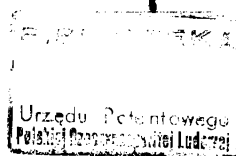


Warszawa, 21 stycznia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C10K 1/34



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20814.

Kl. 26 d, 8/02.

Chemiczny Instytut Badawczy
(Warszawa, Polska).

**Sposób częściowego usuwania tlenu węgla z gazów technicznych,
zwłaszcza z gazu świetlnego.**

Zgłoszono 7 listopada 1932 r.

Udzielono 10 grudnia 1934 r.

Znane są sposoby usuwania z gazów technicznych tlenu węgla, jako działającego szkodliwie bądź na katalizatory przy syntezie np. amoniaku, bądź ze względu na jego właściwości trujące przy użyciu tych gazów do celów opałowych lub oświetleniowych.

Są to metody bądź biochemiczne, jak metoda Fischera, bądź katalityczne, fizyczne, chemiczne i fizyko-chemiczne.

Niektóre z tych metod polegają na pochłanianiu tlenu węgla przez odczynniki chemiczne, według innych przeprowadza się tlenek węgla bądź w dwutlenek węgla, dający się łatwo usunąć z mieszaniny gazowej, lub na drodze katalitycznej w metan i jego pochodne, które mogą być od-

dzielone przez frakcjonowane wymrażanie pod ciśnieniem lub też mogą pozostawać w mieszaninie gazowej, jako nieposiadające właściwości trujących dla organizmów żyjących. Wreszcie według metody Georges'a Claude'a z gazów, przeznaczonych do syntezy amoniaku, tlenek węgla usuwa się przez przeprowadzenie go pod bardzo dużym ciśnieniem, mianowicie około 1000 atm, i przy użyciu odpowiednich katalizatorów głównie w metanol. Przy sposobach katalitycznych wymagane jest przytem użycie przeważnie czystych gazów lub stosowanie specjalnego oczyszczania gazów technicznych, w celu usunięcia domieszek, a głównie związków siarkowych i węglowodorów metali, szkodliwie działających na

katalizatory. Znany jest również sposób, opisany w patencie Nr 6305, otrzymywania między innymi związkami również alkoholu metylowego bezpośrednio z gazów technicznych, jednak przy tym sposobie ilość tlenku węgla, zawarta w składzie końcowym gazu, nie tylko się wyraźnie nie zmniejsza, lecz nawet nieco wzrasta, w porównaniu z gazem wyjściowym, a więc ten sposób nie może być stosowany do usuwania tlenku węgla z gazu świetlnego.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób uszlachetniania gazów technicznych, otrzymywanych w wytwórniach gazowych i zawierających tlenek węgla oraz wodór, bez specjalnego usuwania z nich związków, zatruwających katalizatory, polegający na przetwarzaniu zawartego w gazach tlenku węgla częściowo w alkohol metylowy, a częściowo w węglowodory gazowe lub ciekłe. Według sposobu niniejszego gazy przepuszcza się przez katalizator obojętny, np. cynko - chromo - miedziowy, umieszczony wśród rozdrobnionej miedzi lub jej stopu, w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem, nieprzekraczającym 600 atm.

Wykryto bowiem, że stosując katalizator cynko - chromo - miedziowy lub podobny, otrzymany przez strącenie sodą z roztworu azotanu cynku, azotanu miedzi i chromianu potasowego, wymycie rozpuszczalnych węglanów i azotanów, zmieszanie otrzymanego osadu z pyłem miedzi lub jej stopami, wysuszenie i redukcję mieszaniny w atmosferze wodoru i tlenku węgla pod ciśnieniem, oraz używając mieszanego gazu świetlnego, otrzymywany bezpośrednio z gazowni miejskiej, bez żadnego dodatkowego oczyszczania, w temperaturze około 300° i pod ciśnieniem od 200 do 600 atm, można usunąć tlenek węgla z tych gazów bez zmniejszenia wydajności produktów końcowych, a więc bez zatrucia katalizatora. Zjawisko to tłumaczy się odtruwającym działaniem miedzi względnie jej sto-

pów, które w temperaturze podwyższonej zdolne są rozkładać karbonylki i związki siarkowe, tworząc jednocześnie połączenia, nie tylko niewpływające szkodliwie na katalizatory, lecz raczej sprzyjające procesowi katalizy, gdyż początkowa wydajność metanolu stale wzrasta i, osiągnąwszy maksimum, pozostaje na jednym poziomie przez długi czas.

