми.

74. Спосіб за п. 65, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу для прискорення утворення шару шлаку.

75. Спосіб за п. 65, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу, вибраного із групи, яку складають  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ , для прискорення утворення шару шлаку.

76. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

a) вироблення водяної пари;

b) вдування згаданої водяної пари в уміщену в реактор суміш розплавлених металів, що містить розплавлене залізо, розчинене у розплавленому олові, за умов, що забезпечують одержання потоку водневмісного газу та шару шлаку, що містить оксид заліза, на поверхні згаданої суміші розплавлених металів;

c) відведення згаданого потоку водневмісного газу зі згаданого реактора;

d) припинення згаданого вдування водяної пари; та

e) вдування у згаданий реактор джерела порошкоподібного вуглецю та кисневмісного газу для відновлення згаданого оксиду заліза до металічного заліза.

77. Спосіб за п. 76, який відрізняється тим, що згадана суміш розплавлених металів має температуру щонайменше приблизно 1134°C.

78. Спосіб за п. 76, який відрізняється тим, що згадана стадія вдування водяної пари включає вдування водяної пари за допомогою верхньої зануреної фурми.

79. Спосіб за п. 76, який відрізняється тим, що згадана стадія вдування джерела вуглецю включає вдування у згаданий реактор вугілля.

80. Спосіб за п. 76, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу для прискорення утворення згаданого шару шлаку.

81. Спосіб за п. 76, який додатково включає стадію додання до згаданої суміші розплавлених металів флюсу, вибраного із групи, яку складають  $\text{SiO}_2$ ,

$\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{K}_2\text{O}$ , для прискорення утворення згаданого шару шлаку.

82. Спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії:

a) вироблення водяної пари;

b) вдування згаданої водяної пари в уміщену в реактор суміш розплавлених металів, що містить перший розплавлений метал, розчинений у другому розплавленому металі, так що згадана водяна пара реагує зі згаданим першим розплавленим металом з утворенням водню та першого оксиду металу, густина якого є на щонайменше приблизно 10 % меншою за густину згаданої суміші розплавлених металів, завдяки чому згаданий перший оксид металу підіймають у згаданій суміші розплавлених металів до шару шлаку, що вкриває поверхню згаданої суміші розплавлених металів; та

c) відведення згаданого потоку водневмісного газу зі згаданого реактора.

83. Спосіб за п. 82, який відрізняється тим, що згаданим першим розплавленим металом є залізо.

84. Спосіб за п. 82, який відрізняється тим, що згаданим другим розплавленим металом є олово.

85. Спосіб за п. 82, який додатково включає стадії:

a) завершення згаданого вдування водяної пари; та

b) відновлення згаданого першого оксиду металу, що міститься у згаданому шарі шлаку, до згаданого першого розплавленого металу, який знову розчиняють у згаданій суміші розплавлених металів.

86. Спосіб обробки вугілля, який включає стадії:

a) одержання потоку водневмісного газу за допомогою способу, що включає стадії:

i) вироблення водяної пари;

ii) вдування згаданої водяної пари в уміщену в перший реактор суміш розплавлених металів, що містить розплавлене залізо, розчинене у розплавленому олові, за умов, що забезпечують окислення частини згаданого розплавленого заліза до оксиду заліза з утворенням потоку водневмісного газу та

iii) відведення згаданого потоку водневмісного газу зі згаданого першого реактора;

b) введення у контакт згаданого потоку водневмісного газу із порошкоподібним вугіллям у другому реакторі при температурі щонайменше приблизно 700°C; та

c) відведення потоку метанвмісного газу зі згаданого другого реактора.

87. Спосіб за п. 86, який додатково включає стадію видалення коксу зі згаданого другого реактора.

88. Спосіб за п. 86, який додатково включає стадію видалення коксу зі згаданого другого реактора та вдування згаданого коксу у згаданий перший реактор для відновлення згаданого оксиду заліза до заліза.

89. Спосіб одержання аміаку, що включає стадії:

a) одержання потоку водневмісного газу за допомогою способу, що включає стадії:

i) вироблення водяної пари;

ii) вдування згаданої водяної пари в уміщену в перший реактор суміш розплавлених металів, що містить розплавлене залізо, розчинене у розплавленому олові, за умов, що забезпечують окислювання частини згаданого розплавленого заліза до

оксиду заліза з утворенням потоку водневмісного газу; та  
 iii) відведення згаданого потоку водневмісного газу зі згаданого першого реактора; та

b) введення у контакт згаданого потоку водневмісного газу із потоком азотвмісного газу для утворення аміаку.

Цей винахід спрямовано на спосіб одержання газоподібного водню. Зокрема, цей винахід спрямовано на спосіб одержання газоподібного водню шляхом відновлення водяної пари, в якому водяну пару вводять у контакт із розплавленим металом з утворенням оксиду металу та потоку водневмісного газу. Після цього оксид металу може відновлюватись до металу для подальшого одержання газоподібного водню. Газоподібний водень може використовуватись для вироблення енергії та у різноманітних хімічних процесах, наприклад, для обробки вугілля та одержання аміаку.

Водень ( $H_2$ ) є цінним споживаним матеріалом та продуктом спеціального хімічного призначення, що є вирішальним для цілого ряду промислових процесів, у тому числі одержання аміаку та переробки нафти. На додаток до цього, водень може безпосередньо перетворюватись на електричну енергію у паливних елементах із коефіцієнтом корисної дії, що наближається до 80%. Вода є єдиним побічним продуктом перетворення водню у паливних елементах при повній відсутності викидів токсичних речовин. Завдяки цьому водень повсюдно розглядається як паливо майбутнього.

Відомо, що газоподібний водень можна одержувати із сировини багатьох різних видів, наприклад, природного газу, біомаси або води за допомогою різних способів, у тому числі шляхом конверсії, газифікації або електролізу. Найпоширенішими способами є конверсія метану з водяною парою (SMR), газифікація вугілля, відновлення водяної пари, газифікація та піроліз біомаси і електроліз.

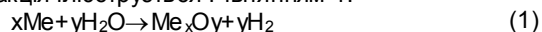
Гадають, що конверсія метану з водяною парою є найбільш економічним та комерційно життєздатним способом одержання газоподібного водню, доступним на цей час. У способі конверсії метану з водяною парою (SMR), метан ( $CH_4$ ) реагує з водяною парою ( $H_2O$ ) з утворенням потоку газу, що містить водень та монооксид вуглецю (CO). Сировиною є, як правило, природний газ, і ціна природного газу становить значну частину загальної собівартості продукції.

Зі способом конверсії метану з водяною парою пов'язуються щонайменше дві головні труднощі. Однією з них є залежність собівартості водню від ціни природного газу. Ціна природного газу є вельми непостійною унаслідок коливань співвідношення попиту/пропозиції, які, як гадають, залишаться й у майбутньому. По-друге, водень, вироблений за допомогою способу конверсії метану з водяною парою, є змішаним зі значною кількістю оксидів вуглецю, які можуть бути лише частково видалені шляхом вологого очищення газу або адсорбції при різниці тисків, обидва з яких є дорогими. Оксиди вуглецю, що залишаються у водні, який одержують за допомогою способу конверсії

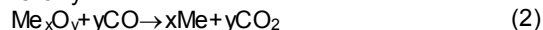
метану з водяною парою, є вкрай шкідливими для каталізаторів, що використовуються у паливних елементах та у способі одержання аміаку ( $NH_3$ ) із водню.

Одержання водню шляхом газифікації вугілля є ще однією промислово визнаною технологією, однак цей спосіб є економічно конкурентоспроможним лише за умови гранично дорогого природного газу. За способом газифікації вугілля для одержання водневмісного газу у реакторі для газифікації вугілля використовують водяну пару та кисень ( $O_2$ ). У цьому разі водень високого рівня чистоти отримують із синтез-газу шляхом реакції зміни співвідношення оксиду вуглецю та водню у водяному газі з подальшим видаленням діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ) шляхом адсорбції при різниці тисків або вологого очищення газу. Домішки, наприклад, газу, що утворюють кислоти, також повинні відділятися від водню. Водень можна також одержувати шляхом газифікації інших вуглеводнів, наприклад, залишкового масла, що одержують під час перегонки або крекінгу нафти.

У способі відновлення водяної пари вдаються до окиснення металу для видалення кисню з водяної пари (тобто відновлення водяної пари), з утворенням, тим самим, газоподібного водню. Ця реакція ілюструється Рівнянням 1.



Для завершення циклу у двостадійному способі відновлення водяної пари, оксид металу повинен знову бути відновленим до металу за допомогою відновника. Наприклад, монооксид вуглецю (CO) має спорідненість до кисню, яка є подібною до спорідненості до кисню, яку має водень, і вони є однаковими при температурі приблизно  $812^\circ C$ . При температурах, які перевищують приблизно  $812^\circ C$ , CO має більшу спорідненість до кисню, ніж водень. Таким чином, якщо CO має спорідненість до кисню, яка перевищує спорідненість до кисню, яку має метал у стані рівноваги, у такому разі CO буде знову відновлювати оксид Рівняння 1 до металу.



У загальному плані, функція пари метал/оксид металу полягає у перенесенні кисню з потоку у відновний газ (CO) без надання можливості контактування водяній парі/водню стадії одержання водню з монооксидом вуглецю/діоксидом вуглецю стадії відновлення оксиду металу. Під час здійснення згаданого процесу у цілому, метал та оксид металу не витрачаються.

Парціальний тиск кисню ( $p_{O_2}$ ) пов'язується з використанням матеріалом, за допомогою якого метал може окиснюватись (наприклад, водяною парою) і оксид може відновлюватись (наприклад, CO). Відповідним математичним виразом є  $p_{H_2O}/p_{H_2}$ , і він є пропорційним до парціального

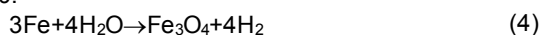
тиску кисню. Крім того, еквівалентною та обернено пов'язаною кількістю є частка водню, що виражається таким чином:

$$\frac{p_{H_2}}{(p_{H_2} + p_{H_2O})} \quad (3)$$

Певні метали інтенсивно реагують із водою з вивільненням водню. Прикладами таких металів є: літій (Li), натрій (Na), калій (K), рубідій (Rb), цезій (Cs), францій (Fr), берилій (Be), магній (Mg), кальцій (Ca), стронцій (Sr), барій (Ba), радій (Ra), алюміній (Al), кремній (Si), фосфор (P), титан (Ti), ванадій (V), хром (Cr), марганець (Mn), ітрій (Y), цирконій (Zr), ніобій (Nb), лантан (La), гафній (Hf), тантал (Ta) та галій (Ga). Парціальний тиск кисню у стані рівноваги з цими металами разом з їхніми оксидами є надзвичайно низьким. Після утворення оксидів вони не можуть бути знову ефективно відновлені до металу монооксидом вуглецю. І, навпаки, існує інша група металів, які утворюють незначні кількості водню у разі реагування з водою. Прикладами цих металів є: нікель (Ni), мідь (Cu), рутеній (Ru), родій (Rh), паладій (Pd), срібло (Ag), кадмій (Cd), реній (Re), осмій (Os), іридій (Ir), платина (Pt), золото (Au), ртуть (Hg), свинець (Pb), вісмут (Bi), селен (Se) та телур (Te). Парціальний тиск кисню у стані рівноваги з цими металами разом з їхніми оксидами є доволі високим. Згадані оксиди, таким чином, можуть легко відновлюватись монооксидом вуглецю.

