

28 grudnia 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO16 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 9314.

Kl. ~~12~~ i T.

120, 1/10

Maria Casale-Sacchi
(Rapallo, Włochy),
Renato Casale
(Rapallo, Włochy)
i Lucia Casale
(Rapallo, Włochy).

Sposób otrzymywania wodoru.

Zgłoszono 21 czerwca 1927 r.

Udzielono 6 września 1928 r.

Pierwszeństwo: 25 czerwca 1926 r. (Włochy).

Z pośród wielu dotychczas stosowanych sposobów otrzymywania wodoru jedynie sposób elektrolityczny daje produkt czysty, wszystkie inne sposoby dają produkty, wymagające zawsze oczyszczania częstokroć kosztownego i uciążliwego.

Wiadomo powszechnie, że aktywność tak zwanych substancji katalitycznych znacznie słabnie lub całkowicie zanika w obecności choćby najlżejszych śladów pewnych zanieczyszczeń tak zwanych trujących katalizatorów, jest więc oczywiście,

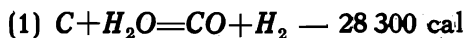
że substancje przeznaczone do reakcji katalitycznych muszą być bardzo czyste.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest otrzymywanie wodoru, którego zastosowanie w rozmaitych ważnych procesach katalitycznych stale wzrasta.

Znany sposób otrzymywania wodoru polega na katalitycznej przeróbce gazu wodnego, mianowicie gaz wodny, otrzymany znanymi sposobami i zawierający zwykle około 50% wodoru i 40% tlenku węgla, przeprowadza się razem z parą

ponad katalizatorem (przeważnie żelazem, jego tlenkami albo metalami z grupy żelaza), a następnie w odpowiednich warunkach temperatury oddziela się dwutlenek węgla od wodoru.

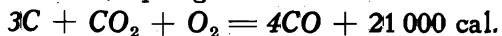
Zachodzą tu następujące reakcje:



Jednakże sposób powyższy wykazuje następujące wady: przedewszystkiem otrzymywanie gazu wodnego nie jest ciągle lecz odbywa się z przerwami, a oprócz tego wódor otrzymany przez katalizę gazu wodnego zawiera zawsze siarkowodór, siarkowe związki węglowodorów oraz zmienne ilości węglowodorów, składające się głównie z metanu, który częściowo wywiązuje się z paliwa, częściowo zaś tworzy się w okresie otrzymywania gazu wodnego, na skutek obecności wielkiej ilości wodoru, pochodzącego z wody. Węglowodory nie wpływają szkodliwie na katalizator, lecz zbierają się w urządzeniu podczas procesu kołowego w takiej ilości, że usuwanie ich staje się konieczne. Siarkowodór oraz siarkowe związki węglowodorów są truciznami dla katalizatorów w procesach, w których taki wódor bierze udział, co również znacznie obniża aktywność substancji stosowanej jako katalizator przy katalizie gazu wodnego. Całkowite usunięcie tych trucizn jest bardzo utrudnione i może być wykonane za pomocą rozmaitych proponowanych i patentowanych sposobów.

Niedogodności powyższych można uniknąć, stosując sposób otrzymywania wodoru według wynalazku, który polega na tem, że mieszaninę tlenu i dwutlenku węgla z azotem albo bez niego przeprowadza się ponad paliwem ogrzanem do wysokiej temperatury, utworzony tlenek węgla przy pomocy pary przetwarza się katalitycznie na dwutlenek i oddziela go od wodoru.

Mieszaninę gazową, zawierającą dwutlenek węgla i tlen, przeprowadza się ponad rozżarzonym węglem, przyczem tak się dobiera stosunek ilościowy poszczególnych gazów, żeby reakcja była egzotermiczna, np. zgodna z równaniem:



Aby w stanie równowagi zredukować do minimum ilość dwutlenku względem tlenku węgla, korzystnie jest prowadzić reakcję w wysokiej temperaturze, np. przy 1000°C. Dwutlenek węgla znajdujący się w stanie równowagi z tlenkiem węgla występuje faktycznie w ilości minimalnej, wynoszącej zaledwie 0,9% (patrz Boudouard Z. angew. Chem. 1900,812). W tej temperaturze niewielkie ilości metanu i innych węglowodorów, które mogłyby znajdować się jednocześnie, rozkładają się na węgiel i wódor.

Przy pracy sposobem powyższym siarka zawarta w paliwie zostaje utleniona na dwutlenek siarki dzięki nieobecności wodoru w generatorze tlenku węgla. W ten sposób otrzymuje się mieszaninę, złożoną z tlenku węgla z niewielką ilością dwutlenku węgla oraz dwutlenku siarki, które dają się łatwo usunąć, np. przez absorbcję zapomocą alkaliów.

Tlenek węgla, wolny od wymienionych zanieczyszczeń, poddaje się katalizie z parą, a dwutlenek węgla, utworzony według równania (2), można odzyskiwać i częściowo zużytkowywać ponownie do otrzymywania tlenku węgla.

Przy porównywaniu termicznego efektu reakcji wytwarzania gazu wodnego z efektem termicznym wyżej wyjaśnionej reakcji otrzymywania tlenku węgla, biorąc pod uwagę, że w ostatniej reakcji para nie bierze udziału, łatwo zrozumieć, że oprócz wyżej wymienionej korzyści otrzymywania dwutlenku siarki zamiast siarkowodoru i siarkowych związków węglowodorów, proces niniejszy wykazuje większą ekonomiczność.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się do zabiegów wymienionych w opisie, ponieważ proces ten można wykonywać w sposób nieciągły, np. zatrzymując się wyłącznie na gazowaniu paliwa z tlenkiem węgla. W tym przypadku reakcja jest endotermiczna i dwutlenek węgla należy wprowadzać naprzemian z porcjami tlenu albo powietrza w celu podtrzymania spalania. Dalej proces można wykonać, stosując mieszaninę azotu, tlenu i dwutlenku węgla tak, ażeby otrzymać ostatecznie mieszaninę azotu z wodorem, odpowiednią do syntezy amoniaku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wodoru, znamienny tem, że mieszaninę gazową tlenu i dwutlenku węgla prowadzi się ponad paliwem ogrzanem do wysokiej temperatury, utworzony tlenek węgla poddaje się katalizie z parą wodną, a wytworzony dwutlenek oddziela się od wodoru.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że paliwo gazuje się w wysokiej temperaturze w zetknięciu z wprowadzanymi naprzemian porcjami tlenku węgla i tlenu albo powietrza, przy czem tlen lub powietrze służą do podtrzymywania spalania paliwa podczas jego gazowania.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, znamienna tem, że się stosuje mieszaninę azotu, tlenu i dwutlenku węgla, a w mieszaninie poreakcyjnej otrzymuje się azot z wodorem.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że część tlenku węgla, utworzonego podczas katalizy, używa się do otrzymywania wyjściowej mieszaniny gazów.

Maria Casale-Sacchi

Renato Casale.

Lucia Casale.

Zastępca: I. Myszczyński.

rzecznik patentowy.