Sposób niniejszy należy ściśle odróżniać od sposobu Claude'a, według którego należy stosować znacznie wyższe ciśnienia, bo około 1000 atm, oraz odmienne katalizatory. Również sposób niniejszy należy odróżniać od sposobu podług patentu Nr 6305, według którego ilość tlenku węgla w gazach końcowych pozostaje prawie ta sama, ilość zaś wodoru wybitnie spada, wobec dodatkowego jego zużycia do reakcji uwodorniania, gdy tymczasem przy sposobie niniejszym reakcja idzie w kierunku redukcji tlenku węgla na metanol i węglowodory gazowe.

Jako przykład działania katalizatorów według sposobu niniejszego mogą posłużyć wyniki, otrzymane przy usuwaniu tlenku węgla z gazu świetlnego, poddanego działaniu powyższego katalizatora, rozproszonego w pyłe miedziowy, w temp. 300° pod ciśnieniem 230 atm.

Skład	Gazu wyjściowego % wagowe	Gazu otrzymanego % wagowe
CO ₂	7,7	1,9
C _n H _m	0,5	3,0
O ₂	2,5	0,0
CO	54,8	10,4
H ₂	10,9	2,8
CH ₄	10,1	18,2
N ₂	13,5	11,6
CH ₃ OH	—	36,0
H ₂ O	—	11,5
Strat	—	4,6
Razem	100,0	100,0

W procentach objętościowych:

Skład	Gazu wyjściowego przed syntezą % objętość.	po syntezie %
CO ₂	2,0	0,8
C _n H _m	0,2	0,4
O ₂	0,9	0,0
CO	22,3	10,8
H ₂	61,8	40,7
CH ₄	7,3	34,9
N ₂	5,5	12,4
Razem	100,0	100,0

Jak widać z powyższego, już pod ciśnieniem 230 atm ilość tlenu węgla w gazie zmniejsza się z 22,3% do 10,8%, czyli z ilości ogólnej 54,8% wagowych tlenu węgla pozostaje tylko 10,4%. Natomiast zawartość wodoru spada z 61,8% tylko do 40,7%. Zwiększając ciśnienie, można ilość tlenu węgla zredukować w stopniu jeszcze większym i wreszcie osiągnąć w ten sposób praktyczne usunięcie go z gazów. Wydajność czystego alkoholu metylowego, wynosząca w tym przykładzie równo 36,0%, wzrasta wraz z wzrostem ciśnienia oraz wtedy, gdy stosuje się gaz, zawierający mniejszą ilość tlenu i dwutlenku węgla, przez co zmniejsza się ilość powstającej w procesie wody. Zmniejszenie strat ogólnych jest kwestią szczelności aparatury.

Po oddzieleniu w odbiornikach metanolu, pozostające gazy są bardziej cenne, gdyż, jako pozbawione tlenu węgla, nie posiadają właściwości trujących, a oprócz tego posiadają wartość kaloryczną wyższą od tej, jaką miały gazy, wzięte do przeróbki, gdyż metan i inne węglowodory, zawarte w gazach lub powstające podczas procesu, powiększają ich wartość kaloryczną. Równocześnie wysoka prężność gazów, wychodzących z aparatów kontaktowych, może być wyzyskana w sposób znany do sprężania nowych porcji gazów, natomiast pozostała prężność, zredukowana, może służyć do przesyłania gazów na odległość.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób częściowego usuwania tlenu węgla z gazów technicznych, zwłaszcza z gazu świetlnego, znamieny tem, że gazy o temperaturze około 300°C i pod ciśnieniem, nieprzekraczającym 600 atm, poddaje się działaniu katalizatora cynko - chromo - miedziowego lub podobnego, bardzo dokładnie zmieszanego z pyłem miedzi lub z pyłem jej stopów, w celu przeprowadzenia tlenu węgla w alkohol metylowy i węglowodory gazowe i ciekłe.

Chemiczny Instytut
Badawczy.