Між двома вищезгаданими групами металів є інші метали, які відрізняються спорідненістю до кисню, яка є приблизно такою самою, що і спорідненість до кисню, яку має водень. Цю проміжну групу металів складають: германій (Ge), залізо (Fe), цинк (Zn), вольфрам (W), молибден (Mo), індій (In), олово (Sn), кобальт (Co) та сурма (Sb). Ці елементи належать до числа тих, що легко утворюють водень із водяної пари, причому оксид, що одержують, може відновлюватись монооксидом вуглецю. Тобто ці метали мають таку спорідненість до кисню, при якій їхній рівноважний  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  є достатньо низьким для практичної придатності для одержання водню, і, разом з цим, оксид металу легко відновлюється вуглецем при нормальних пірометалургійних температурах (наприклад, приблизно 1200°C). Ці метали у цьому описі називають хімічно активними металами у значенні того, що сам цей метал може окиснюватись водяною парою, і оксид цього металу може відновлюватись монооксидом вуглецю.

Спосіб відновлення водяної пари/окиснювання заліза був головним промисловим способом одержання водню впродовж 19-го та на початку 20-го сторіччя. При підвищених температурах залізо видаляє кисень із води з одержанням чистого водню.



Для забезпечення максимального рівня одержання водню з наданої кількості заліза необхідним є надлишок води. Після одержання водню, надлишкова кількість води конденсується з утворенням потоку незабрудненого газоподібного водню. Продуктами реакції процесу відновлення водяної па-

ри/окиснювання заліза є чистий водень, вюстит ( $FeO$ ) та/або магнетит ( $Fe_3O_4$ ). Для відновлення металу монооксид вуглецю або вуглець захоплює кисень з оксиду заліза з утворенням металічного заліза та монооксиду вуглецю або діоксиду вуглецю ( $CO_2$ ).

У ранні роки одержання водню ці дві стадії здійснювали у різних місцях. Головними цінними складовими у разі одержання водню за цим способом є ціна заліза, яке використовують, мінус ціна одержаного оксиду заліза та ціна одержання надлишкової водяної пари, що є необхідною для спонукання реакції (функція температури). Згадана ціна зменшувалась зиском, який забезпечувався використанням надлишкової енергії, що одержували з водяної пари. Існують численні приклади з історії застосування вищезгаданого способу.

У патенті США №1,345,905 на ім'я Еббот (Abbot) розкривають одержання водню з водяної пари шляхом окиснювання заліза з використанням численних реакторів. У конфігурації з чотирма реакторами один реактор використовують для окиснювання заліза (одержання водню), два використовують для відновлення оксиду заліза і четвертий використовують для попереднього нагрівання реагентів. Потоки газів можуть переключатись між реакторами для безперервного одержання водню.

У патенті США №4,343,624 на ім'я Белк (Belke) розкривають 3-стадійний спосіб та апарат для одержання водню із застосуванням відновлення водяної пари як джерела водню. На першій стадії із сировини, наприклад, вугілля, одержують низькокалорійний газ, що містить водень та монооксид вуглецю. Після цього низькокалорійний газ на другій стадії вступає до реакції з магнетитом з утворенням заліза, діоксиду вуглецю та водяної пари. Водяна пара та залізо реагують на третій стадії з утворенням газоподібного водню та магнетиту. Описано, що магнетит може повертатись на другу стадію для використання у реакції відновлення, наприклад, шляхом безперервного повертання магнетиту у реактор другої стадії через подавальний трубопровід. Щонайменше одна зі стадій відбувається у ротаційному реакторі з псевдозрідженим шаром.

У патенті США №4,555,249 на ім'я Ліз (Leas) розкривають установку для фракціонування газу, яка містить реактивний порошок, наприклад, оплав заліза, що має значну різницю маси між відновленою та окисненою формами. Згадана установка має дві зони для розміщення реактивного порошку, а саме зону окиснювання та зону відновлення, де газоподібний водень добувають із зони окиснювання. У разі перетворення реактивного порошку з окисненої на відновлену форму, маса цього порошку збільшується, і ця зміна маси використовується для переміщення відновленого порошку у зону окиснення з одночасним переміщенням окисненого порошку у зону відновлення.

У [статті "H<sub>2</sub> from Biosyngas via Iron Reduction and Oxidation") (Строе (Straus) та інші)], розкривають спосіб одержання водню з біосингазу, відомого як Biosyngas. Біосингаз, що містить H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O та CO<sub>2</sub> із мікроконцентраціями N<sub>2</sub> та CH<sub>4</sub>, використовують для відновлення магнетиту до заліза. Після цього згадане залізо охолоджують і вносять у

генератор газоподібного водню, де залізо контактує з водяною парою з утворенням водню шляхом відновлення водяної пари. Потім оксид заліза охолоджують і повертають у реактор для відновлення оксиду металу для реагування з біосингазом.

Недоліками способу відновлення водяної пари з використанням заліза є те, що наслідком реакції твердого заліза з водяною парою є утворення оксидного шару, який інгібує процес одержання додаткової кількості водяної пари унаслідок реагування із залізом під оксидним шаром і, тим самим, швидкість реакції обмежується швидкістю газової дифузії через оксидний шар. Крім того, швидкість реакції залежить від площі поверхні заліза, доступної для реакції. Висока площа поверхні, однак, прирівнюється до невеликого розміру частинок, а спосіб одержання частинок малого розміру є дорогим. На додаток до цього, існують труднощі, пов'язані з відновленням оксиду заліза. Один зі способів відновлення оксиду заліза включає плавлення оксиду і, тим самим, має недолік, що полягає у застосуванні високої температури унаслідок високої температури плавлення заліза (1538°C). За іншим способом оксид заліза відновлюється до металу у твердому стані за допомогою вуглецю та/або відновного газу. Останній згаданий спосіб, однак, є неефективним та важким із кінетичної точки зору. За виключенням відновлення у твердому стані, на кожну одержану тону водню з одного реактора (окиснення металу) у інший (відновлення металу) треба фізично перенести як мінімум 20,8т заліза та 28,7т магнетиту.

У способах відновлення водяної пари використовували інші метали, окрім заліза. У патенті США №1,050,902 на ім'я Акер (Acker) розкривають використання олова або цинку у способі відновлення водяної пари для утворення водню і регенерації металу шляхом відновлення оксиду металу вугіллям.

Патент США №3,821,362 на ім'я Спесіл (Spacil) ілюструє використання Sn/SnO<sub>2</sub> для утворення водню. Розплавлене олово розпилюють та вводять у контакт з водяною парою з утворенням SnO<sub>2</sub> та газоподібного водню. Після цього SnO<sub>2</sub> вводять у контакт із генераторним газом, що містить H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> та CO, який одержують шляхом введення у контакт порошкоподібного вугілля з повітрям. SnO<sub>2</sub> відновлюють до рідкого олова, яке після цього знову перемішують у перший реактор. Подібний спосіб одержання водню ілюструється у патенті США №3,979,505 на ім'я Сейцер (Seitzer).

У патентах США №4,310,503 та №4,216,199 на ім'я Еріксон (Erickson) розкривають всебічне дослідження потенціалу олова щодо виконання ролі носія кисню від водяної пари до діоксиду вуглецю. Продовженням цієї роботи є також [стаття Еріксона "Hydrogen from Coal via Tin Redox"], яка була підготована для Бюро винаходів, пов'язаних з енергією (Office of Energy Related Inventions) Міністерства енергетики США (лютий 1981).

Еріксон повідомляє, що вихід водню, який одержують із заданої кількості вуглецевої відновлюваної суміші, може бути збільшеним завдяки використанню багатостадійного способу, де послідовні стадії виконують у порядку підвищення рівноважного відношення p<sub>H<sub>2</sub></sub>/p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> для реакції окис-

нення металу водяною парою. Серед речовин, які використовувались як проміжні хімічні сполуки (наприклад, пари метал/оксид металу), були чисті тверді речовини, наприклад, залізо, юстит (FeO), діоксид вольфраму (WO<sub>2</sub>), молібден та германій; чисті рідини, наприклад олово та індій; та розчинені рідини, наприклад, олово, індій, германій, цинк та залізо, де термін "розчинені" означає, що проміжна хімічна сполука присутня з активністю, меншою за питому. Ефект використання розчиненої рідини полягає у тому, що парціальний тиск кисню збільшується (тобто частка водню зменшується), і одержують меншу кількість водню. Еріксон розкриває, що придатні розчинники для розчинених рідин можуть вибиратись з-посеред одного або декількох хімічно неактивних металів, які мають високий парціальний тиск кисню, наприклад, міді, свинцю та нікелю. Розкривається також те, що олово, хімічно активний метал, може використовуватись як розчинник для індію.

У разі утворення водню з використанням олова за способом відновлення водяної пари, перша реакція виглядає так:



Для забезпечення прийнятних кінетичних умов для проходження вищевказаної реакції, необхідною є температура, яка перевищує приблизно 900°C; олово при цій температурі є рідиною (T<sub>m</sub>=232°C). Для проходження реакції за таких високих температур закони термодинаміки обумовлюють необхідність застосування великих надлишкових об'ємів водяної пари. Потреба у великих надлишкових кількостях водяної пари створює цілий ряд проблем. Для того, щоб процес був рентабельним, необхідно регенерувати тепло, у тому числі теплоту випарювання води для одержання водяної пари. З технічної точки зору, більша частина регенерації тепла є можливою, хоча це і потребує додаткових капіталовкладень. Крім того, великі надлишкові об'єми водяної пари повинні фізично контактувати з оловом, наприклад, шляхом барботування рідкого олова. Практично, такий контакт є можливим лише у тому разі, коли водяна пара і реактор знаходяться під значним тиском і, взагалі, процеси, які відбуваються під дуже високим тиском, є достатньо дорогими.

Наприклад, для одержання однієї тони водню, 8,94т водяної пари повинні прореагувати з 29,4т олова (стехіометричні розрахунки). Окрім того, для одержання однієї тони водню при температурі 900°C, для задоволення термодинамічних вимог необхідно мати 35,7т водяної пари. Якщо цю загальну необхідну кількість водяної пари (44,6т) пропустити через стехіометричну кількість олова під атмосферним тиском, швидкість водяної пари через простір, який за інших умов був би зайнятий оловом, повинна перевищувати 100м/с. Це дає номінальний час перебування матеріалу в установці менше за 1/100с. Навіть якщо тиск у системі збільшити до 100ат (9,8МПа), для досягнення реакцією рівноважного стану залишається лише 0,85с. Може використовуватись кількість олова з перевищенням стехіометричної потреби, і наслідком більшої маси (більшого об'єму) олова стане збільшення номінального часу перебування матеріалу в установці. Цей варіант підвищення номінального

часу перебування матеріалу в установці є, однак, дорогим, оскільки збільшується розмір олово-парового реактора і зростає необхідна кількість олова.

Таким чином, залишається потреба у способі одержання водню, який є технічно обґрунтованим та економічно життєздатним. Технічно життєздатними є обидва способи, тобто як спосіб із використанням водяної пари/заліза, так і спосіб із використанням водяної пари/олова. Жоден з них, однак, не задовольняє вимоги щодо економічної життєздатності. Спосіб із використанням водяної пари/заліза є незадовільним, оскільки: (1) одержання водню регулюється дифузійно; (2) вартість переміщення металу є високою; та (3) труднощі (ціна) відновлення заліза є високими. Спосіб із використанням водяної пари/олова не задовольняє умовам економічної життєздатності у зв'язку з поганими кінетичними характеристиками при низьких температурах (нижче за приблизно 800°C) та поганими термодинамічними характеристиками при вищих температурах. Наслідком поганих термодинамічних характеристик є необхідність переміщення через розплавлений метал великих об'ємів водяної пари, що збільшує труднощі, пов'язані із практичним втіленням згаданого способу, та його ціну. Унаслідок цих та інших факторів, автори цього винаходу не знають про існування промислового устаткування, на якому б відбувалось практичне здійснення способу відновлення водяної пари, незважаючи на високу потребу у газоподібному водні.

За одним із варіантів здійснення цього винаходу надається спосіб одержання потоку водневмісного газу. Згаданий спосіб включає стадії вироблення водяної пари та введення у контакт згаданої водяної пари із сумішшю розплавлених металів, яка містить щонайменше приблизно 20% (мас.) заліза, розчиненого у металі-розчиннику, так що принаймні частина заліза окиснюється з утворенням оксиду металу та принаймні частина водяної пари відновлюється з утворенням потоку водневмісного газу. За варіантом, якому віддається перевага, металом-розчинником є олово. Завдяки контактуванню водяної пари із залізом, розчиненим у металі-розчиннику, зменшується кількість проблем, пов'язаних із термодинамічними та кінетичними обмеженнями, властивими відомим способам відновлення водяної пари.

За іншим варіантом здійснення надається спосіб одержання водневмісного газу, в якому водяну пару одержують та витримують у контакті із сумішшю розплавлених металів при температурі щонайменше приблизно 1100°C. Згадана суміш розплавлених металів містить хімічно активний метал, розчинений у металі-розчиннику, причому згаданий хімічно активний метал окиснюється і водяна пара відновлюється з утворенням водню. Застосування температур на рівні щонайменше приблизно 1100°C для суміші розплавлених металів забезпечує можливість одержання водню за сприятливих термодинамічних та кінетичних умов.

За ще іншим варіантом здійснення надається спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії вироблення водяної пари, введення у контакт згаданої водяної пари із сумішшю роз-

плавлених металів у реакторі, де частинки, що містять хімічно активний метал, дисперговані у суміші розплавлених металів. Частинки, що містять хімічно активний метал, у варіанті, якому віддається перевага, постачають додаткову кількість хімічно активного металу у суміш розплавлених металів, у міру того як згаданий хімічно активний метал окиснюється водяною парою.

За іншим варіантом здійснення надається спосіб одержання потоку водневмісного газу, який включає стадії введення у контакт водяної пари із сумішшю розплавлених металів у реакторі, де згадана суміш розплавлених металів містить хімічно активний метал, розчинений у металі-розчиннику. Згаданий хімічно активний метал окиснюється водяною парою до оксиду металу. Після цього згаданий оксид металу знову відновлюється у реакторі до хімічно активного металу.

Потік водневмісного газу, який одержують у відповідності до вищевказаного, може використовуватись у різноманітних процесах і, зокрема, є придатним для обробки вуглецевмісних речовин, наприклад, вугілля або відходів, а також для одержання хімічних речовин, наприклад, аміаку.

Фіг.1 ілюструє діаграму фазової рівноваги подвійної системи для суміші металів олово-залізо, яка є корисною відповідно до цього винаходу.

Фіг.2 ілюструє швидкість одержання водню як функцію вмісту заліза у реакторі відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.3 ілюструє швидкість одержання водню як функцію вмісту заліза та температури реакції відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.4 ілюструє роботу реактора у режимі відновлення водяної пари відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.5 ілюструє роботу реактора у режимі відновлення оксиду металу відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.6 ілюструє схему послідовності операцій для безперервного вироблення водню відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.7 ілюструє схему послідовності операцій для обробки вугілля або іншої сировини, що містить органічну речовину, відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

Фіг.8 ілюструє схему послідовності операцій для одержання аміаку відповідно до варіанта здійснення цього винаходу.

За цим винаходом газоподібний водень ( $H_2$ ) одержують шляхом введення у контакт водяної пари ( $H_2O$ ) із сумішшю розплавлених металів, яка містить принаймні перший хімічно активний метал, принаймні частково розчинений у щонайменше одному металі-розчиннику. Згаданий метал-розчинник може також бути здатним до реагування з водяною парою, однак він є, за визначенням, менш здатним до реагування з водяною парою, ніж хімічно активний метал. Таким чином, кисень із водяної пари, за варіантом, якому віддається перевага, реагує з хімічно активним металом з окисненням згаданого хімічно активного металу до оксиду металу та відновленням частини водяної пари з утворенням потоку водневмісного газу, і який також містить надлишок водяної пари. За варіантом здійснення цього винаходу, якому від-



дається перевага, одержання водню відбувається доти, доки концентрація розчиненого хімічно активного металу у суміші розплавлених металів не зменшується до мінімальної концентрації, яка визначається економічними міркуваннями, і на цьому етапі припиняється вдування водяної пари. Після цього до реактора вводять відновник за умов інтенсивного перемішування, наприклад, завдяки використанню верхньої зануреної фурми. За цих умов оксид металу хімічно відновлюється до хімічно активного металу, який знову розчиняється у суміші розплавлених металів. Шляхом переключення потоку водяної пари та відновника між двома або декількома реакторами, водень може виробляти по суті безперервно. Спосіб за цим винаходом надає значні переваги над відомими способами відновлення водяної пари.

Для започаткування одержання водню водяну пару вводять у контакт із сумішшю розплавлених металів, яка містить принаймні перший хімічно активний метал та принаймні перший метал-розчинник. Згаданий хімічно активний метал є, за визначенням, більше здатним до реагування із водяною парою, ніж згаданий метал-розчинник. Хімічно активний метал за варіантом, якому віддається перевага, має спорідненість до кисню, яка є подібною до спорідненості до кисню, яку має водень, і реагує із водяною парою з утворенням оксиду металу. Хімічно активний метал може, наприклад, вибиратись із групи металів, що включає германій (Ge), залізо (Fe), цинк (Zn), вольфрам (W), молібден (Mo), індій (In), олово (Sn), кобальт (Co) та сурму (Sb). Суміш розплавлених металів може містити один або декілька реакційно активних металів. Згаданий реакційно активний метал, за варіантом, якому віддається перевага, повинен: (1) бути розчинним у металі(-ах)-розчиннику(-ах); (2) мати дуже низький тиск пари при температурі(-ах) окиснення/відновлення; та (3) утворювати один або декілька оксидів у разі реагування з водяною парою, яка також має дуже низький тиск пари при температурі(-ах) окиснення/відновлення. Хімічно активним металом, якому віддається особлива перевага, за цим винаходом є залізо і, відповідно до одного із варіантів здійснення, хімічно активний метал у суміші розплавлених металів являє собою по суті залізо.

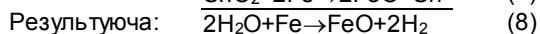
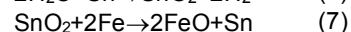
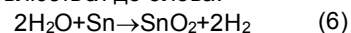
Згаданий хімічно активний метал принаймні частково розчиняється у другому металі або суміші металів. Той метал, у якому розчиняється хімічно активний метал, у цьому описі називають металом-розчинником. Згаданий метал-розчинник може також бути здатним до реагування із водяною парою. У цьому разі його можна вибирати із групи хімічно активних металів, яку було розкрито вище, за умови, що метал-розчинник є менш реакційноздатним, ніж хімічно активний метал. За альтернативним варіантом метал-розчинник може вибиратись з-посеред металів, де парціальний тиск кисню ( $p_{O_2}$ ) у стані рівноваги разом із металом та оксидами є відносно високим. До таких металів належить нікель (Ni), мідь (Cu), рутеній (Ru), родій (Rh), паладій (Pd), срібло (Ag), кадмій (Cd), реній (Re), осмій (Os), іридій (Ir), платина (Pt), золото (Au), ртуть (Hg), свинець (Pb), вісмут (Bi), селен (Se) та телур (Te). Суміш розплавлених мета-

лів може містити більше одного металу-розчинника. Метал-розчинник не повинен належати до тих металів, де парціальний тиск кисню у стані рівноваги разом із металом та оксидом металу є надзвичайно низьким.

За варіантом, якому віддається перевага, метал-розчинник повинен: (1) об'єднуватись із хімічно активним металом у рідкому стані у діапазоні температур від 400°C до 1300°C; (2) мати дуже низький тиск пари у згаданому діапазоні температур; та (3) мати здатність до утримування хімічно активного металу у розчині. За варіантом здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, згаданим металом-розчинником є олово і, за одним із варіантів здійснення, метал-розчинник являє собою по суті олово. Однак суміш розплавлених металів може включати також додаткові метали-розчинники, зокрема, мідь та нікель.

Суміш розплавлених металів, якій віддається особлива перевага, для відновлення водяної пари за цим винаходом містить залізо як хімічно активний метал та олово як метал-розчинник. Залізо має високу розчинність у розплавленому олові за підвищених температур, і температура плавлення згаданої суміші є значно нижчою за температуру плавлення чистого заліза (1538°C). Хоча олово також є здатним до реагування із водяною парою, воно є менш реакційноздатним, ніж залізо.

Унаслідок термодинамічних вимог реакції відновлення водяної пари з утворенням газоподібного водню потребують надлишку водяної пари над стехіометричною потребою. Загальна потреба у водяній парі (відношення маси потрібної водяної пари до маси одержаного водню) для заліза є значно меншою, ніж для олова за усіх температур, і залізо буде переважно окиснюватись у суміші розплавлених металів. Не бажаючи зв'язувати себе жодною теорією, гадають, що деяка частина хімічно активного олова окиснюється до оксиду олова, однак негайно відновлюється до олова:



Термодинамічна потреба у водяній парі для олова при температурі 660°C дорівнює приблизно термодинамічній потребі у водяній парі для заліза при температурі 1200°C. Однак одержання водню з використанням олова у ролі хімічно активного металу при температурі 660°C є практично невіправданим, оскільки кінетичні характеристики (тобто швидкість проходження реакції) є дуже низькими, внаслідок чого виникає потреба у дуже тривалому часі перебування матеріалу в установці (тобто період часу, впродовж якого водяна пара контактує з оловом).

При температурі 1200°C кінетичні характеристики як для олова, так і для заліза є надзвичайно добрими. Потреба у водяній парі для олова, однак, є набагато більшою, ніж для заліза. За цим винаходом час контактування водяної пари з хімічно активним металом збільшується завдяки використанню металу-розчинника. З ілюстративними цілями, у Таблиці 1 та Таблиці 2 порівнюються термодинамічна потреба у водяній парі та номінальний час перебування матеріалу в установці при температурі 1200°C та різних тисках для

варіантів здійснення цього винаходу з розчиненням залізом (50% (мас.) у олові) та чистим оловом. Таблиця 1 ілюструє загальний об'єм водяної пари,

необхідний для одержання однієї тони водню при температурі 1200°C.

Таблиця 1

Система	$\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$	Стехіометрична потреба у водяній парі (тони)	Термодинамічна потреба у водяній парі (тони)	Загальний об'єм водяної пари (тони)
Чисте олово	0,118	8,94	76,01	84,94
Олово/залізо (50:50 за масою)	1,732	8,94	12,21	21,15

Таблиця 2 ілюструє номінальний час перебування водяної пари в установці при продуктивності

4,439 тон водню на годину.

Таблиця 2

Система	Загальний об'єм водяної пари ( $\text{м}^3/\text{год}$ )	Об'єм розплаву ( $\text{м}^3$ )	Номінальний час перебування матеріалу в установці		
			1ат	5ат	10ат
Чисте олово	$2,51 \times 10^6$	17,93	0,026	0,13	0,26
Олово/залізо (50:50 за масою)	$0,625 \times 10^6$	24,41	0,141	0,70	1,41

З даних, наведених у Таблиці 1 та Таблиці 2, очевидно, що системи із чистим оловом потребують значно більшої кількості водяної пари для одержання водню, ніж системи з розчиненням залізом згідно з цим винаходом. Таблиця 2 показує також, що номінальний час, впродовж якого олово може реагувати з водяною парою, є значно меншим, ніж номінальний час реагування з водяною парою заліза, розчиненого у олові. Номінальним або дійсним часом перебування матеріалу в установці є час, який має водяна пара (реагент процесу) для того, щоб подолати простір, зайнятий кількістю використаного хімічно активного матеріалу. У Таблиці 2 об'ємом розплаву є кількість металу, необхідна за стехіометричними обчисленнями при продуктивності 4,439 тон водню на годину. Впродовж цього часу, у ідеальному випадку, буде вироблена кількість водню, що відповідає термодинамічному відношенню  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$ . Кількість хімічно активного металу, більша за стехіометричну кількість, може використовуватись для збільшення номінального часу перебування матеріалу в установці, однак наслідком є збільшення розмірів реактора та зростання ціни. Підвищений тиск також збільшує доступний час реагування між водяною парою та хімічно активним металом, однак це також додає свій внесок до ціни.

Таким чином, одна зі значних переваг використання хімічно активного металу, розчиненого у металі-розчиннику за цим винаходом, полягає у тому, що збільшується час перебування водяної пари у реакторі відносно маси хімічно активного металу. Тобто надана маса заліза буде займати перший об'єм, як чисте залізо, однак та сама маса заліза буде розподілятися у приблизно вдвічі більшому об'ємі, якщо залізо знаходиться у 50% (мас.) суміші з металом-розчинником, наприклад, оловом.

Фіг.1 ілюструє діаграму фазової рівноваги для заліза та олова, [цитовану з роботи Харі Кумар, К.К. (Hari Kumar, K.C.) та інші, Calphad. 20, 2, 139-

149 (1996)]. На Фіг.1 показано, що одним з ефектів додання заліза (хімічно активного металу) до олова (металу-розчинника) є значне зниження температури плавлення заліза. Ліквідус суміші металів знижується від 1538°C (чисте залізо) до приблизно 1134°C у разі розплавленої суміші, яка складається з приблизно 48,7% (мас.) олова та 51,3% (мас.) заліза.

За одним із варіантів здійснення перевага надається тому, щоб суміш металів підтримувалась при температурі, яка перевищує лінію ліквідусу АС Фіг.1 (тобто вище за 1134°C). Однак температура реагування металу з водяною парою, яка є надто високою, значно підвищує експлуатаційні витрати. У разі повністю розплавленої системи залізо/олово, показаної на Фіг.1, розплав повинен підтримуватись при температурі, яка перевищує температуру ліквідусу, яка дорівнює приблизно 1134°C, за варіантом, якому віддається більша перевага, при температурі щонайменше приблизно 1200°C. Із точки зору прийнятних економічних міркувань, температура не повинна перевищувати приблизно 1500°C, і за варіантом, якому віддається більша перевага, не повинна перевищувати приблизно 1400°C. Діапазоном температур для повністю розплавленої суміші металів олово/залізо, якому віддається особлива перевага, є температури від приблизно 1200°C до 1300°C. При температурі 1200°C приблизно 50% (мас.) заліза розчиняється у олові з достатнім перегрівом, і під час окиснювання заліза суміш залишається у розплавленому стані. Окрім того, реакція між водяною парою та рідким залізом, розчиненим у олові, з одержанням чистого водню при температурі 1200°C відбувається також вельми активно, і кінетичні характеристики реакції є дуже добрими. Термодинамічні характеристики системи водяна пара/залізо при температурі 1200°C є також відносно добрими з потребою у надлишковій кількості водяної пари, що становить усього-на-всього приблизно 12,2т для одержання кожної тони водню (1,37моль водяної пари на моль водню).

Відповідно до цього варіанта здійснення, перевага віддається тому, щоб суміш металів спочатку містила щонайменше приблизно 3% (мас.) заліза у суміші розплавлених металів, за варіантом, якому віддається більша перевага, щонайменше приблизно 10% (мас.) заліза, за варіантом, якому віддається ще більша перевага, щонайменше приблизно 20% (мас.) заліза, і за варіантом, якому віддається ще більша перевага, щонайменше приблизно 50% (мас.) заліза у суміші розплавлених металів. Крім того, вміст заліза у суміші розплавлених металів за варіантом, якому віддається перевага, не повинен перевищувати приблизно 85% (мас), та за варіантом, якому віддається більша перевага, не повинен перевищувати приблизно 80% (мас). Решта суміші металів за варіантом здійснення, якому віддається перевага, складається по суті з олова. Відповідно, кількість олова у системі за варіантом, якому віддається перевага, не перевищує приблизно 97% (мас), за варіантом, якому віддається більша перевага, не перевищує приблизно 90% (мас.) та за варіантом, якому віддається ще більша перевага, не перевищує приблизно 80% (мас). Суміш розплавлених металів за варіантом, якому віддається перевага, містить щонайменше приблизно 15% (мас) олова та за варіантом, якому віддається більша перевага, щонайменше приблизно 20% (мас).

Незважаючи на те, що цей винахід потребує присутності суміші розплавлених металів, за одним із варіантів здійснення, у суміші розплавлених металів можуть диспергуватись нерозчинні фази, наприклад, у формі частинок. Цю сукупність суміші розплавлених металів та нерозчинної фази називають суспензією. За одним із варіантів здійснення водяна пара контактує із суспензією, що містить суміш розплавлених металів та тверду другу фазу, де тверда друга фаза містить частинки, що містять хімічно активний метал, і є пристосована для постанання додаткової кількості хімічно активного металу до суміші розплавлених металів. За варіантом здійснення, якому віддається перевага, згадані частинки є металевими частинками (тобто не частинками оксиду). Наприклад, суспензія може містити металеві частинки, збагачені залізом, у розплаві залізо/олово, який є насиченим залізом. У міру проходження процесу відновлення водяної пари, розчинене залізо видалається із суміші розплавлених металів шляхом окиснення заліза, і додаткова кількість заліза із частинок, збагачених залізом, розчиняється у розплавленому металі для підтримки частини розплавленого металу суспензії, насиченої залізом.

Звертаючись до діаграми фазової рівноваги на Фіг.1, суміш на ділянці подвійної системи, що визначається точкою А (83,3% (мас.) Fe при температурі 1134°C), точкою В (84% (мас.) Fe при температурі 1134°C), точкою С (12% (мас.) Fe при температурі 895°C) та точкою D (3% (мас.) Fe при температурі 895°C), містить розплав залізо/олово із загальним вмістом заліза у межах від приблизно 3% (мас.) до 84% (мас), із частиною заліза у вигляді диспергованих у розплаві металевих частинок, збагачених залізом. При певній температурі у межах від приблизно 895°C до приблизно 1134°C, у міру видалення заліза з розплавленого металу

унаслідок його окиснювання, буде розчинятись додаткове тверде залізо із частинок, збагачених залізом, з підтриманням, тим самим, кількості заліза у розплаві на рівні об'ємного насичення до вичерпання згаданого твердого заліза. Ця заміна заліза, що втрачається унаслідок окиснювання, залізом, що походить із частинок, збагачених залізом, забезпечує підтримку активності заліза на високому рівні, яка, у свою чергу, забезпечує максимальне одержання водню. Наприклад, при температурі приблизно 950°C та приблизно 50% (мас.) загального заліза, суміш розплавлених металів буде включати у системі приблизно 4% (мас.) розчиненого заліза. У міру окиснювання розчиненого заліза з частинок, збагачених залізом, буде розчинятись додаткове металічне залізо із забезпеченням 4% (мас.) розчиненого заліза у розплаві. Активність заліза, таким чином, залишається незмінною як наслідок розчинення частинок, збагачених залізом.

Таким чином, за цим варіантом здійснення, суспензія, що складається із суміші розплавлених металів та частинок, що містять залізо, підтримується при температурі нижче температури ліквідування (1134°C) і має температуру щонайменше приблизно 895°C, за варіантом, якому віддається більша перевага, від приблизно 900°C до приблизно 1134°C.

Одна із переваг такого способу полягає у тому, що активність заліза залишається постійною і фактично наближається до одиниці, завдяки чому продуктивність водню залишається постійною і є наближеною до максимального рівня впродовж процесу відновлення водяної пари.

Бажаний ефект постійної активності хімічно активного металу спостерігався б також у разі здійснення процесу у межах ділянки незмішуваності Фіг.1; активність заліза була б, однак, дещо нижчою за одиницю.

Між парціальним тиском водню у відхідному газі, температурою реакції та вмістом заліза у відсотках за масою у суміші розплавлених металів існує термодинамічний взаємозв'язок. Термодинамічна кількість, яку називають "активністю" заліза, змінюється як функція концентрації заліза і значно впливає на співвідношення водню та води у відхідному газі. Одержання водню є наближенням до максимального рівня завдяки маніпулюванню у межах фазних ділянок, що забезпечує високу активність заліза у широкому діапазоні сумішей завдяки використанню другої фази у стані рівноваги з реагуючою фазою. Це стосується як ділянки рідкого стану, над лінією АС на Фіг.1, так і ділянки напіврідкого стану нижче лінії АС та вправо від лінії АВ. Цей винахід не виключає, однак, роботи у рідкій фазі, збагаченій залізом.

Фіг.2 ілюструє взаємозв'язок між рівнем водню у відхідному газі як функцію вмісту заліза у суміші розплавлених металів. Фіг.2 обчислювали, виходячи з термодинамічних характеристик реакції при температурі 1225°C. Очевидно, що продуктивність водню швидко зменшується залежно від зменшення вмісту заліза з 20% (мас.) до 10% (мас). Фіг.3 ілюструє одержання водню як функцію температури та вмісту заліза.

При рівнях вмісту заліза нижче приблизно за

20% (мас.) та температурах вище приблизно 1134°C, одержання водню погіршується, оскільки: (1) значно падає  $p_{H_2}/p_{H_2O}$ ; та (2) доступними перед переключенням потоків газів (тобто водяної пари та відновника оксиду металу) залишаються лише короткі проміжки часу.

Таким чином, водяна пара контактує із сумішшю розплавлених металів із одержанням водню та перетворенням хімічно активного металу на оксид металу. Водяна пара контактує із сумішшю розплавлених металів таким чином, що підсилює добре перемішування та контактування із сумішшю розплавлених металів. Наприклад, водяну пару можна вводити в контакт із сумішшю розплавлених металів шляхом вдування через верхню занурену фурму або через пористий керамічний дифузор, розміщений на дні реактора. Системи реакторів, яким віддається перевага у цьому відношенні, обговорюються нижче. Температура реактора може контролюватись із метою підтримання по суті постійної температури шляхом регулювання температури та об'єму вхідного потоку та/або додання кисню у реактор.

У разі потреби у реакторі для відновлення водяної пари може підтримуватись підвищений тиск для забезпечення адекватного часу перебування матеріалу в реакторі, як обговорювалось вище. Наприклад, бажаним може бути підтримання підвищеного тиску, наприклад, щонайменше приблизно 15,3ат (225фунт/дюйм<sup>2</sup> (1,55МПа)). Дещо підвищений тиск може також бути доречним для надання потоку газоподібного водню з достатнім для проходження тиском (наприклад, тиск у трубопроводі приблизно 200фунт/дюйм<sup>2</sup> (1,38МПа)). Однак значно підвищений тиск збільшує капітальні витрати, і тому тиск у реакторі для відновлення водяної пари є за варіантом, якому віддається перевага, не вищим за приблизно 600фунт/дюйм<sup>2</sup> (4,14МПа) та за варіантом, якому віддається більша перевага, не вищим за приблизно 225фунт/дюйм<sup>2</sup> (1,55МПа).

Відповідно до цього винаходу на поверхні суміші розплавлених металів підтримується шар шлаку. Шар шлаку забезпечує цілий ряд переваг, у тому числі запобігає виходу оксиду заліза з реактора. Температура у реакторі для відновлення водяної пари повинна бути достатньою для підтримання шару шлаку, який утворюється на поверхні суміші металів, у розплавленому стані на поверхні цілого ряду сумішей. У міру окиснювання хімічно активного металу, у суміші металів буде відбуватись зменшення концентрації згаданого хімічно активного металу, і суміш металів під час окиснювання хімічно активного металу повинна залишатись у розплавленому стані. Подібно діапазону сумішей розтоплених металів, що обговорювались вище відносно Фіг.1, діапазон необхідних для забезпечення адекватної плинності та хімічної активності, а також запобігання піноутворення сумішей шлаку, яким віддається перевага, може регулюватись, за потребою, у залежності від заданої температури. Наприклад, для регулювання властивостей шлаку у реактор можуть додаватись флюси. Одна флюсова система вказується рідкою поверхнею SiO<sub>2</sub>, FeO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O. Однак для забезпечення задовільного хімічного

складу шлаку до цього або іншого шлаку може включатись сірка та інші катіони.

Оксид металу (тобто вюстит та/або магнетит), який одержують відновленням водяної пари, може у варіанті, якому віддається перевага, вловлюватись (розчинятись або суспендуватись) у шарі шлаку у реакторі. За температур, яким віддається перевага, оксид заліза включається до складу шлаку, який є легшим, ніж суміш металів. Таким чином, у міру того, як розчинене залізо вичерпується із суміші розплавлених металів, оксид заліза підіймається через розплавлений метал і додає свій внесок до шару шлаку на поверхні розплавленого металу. Перевага цього варіанта здійснення винаходу полягає у тому, що густина оксиду, що утворюється унаслідок реакції хімічно активного металу з водяною парою, є меншою, ніж густина суміші розплавлених металів, завдяки чому оксид підіймається до шару шлаку. За варіантом, якому віддається перевага, густина оксиду металу є щонайменше на приблизно 10% меншою, ніж густина суміші розплавлених металів. Це також надає можливість металу занурюватись із шару шлаку до суміші розплавлених металів після відновлення оксиду металу. Як обговорювалось вище, це накопичення оксиду заліза у шлаку може потребувати додання флюсу, наприклад, SiO<sub>2</sub>, FeO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O або їх суміші для підтримання шлаку у стані, якому віддається перевага, щодо в'язкості, реакційноздатності, піноутворення тощо.

Для підтримання відповідних умов реагування суміш розплавлених металів повинна утримуватись у відповідному реакторі. Крім того, реагенти повинні подаватись таким чином, який сприяв би доброму змішуванню та забезпечував би контактну поверхню великої площі. У хімічній і, зокрема, металургійній промисловості використовують високотемпературні реактори, придатні для створення умов хорошого газорідного контакту.

Для вдування водяної пари в розплавлений метал у реакторній системі, якій віддається перевага, за цим винаходом використовують верхню занурену фурму. Такі реактори використовують у промисловому виробництві олова з олов'яної руди (каситериту). Приклади реакторів із використанням верхньої зануреної фури для вдування реагентів розкривають у патенті США №3,905,807 на ім'я Флойд (Floyd), патенті США №4,251,271 на ім'я Флойд (Floyd), патенті США №5,251,879 на ім'я Флойд (Floyd), патенті США №5,282,881 на ім'я Белдок (Baldock) та інші, патенті США №5,308,043 на ім'я Флойд (Floyd) та інші та у патенті США №6,066,771 на ім'я Флойд (Floyd) та інші. Кожен із цих патентів США включено до цього опису шляхом посилання у повному обсязі. Такі реактори є здатними до вдування реагентів (наприклад, водяної пари) до розплавленого металу з надзвичайно високими швидкостями, що наближаються до M 1, що сприяє доброму перемішуванню реагентів.

На Фіг.4 показано реактор, що включає в себе фурму для вдування водяної пари. Реактор 400 має вогнетривкі бічні стінки 402, виконані зі здатністю утримання суміші розплавлених металів 404. У разі необхідності, для підтримання температури у реакторі 400 може передбачатись нагрі-

вальний пристрій (не показано). Верхня занурена фурма 408 проходить через верхню стінку 412 реактора і пристосована для вдування водяної пари у суміш металів 404 з високою швидкістю. За варіантом, якому віддається перевага, верхня занурена фурма 408 закінчується та вдуває водяну пару нижче поверхні шару шлаку 406 і біля поверхні розділу суміші розплавлених металів 404 та шару шлаку 406. При введенні водяної пари через фурму 408 залізо із суміші металів 404 окиснюється до оксиду заліза. Оксид заліза підіймається і накопичується у шарі шлаку 406. Газоподібний продукт 416, що містить газоподібний водень, змішаний із водяною парою, відводять через вихідний отвір 410, після чого надлишкова кількість водяної пари може конденсуватись з утворенням потоку по суті чистого газоподібного водню.

Процес відновлення водяної пари триває доти, доки одержання водню не зменшується до достатньо низького рівня. Після цього у реактор, що вміщує суміш розплавлених металів та шлак, вводять відновник для відновлення оксиду заліза до металу. Стадія, на якій закінчується процес відновлення водяної пари і розпочинається процес відновлення оксиду металу, може легко визначатись, виходячи з економічних міркувань. Тобто на певній стадії одержання водню у реакторі для відновлення водяної пари зменшується до рівня, на якому економічно вигідно припинити відновлення водяної пари і розпочати відновлення металу з оксиду металу.

На цій стадії відновлення, яка може розглядатись як відновне очищення шлаку, оксид заліза, що міститься у шлаку, відновлюється та повертається у розплав у вигляді заліза. Це забезпечується завдяки зниженню потенціалу окиснення системи шляхом введення відновника у реактор. Відновник зменшує потенціал окиснення системи і, тим самим, переводить залізо назад у розплав. Відновником може бути монооксид вуглецю, вугілля та/або інше джерело вуглецю. За варіантом здійснення, якому віддається перевага, потенціал окиснення системи знижується шляхом вдування порошкоподібного вуглецю, вуглеводню або рідкого вуглеводню у шлак із кисневмісним газом за умов інтенсивного перемішування. Порошкоподібний вуглець або вуглеводень може включати кокс, вугілля або інший органічний матеріал. Може використовуватись рідкий вуглеводень, наприклад, масло №6 або інше. Використовуватись можуть також відходи, наприклад, утильні покришки. Утильні покришки можуть у варіанті, якому віддається перевага, постачати додаткове залізо у реактор для компенсування випадкових втрат заліза.

Верхній занурений фурмі віддається перевага для введення повітря або іншого кисневмісного газу у реактор у спосіб, який забезпечує добре перемішування. Перед вдуванням відновної суміші реактор може продуватись, наприклад, водяною парою, для повного видалення з нього водню. Після завершення відновного очищення шлаку реактор може знову продуватись повітрям або водяною парою для повного видалення вуглецю, який може бути розчиненим у залізі, та/або з метою повного видалення інших випадкових елементів, які можуть знаходитись у розплаві або шлаку, які,

у протилежному випадку, могли б забруднювати вироблений водень після повторного введення водяної пари у реактор.

За варіантом здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, відновник, одержаний із джерела вуглецю, наприклад, вугілля або джерела кисню, наприклад, повітря або повітря, збагаченого киснем, вдувають у суміш розплавлених металів та шар шлаку. Вугілля може вдуватись через верхню занурену фурму з повітрям або може додаватись окремо. Використанню вугілля як джерела відновника віддається перевага, оскільки, порівняно з нафтою або газом, вугілля присутнє у природі у великій кількості і воно є відносно недорогим. Вугілля може також постачати залізо у реактор для компенсування того заліза, яке було втрачено під час обробки. Деяку кількість заліза можуть постачати також утильні шини та інші відходи. Процес відновлення оксиду металу триває доти, доки у суміші розплавлених металів не буде знову розчинено достатньої кількості металічного заліза.

За варіантом, якому віддається перевага, умови проходження реакції у разі функціонування у режимі відновлення оксиду металу до металу є по суті ідентичними умовам під час відновлення водяної пари. Тобто перевага надається тому, щоб температура та тиск у реакторі для відновлення оксиду металу були такими самими або дуже подібними до температури та тиску у реакторі для відновлення водяної пари. Таким чином, температура за варіантом, якому віддається перевага, принаймні перевищує температуру ліквідуса (тобто для системи олово/залізо температура становить приблизно 1134°C) і за варіантом, якому віддається більша перевага, вона становить щонайменше приблизно 1200°C. За варіантом, якому віддається перевага, температура не перевищує приблизно 1400°C і за варіантом, якому віддається більша перевага, не перевищує приблизно 1300°C. За варіантом здійснення, якому віддається особлива перевага, температура дорівнює приблизно 1200°C у обох реакторах, а тиск дещо перевищує атмосферний у реакторі для відновлення водяної пари і є дещо нижчим за атмосферний у реакторі для відновлення оксиду металу.

На Фіг.5 зображений реактор 500, що працює у режимі відновлення оксиду металу. За варіантом, якому віддається перевага, цей реактор є фізично ідентичним реактору для відновлення водяної пари, який показано на Фіг.4, і включає в себе ізольовані бічні стінки 502. Суміш металів 504 початково містить, головним чином, олово, хоча може бути присутньою і певна кількість заліза. Шар шлаку 506 містить оксид заліза, який утворився під час процесу відновлення водяної пари, опис якого було наведено вище. Вуглець 514, наприклад, у формі вугілля, може вдуватись через фурму 508, яка проходить через верхню стінку 512 реактора, разом із джерелом кисню, наприклад, повітрям, збагаченим киснем. За альтернативним варіантом вуглець може вводиться у реактор окремо, а джерело газоподібного кисню може вдуватись через фурму. За відновних умов, що підтримуються у реакторі для відновлення оксиду металу шляхом додання вуглецю та кисню, оксид заліза відновлюється до заліза, яке у подальшому знову розчиня-

ється у суміші розплавлених металів 504. Відхідні гази 516, наприклад, діоксид вуглецю та азот, можуть видалятись через вихідний отвір 510.

На стадії відновлення оксиду металу до шлаку може також включатись зола, що утворюється з вугілля. Шлак, який може бути пуцолановим у разі додання СаО як флюсу, може періодично або постійно видалятись, подрібнюватись та використовуватись як замітник портландцементу. За альтернативним варіантом шлак може частково гранулюватись шляхом швидкого охолодження водою. Після цього гранульований шлак може осушуватись і видалятись у відходи. Домішки у вугіллі (наприклад, сірка, хлор та фтор), які під час згоряння перетворюються на газоподібні різновиди (наприклад, діоксид сірки, хлорид водню та фторид водню), можуть видалятись шляхом вологого очищення. За альтернативним варіантом сірка може перетворюватись на сульфат амонію, який використовується як добривна сполука, а залишкові домішки можуть включатись у реакцію з метою перетворення їх на тверду речовину для того, щоб вони могли спрямовуватись у відходи. Діоксид вуглецю та азот із повітря та палива є єдиними газоподібними продуктами, що утворюються у процесі відновлення оксиду металу.

Контролювання потенціалу окиснення шлаку регулює кількість оксиду заліза, що міститься у шлаку, який відновлюється до заліза, яке після цього повертається у розплав під час відновлення оксиду металу. Це може забезпечуватись шляхом контролювання відносної кількості вугілля (або іншого вуглецевого палива) та кисню, яка вдувається у шлакову систему. Деяка кількість оксиду заліза буде розчинятись у шлаці, причому ця кількість визначається хімічним складом шлаку. Інша частина оксиду заліза може бути присутньою у шлаці у вигляді суспендованих твердих частинок, якщо шлак є насиченим оксидом заліза.

Відповідно до вищенаведеного, очевидно, що два або декілька реакторів можуть працювати паралельно для безперервного одержання водню. У міру вичерпання заліза із суміші розплавлених металів у реакторі для відновлення водяної пари, та у міру відновлення оксиду заліза до металу у реакторі для відновлення оксиду металу, їхні функції можуть змінюватись на зворотні шляхом переключення потоків до та з реакторів. Незважаючи на те, що функціонування реакторів змінюється на зворотне, переміщення металу або оксиду металу до або з реакторів не відбувається. Це чинить значний та благотворний вплив на ціну. У реакторах може використовуватись одна верхня занурена фурма для вдування водяної пари або вдування вуглецю та кисню з утворенням монооксиду вуглецю. За альтернативним варіантом може використовуватись реактор із двома фурмами (одна для водяної пари і інша для вуглецю/кисню). Можуть також передбачуватись додаткові отвори для вдування водяної пари, наприклад, у бічних стінках реактора.

На Фіг.6 представлена технологічна схема, що ілюструє безперервне одержання водню з використанням двох реакторів за цим винаходом.

У процесі одержання водню використовують два реактори 602 та 604, де один із реакторів пра-

цює у режимі відновлення водяної пари, у той час як інший працює у режимі відновлення оксиду металу. Як показано на Фіг.6, реактор 602 працює у режимі відновлення водяної пари і виробляє водень, а реактор 604 працює у режимі відновлення оксиду металу.

Водяну пару одержують шляхом нагрівання води у котлах-утилізаторах 606 та 610. Перед нагріванням у котлах вода повинна очищатись (612), наприклад, шляхом зворотного осмосу або деіонізації, для видалення забруднювачів, які можуть негативно вплинути на роботу котла або внести домішки у газоподібний водень. Водяну пару одержують у котлах і подають на реактор 602 при температурі перегріву, яка є достатньою для підтримання ізотермічних умов у реакторі 602 для відновлення водяної пари при робочій температурі, наприклад, приблизно 1200°C.

Водяну пару вдувають у реактор 602 через верхню занурену фурму 608. Верхня занурена фурма забезпечує хороше перемішування та велику площу поверхні контактування між водяною парою та сумішшю розплавлених металів для прискорення реакції відновлення водяної пари/окиснювання металу. Реактор 602 герметизується для запобігання виходу водню та водяної пари з реактора. Крім того, реактор може знаходитись під невеликим тиском для забезпечення достатнього часу контактування для водяної пари та постачання водню під тиском.

У реактор, у разі потреби, можуть додаватись інші матеріали. Наприклад, флюси 614 можуть додаватись для регулювання властивостей шару шлаку, який утворюється на поверхні суміші розплавлених металів під час окиснювання металу у ході реакції відновлення водяної пари. Можливими флюсами є  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  або  $\text{K}_2\text{O}$ . Окрім того, для компенсування втрат об'ємів металу можуть додаватись інші матеріали, наприклад, сполуки олова, каситерит або інші матеріали, наприклад, сполуки заліза або залізна руда. За варіантом здійснення, якому віддається особлива перевага, у реактор для компенсування втрат олова вдувають каситерит ( $\text{SnO}_2$ ).

Газ, що містить водень та надлишкову кількість водяної пари, видаляють з реактора 602. Газ, що містить водень, може пропускатись через котел-утилізатор 606 для нагрівання додаткового об'єму водяної пари, що сприяє збереженню теплотворної здатності. Потік водневмісного газу може включати також деякі забруднювачі, наприклад, субоксид оксиду олова ( $\text{SnO}$ ), гідратований субоксид олова ( $\text{SnO}_2\cdot\text{H}_2$ ) та захоплені тверді частинки (замороженого) шлаку, які звітряються або викидаються з ванни з металевим розплавом та шлаку, і такі забруднювачі можуть видалятись у пилоловлювальній камері 616 із тканинним фільтром. Наприклад, леткі сполуки олова можна конденсувати з потоку газу і, разом із твердими частинками шлаку, вловлювати у котлі-утилізаторі або у пилоловлювальній камері з тканинним фільтром. Після вловлювання ці матеріали можуть гранулюватись (618) і факультативно подаватись на реактор 602, який працює у режимі відновлення водяної пари, або на реактор 604, який працює у режимі відновлення оксиду металу, для видалення мета-

лу та регулювання хімічного складу шлаку. Після видалення забруднювачів, у разі їх наявності, потік газоподібного водню обробляється у конденсаторі 620 та/або охолоджувачі (не показано) для конденсації надлишкового об'єму водяної пари з потоку газоподібного водню і утворення потоку 622 газоподібного водню високої чистоти. Вода, конденсована з потоку газоподібного водню, може повторно використовуватись для додаткового вироблення водяної пари.

Одночасно у реакторі 604 відбувається відновлення оксидів металів. Оксиди металів відновлюються за допомогою відновника, такого як CO, який можна одержати шляхом вдування вугілля 624 (або іншого вуглецевого матеріалу) та кисню 626 через верхню занурену фурму 628. Як і у разі реактора 602, верхня занурена фурма 628 забезпечує хороше змішування та площу контактної поверхні між реагентами. Газ, що містить кисень, також повинен вдуватись за допомогою верхньої зануреної фури або подібного пристрою. Тверді частинки вугілля у реактор 604 можна додавати іншими способами, наприклад, простим завантаженням вугілля у реактор.

Золотвірні мінерали, які, як правило, становлять складову частину вугілля (або іншого вуглецевого матеріалу), що застосовується разом із киснем для забезпечення відновлення оксидів хімічно активних металів, додають свій внесок в утворення шару шлаку у реакторі 604. У разі використання вугілля 624 та при наявності у шлаці адекватної кількості оксиду кальцію (CaO), шар шлаку може бути побічним товарним продуктом. Як і у разі реактора 602, у реактор 604 можуть вдуватись інші матеріали, такі як флюси, наприклад, для регулювання властивостей шлаку, наприклад, його плинності або схильності до піноутворення.

Відхідний газ із реактора 604 для відновлення оксиду металу може містити діоксид вуглецю, азот та деякі забруднювачі з вугілля, наприклад, сірку. Тепло з відхідного газу може зберігатись у котлі-утилізаторі 610, де виробляють водяну пару. Після цього газовий потік може піддаватись обробці у пилловловлювальній камері 630 із тканинним фільтром для видалення твердих частинок забруднювачів. Залишкові гази можна обробляти у вапняковому скруббері 632 з утворенням нешкідливих для навколишнього середовища вихідних газів та гіпсу із сірки, що походить із вугілля. За альтернативним варіантом, сірка може оброблятися безводним аміаком з утворенням сульфату амонію, корисної сполуки для удобрення ґрунту.

Таким чином, у міру того як залізо вичерпується із суміші розплавлених металів у реакторі 602 для відновлення водяної пари, та у міру того, як оксид заліза відновлюється до металу у реакторі 604 для відновлення оксиду металу, їхні функції можуть змінюватись на зворотні шляхом переключення потоків до та з реакторів. Перед переключенням потоків газів реактори можуть продуватись для видалення залишкових газів та забруднювачів, у разі їх наявності. Відповідно, газоподібний водень може вироблятися по суті безперервним чином.

Газоподібний водень, що виробляється за цим

винаходом, за варіантом, якому віддається перевага, може мати високу чистоту. За варіантом, якому віддається перевага, газовий потік містить щонайменше приблизно 30% (об'єм.) водню та залишок, що складається, головним чином, з води у формі водяної пари. За варіантом, якому віддається перевага, чистота водню перевищує приблизно 99% або за варіантом, якому віддається більша перевага, перевищує приблизно 99.9% після видалення залишкової води у конденсаторі. Перевага цього винаходу полягає у тому, що газоподібний водень не потребує відділення від газів іншого типу, наприклад, монооксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, як у разі водню, виробленого за способом конверсії метану водяною парою або газифікації вугілля. За допомогою цих двох способів зараз виробляється основна маса водню. У разі, коли різновиди вуглецю (наприклад, CO) є наявними у потоці вихідного газу, наприклад, унаслідок присутності розчиненого вуглецю у суміші розплавлених металів, газ може видалятися та спалюватися для одержання тепла доти, доки чистота водню не досягне достатнього рівня. Тобто перед тим, як великі кількості водню будуть одержані шляхом окиснювання хімічно активного металу, будь-який наявний вуглець буде за варіантом, якому віддається перевага, реагувати з водяною парою з утворенням CO. Окрім того, спосіб та апарат за цим винаходом надають можливість одержання великих об'ємів чистого газоподібного вуглецю за низькою ціною. Газоподібний водень має теплотворну здатність приблизно 51623 британські теплові одиниці/фунт (120,075кДж/кг) і може використовуватись як складова частина горючого газу. Водень може також використовуватись для процесів гідрогенізації та у виготовленні напівпровідників. Крім того, водень використовується безпосередньо як паливо у паливному елементі, наприклад, протонообмінному мембранному паливному елементі (PEMFC).

Один з аспектів цього винаходу спрямовується на обробку вугілля з одержанням з нього енергії з одночасним зведенням до мінімального рівня викидів у атмосферу шкідливих побічних продуктів, які, як правило, пов'язуються з перетворенням вугілля на енергію. Цей спосіб надає можливість добування доступного енергетичного вмісту вугілля у формі середньокалорійного газу з одночасним зменшенням викидів у атмосферу шкідливих побічних продуктів.

Сполучені Штати та багато інших регіонів, у тому числі регіони третього світу з нерозвиненою енерговиробною інфраструктурою, є відносно багатими на вугілля. Одна із проблем, пов'язаних із використанням вугілля, полягає у тому, що вугілля, як правило, повинно очищатись або позбавлятися свого вмісту мінеральних речовин, у тому числі сірки; однак, як правило, існує додаткова потреба у очищенні продуктів згоряння газу для задоволення вимог стандартів охорони навколишнього середовища.

Перевага цього винаходу полягає у тому, що вугільна сировина може включати низькосортне вугілля, у тому числі високосірчане та інше низькосортне вугілля. Таке низькосортне вугілля є легкодоступним за низькою ціною. Термін "низькосор-

тне вугілля", який використовується у цьому описі, означає вугілля із вмістом сірки, що перевищує 2% (мас), та вмістом золи, що перевищує 10% (мас).

Взагалі, спосіб за цим винаходом включає надання вугільної сировини для гідрогенізаційної установки та введення у контакт вугільної сировини з технологічним газом, що містить Нг, вироблений відповідно до вищенаведеного. Вуглеводні у вугіллі, які є леткими, будуть реагувати з воднем з утворенням метану ( $\text{CH}_4$ ). Відхідні гази гідрогенізаційної установки можуть, у разі потреби, очищатись з одержанням чистого висококалорійного газоподібного продукту. Частина цього газоподібного продукту може спалюватись у генераторі з комбінованим циклом, використовуючи перевагу цього генератора, що полягає у високому коефіцієнті перетворення теплової енергії на електричну. Інша частина згаданого газоподібного продукту може спалюватись у звичайному котлі з нелетким вуглецем, який одержують на гідрогенізаційній установці. Вуглець буде по суті вільним від сірки, оскільки газоподібний водень є сильним десульфуративним агентом. За одним із варіантів здійснення, інша частина вуглецю, який одержують на гідрогенізаційній установці, може повторно використовуватись на стадії відновлення оксиду металу, де оксид металу відновлюється до хімічно активного металу. Таким чином, вугілля переважно розподіляється на леткі речовини (що піддаються обробці воднем) та зв'язаний вуглець (що реагує з киснем).

Як показано на Фіг.7, вугілля 702, факультативно з іншими органічними речовинами, спочатку подається на підігрівник 704, де його температура підвищується. Після цього підігріте вугілля подається на гідрогенізаційну установку 706, де воно контактує з газоподібним воднем 705, який одержують за способом, опис якого було наведено вище.

Гідрогенізаційною установкою 706 може бути реактор із псевдозрідженим шаром або інший реактор, придатний для обробки твердих частинок вугілля. Згадана установка, за варіантом, якому віддається перевага, працює під тиском навколишнього середовища або таким, що майже наближається до нього, наприклад, під тиском, що не перевищує приблизно 5 фунт/дюйм<sup>2</sup> (34 кПа).

Економічною перевагою цього винаходу є те, що гідрогенізаційна установка 706 не працює під значно підвищеним тиском. Значно підвищений тиск дійсно забезпечує одержання додаткової кількості метану, який є дуже висококалорійним газом. З метою перетворення вугілля на чисту енергію, однак, набагато дешевше виробляти горючі гази, монооксид вуглецю та водень, з коксу, що є залишковим продуктом стадії гідрогенізації. Гази, які одержують унаслідок реакції між коксом та водяною парою ( $\text{CO}$  &  $\text{H}_2$ ), об'єднують із метаном після гідрогенізації з одержанням цінного середньокалорійного газу. Реакція у гідрогенізаційній установці 706 здійснюється за варіантом, якому віддається перевага, при температурі щонайменше приблизно 700°C та за варіантом, якому віддається перевага, при температурі, яка не перевищує приблизно 1100°C, наприклад, у межах від приблизно 800°C до приблизно 900°C. Реакція, що відбувається у гідрогенізаційній установці, є екзо-

термічною, тому потреба у додатковій зовнішній теплоті є мінімальною.

Вугілля являє собою складну суміш хімічних сполук, які є, головним чином, органічними сполуками. Вугілля є переважно вуглеводнем, однак воно містить домішки, наприклад, сірку та азот. Ці домішки, що виділяються під час згоряння вугілля, у разі вивільнення у атмосферу призводять до утворення сірчаної та азотної кислоти і повинні видалятися із відхідних газів електростанції, що працює на вугіллі. Крім того, під час згоряння вугілля вуглець зв'язується з атмосферним киснем з утворенням  $\text{CO}_2$ , добре відомого парникового газу, який вловлює тепло Землі.

За цим винаходом, коли вугілля 702 обробляють на гідрогенізаційній установці 706 газоподібним воднем 705, це вугілля не спалюють. Воно, скоріше, нагрівається для видалення його летких складових. Ці леткі складові переважно утворюють висококалорійний газоподібний продукт, що складається, головним чином, з метану. Залишок після видалення летких речовин очищають за допомогою водню, з видаленням у тому числі сірки та азоту, і одержаний очищений вуглець (наприклад, кокс 707) може: (а) спалюватись у звичайному котлі з метаном без надлишкового утворення шкідливих побічних продуктів; (б) перетворюватись на монооксид вуглецю та водень, які додаються до метану з гідрогенізаційного реактора 706 з одержанням середньокалорійного газу для спалювання; (с) активуватись киснем та водяною парою з утворенням активованого вугілля 716; або (d) включатись до будь-якої з комбінацій вищенаведених пунктів.

Потік газу, що містить метан, який одержують шляхом реакції гідрогенізації, може пропускатись через котел-утилізатор 708 для збереження теплотворної здатності потоку газу. Після цього вапняковий, вапняний або аміачний скруббер 710 може використовуватись для видалення забруднювачів із потоку метанвмісного газу, наприклад, сірки, з одержанням, таким чином, метанвмісного газу 712 високої чистоти. Сірка у вугіллі буде утворювати сульфід водню ( $\text{H}_2\text{S}$ ), який може видалятися із газоподібного метану. Перевага віддається очищенню газоподібного метану перед спалюванням, у разі, якщо воно передбачається, оскільки наслідком спалювання є утворення потоку газу більшого об'єму.

Газоподібний метан може спалюватись на місці для вироблення електроенергії або піддаватись обробці для видалення  $\text{CO}$  (у разі наявності) і надаватись кінцевим споживачам у вигляді дуже сухого газу (вміст рідкої фази за стандартом Американського нафтового інституту не більше ніж 112 мг/м<sup>3</sup>). Крім того, частина  $\text{CH}_4$  може повторно використовуватись у інших операціях на установці для одержання технологічного тепла. Наприклад, частина  $\text{CH}_4$  може повертатись на пароперегрівач 714.

Гідрогенізація переважно видаляє домішки з вугілля 702 з утворенням чистого коксу 707. Кокс 707, у разі потреби, може піддаватись обробці на установці 718 для активації/окиснення з одержанням: (а) чистого активованого вугілля 716; (б) чистого коксу; (с) змішаного газу, що містить водень



та монооксид вуглецю; або (d) комбінації вищенаведених пунктів.

За одним із варіантів здійснення цього винаходу частина коксу 707 може повторно використовуватись для відновлення оксиду металу у реакторі для відновлення оксиду металу (Фіг.5). Вуглець буде перетворюватись на CO, і зола буде включатись до шлаку, який може періодично видалятися. Залишковий кокс із гідрогенізаційної установки 706 може спалюватись у звичайному котлі з метаном для одержання додаткової енергії.

Крім того, частина газоподібного водню 705, який виробляють шляхом відновлення водяної пари, може відводитись із гідрогенізаційної установки 706 і використовуватись безпосередньо як паливне джерело само по собі або у поєднанні з газоподібним метаном. Водень, наприклад, може безпосередньо спалюватись у котлі, двигуні внутрішнього згоряння або у паливному елементі.

Як обговорювалось вище, головною сировиною для гідрогенізаційної установки за цим винаходом може бути як низькосортне, так і високосортне вугілля. Дійсно, низькосортна вугільна сировина може бути вигідною, оскільки вона є, взагалі, доступною за низькою ціною. За одним із варіантів здійснення вугільною сировиною є низькосортне вугілля, вміст сірки у якому становить щонайменше 1% (мас), за варіантом, якому віддається більша перевага, щонайменше приблизно 2% (мас). Це вугілля може піддаватись попередній обробці, наприклад, тонко подрібнюватись із видаленням вологи. Це вугілля, наприклад, бажано піддавати тонкому подрібненню для одержання частинок, максимальний розмір яких не перевищував би приблизно 1мм. У разі, коли сировиною є тонкоподрібнене вугілля, наслідком процесу гідрогенізації є високочистий та тонкоподрібнений вуглець.

Наслідком гідрогенізації за цим винаходом є перетворення летких речовин (наприклад, вуглеводнів) вугілля на метан. За варіантом, якому віддається перевага, на метан перетворюється щонайменше приблизно 90% (мас), за варіантом, якому віддається більша перевага, щонайменше приблизно 95% (мас), та за варіантом, якому віддається ще більша перевага, щонайменше приблизно 99% (мас.) легкої речовини.

Як обговорювалось вище, вугілля часто містить забруднювачі, у тому числі сірку у великій кількості. Спосіб за цим винаходом переважно та одночасно видаляє забруднювачі з частки вугілля, яку складають леткі речовини, а також із залишкового коксу. Сірка, наприклад, реагує з газоподібним воднем і утворює сульфід водню, який може легко видалятися із потоку відходів.

Крім того, спосіб за цим винаходом надає можливість вироблення енергії з вугільної сировини з одночасним утворенням значно меншої кількості діоксиду вуглецю на кіловат-годину виробленої енергії, аніж та, що звичайно утворюється при виробленні енергії на звичайній електростанції, що працює на вугіллі. Це нижче співвідношення між кількістю діоксиду вуглецю та виробленими кіловат-годинами електричної енергії виникає завдяки

тому, що за способом згідно цього винаходу вугілля, тверде паливо, перетворюється на середньокалорійне газоподібне паливо. Ефективність перетворення теплової енергії на електричну (що виражається у відсотках) для твердого палива коливається у межах від завбільшки двадцяти до тридцяти з невеликим відсотків, у той час як для газоподібного палива ефективність перетворення теплової енергії на електричну становить 55-60%. Зменшення викидів діоксиду вуглецю є важливим фактором для навколишнього середовища і додатково підвищує цінність цього способу.

Як обговорювалось вище, вуглець, який одержують на гідрогенізаційній установці, може бути активованим вугіллям. Активоване вугілля являє собою аморфну форму вуглецю, що відрізняється високою адсорбційною здатністю відносно багатьох газів, пари та колоїдних твердих речовин. Площа внутрішньої поверхні активованого вугілля перевищує декілька сотень м<sup>2</sup>/г і густина є не більшою за приблизно 0,85г/см<sup>3</sup>. Активоване вугілля має високу ціну і може використовуватись для очищення повітря та води, обробки відходів, видалення ртуті (Hg) та SO<sub>x</sub> із відхідних газів тощо. Таким чином, процес гідрогенізації, у разі його застосування відносно вугілля, забезпечує одержання висококалорійного газу, а також цінного побічного продукту.

Окрім вугілля, обробці можуть також піддаватись інші типи сировини, що містить вуглеводень, з одержанням цінного газу, що містить метан (CH<sub>4</sub>). Сировина подається на гідрогенізаційну установку, де при високій температурі вводиться в контакт із великими об'ємами газової суміші, що містить H<sub>2</sub>, завдяки чому частина сировини перетворюється на CH<sub>4</sub>.

Одна з переваг цього винаходу полягає у тому, що сировиною може бути фактично будь-яка сировина, що містить вуглеводень, у тому числі така сировина, що є доступною за дуже низькою або навіть від'ємною чистою вартістю.

За одним із варіантів здійснення, сировиною є міські відходи. Міські відходи можуть включати звичайні побутові та промислові тверді відходи, небезпечні відходи, відходи тваринництва, необроблений осад, тверді неметалеві відходи установок для подрібнення автомобілів (ASR), утильні гумові покришки тощо. Міські відходи є, звичайно, доступними за від'ємною чистою вартістю, оскільки муніципалітети, як правило, за видалення та знищення відходів виплачують винагороду-заохочення.

За даними Агентства охорони навколишнього середовища (США), міські відходи Сполучених Штатів за 1998 рік становили 220 мільйонів тон. Кількість відходів на людину постійно зростає з 2,7фунтів (1,224кг) на людину на день у 1960 році, до 3,7фунтів (1,678кг) на людину на день у 1980 році і приблизно 4,5фунтів (2,041кг) на людину на день у 1998 році. Складові міських відходів (перед утилізацією) у Сполучених Штатах у 1998 році, за даними Агентства охорони навколишнього середовища, наведені у Таблиці 3.

Таблиця 3

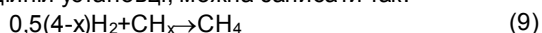
Середній склад міських відходів

Складова	Відсоток
Папір	38,2%
Рослинні відходи	12,6%
Пластик	10,2%
Харчові відходи	10,0%
Метали	7,6%
Гума, шкіра та ганчір'я	7,0%
Скло	5,7%
Деревина	5,4%
Інше	3,3%

Коли сировиною є міські відходи, ця сировина, у разі потреби, може піддаватись обробці та сортуватись. Наприклад, магнітні метали, такі як залізо та сталь, можуть легко видалятись та продаватись на брухт. Факультативно матеріали на основі целюлози (наприклад, папір та деревина) також можуть видалятись із сировини для зменшення у ній рівня сполук кисню. Наприклад, для відокремлення легкої, відносно сухої частини відходів, яка містить, наприклад, папір та картон, рослинні обрізки та деревину, можна вдаватись до пневмосортування. Залишковий матеріал, який містить харчові відходи, пластик, гуму, шкіру, кольорові метали та скло, може сортуватись шляхом гідралічної класифікації. Кольорові метали та скло можуть утилізуватись на стороні.

Як обговорювалось вище, термін "міські відходи" може включати не лише побутові та загально-технічні відходи, але і специфічні відходи, наприклад, тверді неметалеві відходи установки для подрібнення автомобілів або паперовий пил. Тверді неметалеві відходи установки для подрібнення автомобілів, які є по суті неметалевими компонентами утилізованого автомобіля, являють собою різноманітну суміш пластику, скла, гуми, волокна, невиданих металів та бруду. Вміст пластику у твердих відходах установки для подрібнення автомобілів становить, як правило, приблизно 20% (мас.) і зростає, оскільки збільшується кількість пластичних мас, використовуваних у конструкції автомобіля. Зараз тверді неметалеві відходи установки для подрібнення автомобілів вивозять на смітник, і у деяких регіонах були запропоновані законодавчі акти, за якими ці тверді відходи класифікуються як небезпечні, що значно підвищує вартість їх усунення. Таким чином, перетворення твердих неметалевих відходів установки для подрібнення автомобілів на корисний газопродукт забезпечило б значну економію коштів на екологію та захист навколишнього середовища.

Міські відходи, як і вугілля, можуть розподілятися при нагріванні на леткі речовини та зв'язаний вуглець. Хімічний склад летких речовин, що вивільнюються з міських відходів, взагалі може бути виражений як  $C_nH_x$ . Таким чином, реакцію, що відбувається під час введення у контакт відходів із великим об'ємом газоподібного водню у гідрогенізаційній установці, можна записати так:



Перевагою є те, що за способом згідно цього винаходу із відходів одержують великий об'єм горючого газу. З 1 тони міських відходів можна одержати приблизно 48550 фут<sup>3</sup> (137,5 м<sup>3</sup>) газу, що містить приблизно 19,9 млн. британських теплових одиниць (21 млн. кДж). Згаданий газ приблизно на 82% складається з монооксиду вуглецю, на 16% із метану та на 2% із водню і містить приблизно 410 британських теплових одиниць на фут<sup>3</sup> (15,27 · 10<sup>3</sup> кДж/м<sup>3</sup>).

За іншим варіантом здійснення сировиною може бути речовина, що містить вуглеводень, наприклад, сира нафта, бітумінозний пісок тощо. Сира нафта являє собою суміш рідких вуглеводнів, яку добувають із земної кори для використання як паливо та різноманітні нафтові продукти. Оскільки сира нафта являє собою суміш надзвичайно різноманітних складових, та в різних пропорціях, її фізичні властивості коливаються у широкому діапазоні, і багато сирих нафт мають дуже низьку ціну унаслідок присутніх у них забруднювачів. Цей винахід у варіанті, якому віддається перевага, надає можливість обробки таких низькосортних сирих нафт з одержанням корисного газопродукту.

Бітумінозний пісок являє собою відклад сипкого піску або частково затвердлого пісковику, насичений бітумом високої в'язкості. Нафту, яку добувають із бітумінозного піску, звичайно називають синтетичною нафтовою сировиною, і вона являє собою потенційно важливу форму викопного палива. Добування нафти з бітумінозного піску є, однак, важким і дорогим процесом.

Цей винахід у варіанті, якому віддається перевага, надає можливість одержання корисного газопродукту з дешевого бітумінозного піску.

Належним чином буде оцінене також те, що суміш двох або декількох із вищезгаданих складових може використовуватись як сировина. Наприклад, потік відсортованих міських відходів може доповнюватись розмеленим вугіллям.

Ще інший аспект цього винаходу спрямовується на одержання аміаку з використанням газоподібного водню та газоподібного азоту як реагентів. Одним із важливих аспектів способу за цим винаходом є одержання *in situ* великих об'ємів  $H_2$  за відносно невеликою ціною. Гадають, що однією з головних перешкод для відомих способів одержання аміаку є необхідність у високих об'ємах газоподібного водню та висока ціна, пов'язана з газоподібним воднем. Відповідно до цього винаходу великі об'єми газоподібного водню можуть рентабельно вироблятися *in situ*.

За цим винаходом азот та водень об'єднують із мольним співвідношенням  $H_2:N_2$  приблизно 3:1 з метою максимального збільшення одержання аміаку ( $NH_3$ ). За звичайним способом одержання аміаку газ, що містить водень та азот, під тиском приблизно 200 ат (19,6 МПа) пропускають над каталітичним залізом при температурі у межах від приблизно 380°C до приблизно 450°C.

На фіг.8 представлено спосіб одержання аміаку, що включає відомі способи одержання газоподібного водню та газоподібного азоту. Для одержання водню воду 801 подають у котел 802, і водяну пару подають в один із реакторів 810 або

812. Після цього газоподібний водень спочатку подають в конденсатор 820 для видалення води, потім у контур 848 синтезування аміаку.

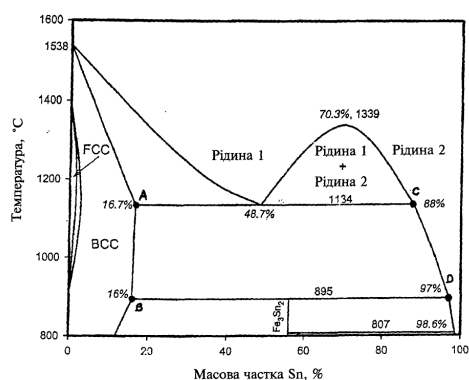
Одночасно повітря 800 подають в реактор 811 для окиснювання для видалення кисню з повітря з одержанням потоку 825 газоподібного азоту. За варіантом здійснення, ілюстрованим Фіг.6, реактор 811 являє собою реактор для окиснювання металу, у той час як реактор 813 являє собою реактор для відновлення оксиду металу. За варіантом, якому віддається перевага, один реактор може використовуватись для постачання відновного газу для роботи обох установок: одержання водню і одержання азоту.

Таким чином, газоподібний водень 824 та газоподібний азот 825 постачаються в контур 848 синтезування аміаку. Контур синтезування аміаку, за варіантом, якому віддається перевага, працює під підвищеним тиском, наприклад, до приблизно 200ат (19,6МПа). Окрім того, контур 848 синтезування аміаку працює при підвищеній температурі і

може вмішувати каталізатор. Одержання аміаку з водню та азоту ілюструється у патенті США №4,600,571 на ім'я Маккерролл (McCarroll) та інші; патенті США №4,298,588 на ім'я Пінто (Pinto); та у патенті США №4,088,740 на ім'я Генса (Gaines). Кожен зі згаданих патентів США включено до цього опису шляхом посилання у повному обсязі.

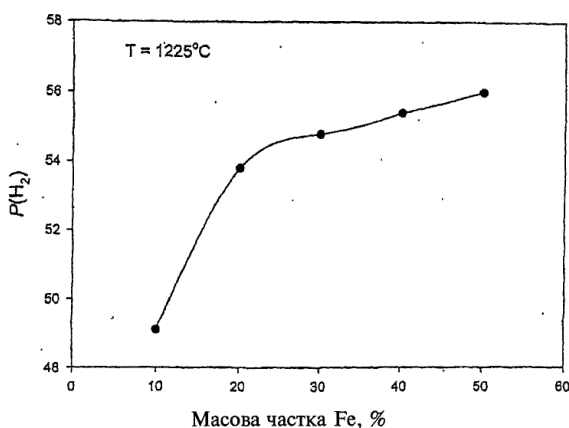
Існує цілий ряд варіантів використання виробленого аміаку. Аміак, наприклад, може перетворюватись на сечовину для використання у добривах. Аміак може також використовуватись для зменшення викидів  $\text{NO}_x$  електростанцій, що працюють на вугіллі, а також для одержання різних сполук, що містять амоній.

Було наведено докладний опис різних варіантів здійснення цього винаходу, очевидно, однак, що фахівці у цій галузі техніки зможуть запропонувати модифікації та адаптації цих варіантів здійснення. Слід розуміти, однак, що такі модифікації та адаптації входять до сутності та обсягу цього винаходу.

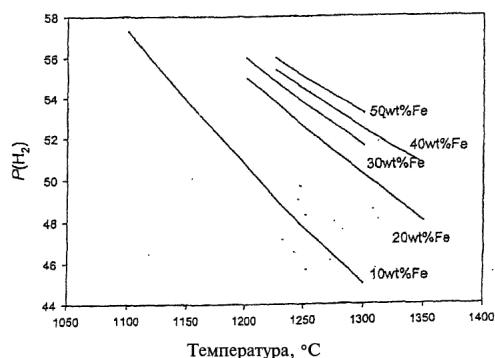


FCC – гранецентрована кубічна решітка;  
BCC – об'ємно-центрована кубічна решітка

ФІГ. 1

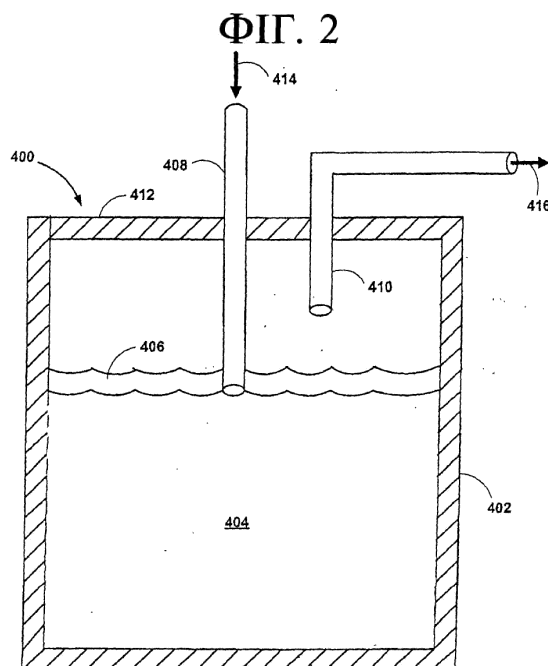


ФІГ. 2

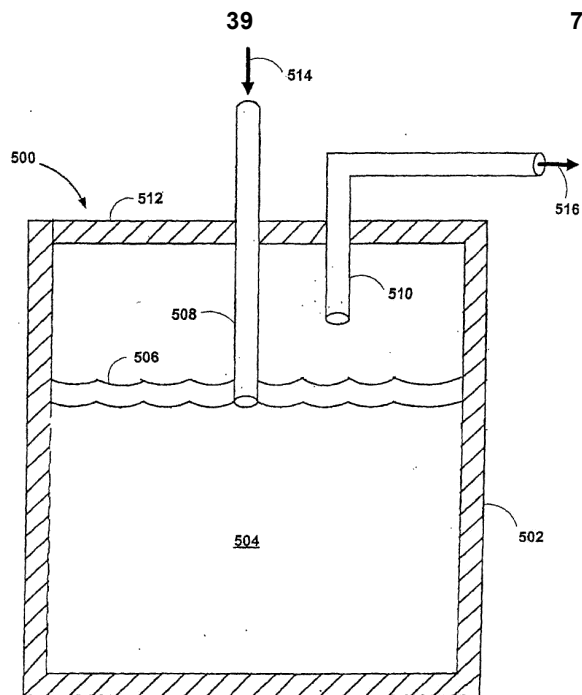


wt% – масова частка, %

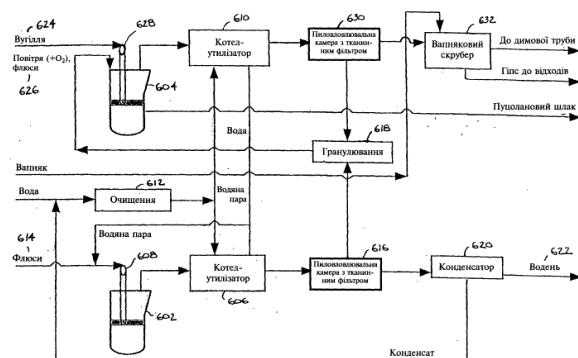
ФІГ. 3



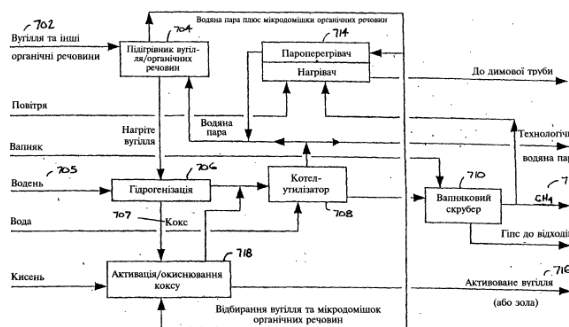
ФІГ. 4



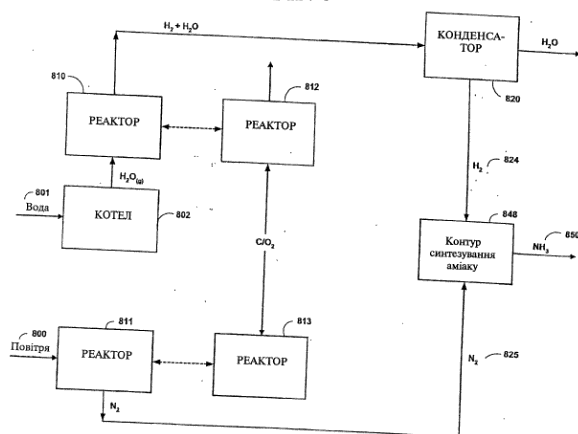
ФІГ. 5



ФІГ. 6



ФІГ. 7



ФІГ. 8