

18 października 1932 r.

CO4b 1/18 2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16545.

Kl. 12 i 1.

12 i, 1/18

Nathan Grünstein
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Spółób wytwarzania węgla i wodoru.

Zgłoszono 29 września 1930 r.

Udzielono 11 czerwca 1932 r.

Pierwszeństwo: 3 października 1929 r. dla zastrz. 1, 2 i 7; 25 lipca 1930 r. dla zastrz. 4, 5, 6 (Niemcy).

Wytwarzanie węgla i wodoru z węglowodorów albo zawierających je gazów, np. metanu i jego homologów, możliwe jest tylko powyżej temperatury rozkładu tych związków. Wiadomo, że np. metan w obecności katalizatorów, jak niklu, kobaltu, żelaza i t. d., rozpada się na węgiel i wodór poniżej swej temperatury rozkładu, pomimo to jednak z metanu i t. d. w obecności katalizatorów niemożliwe było otrzymywanie węgla i wodoru na skalę techniczną. Jeśli np. prowadzić metan w temperaturze od 400 do 800°C nad okruciami glinki, przepojonemi katalizatorem niklowym, to następuje rozszczepienie metanu na węgiel i wodór; węgiel jednakże wnika w pory glinki, która rozpada się, wskutek czego wytwarza

się mieszaninę mialko rozdrobnionej glinki i węgla, z której niemożliwe jest otrzymanie czystego węgla. Podobnie zachowują się również inne nośniki katalizatorów i same katalizatory.

Obecnie wykryto, że ten, tak ważny technicznie, proces można prowadzić poniżej temperatury rozkładu węglowodorów, jeśli zastosować katalizatory lub mieszaniny katalizatorów, a jako ich nośniki mialko rozdrobnioną sadzę, węgiel drzewny i t. d. Jeśli mianowicie stosować mieszaninę mialkiej sadzy lub zbrykietowanej sadzy i niklu albo sadzy i żelaza, lub wreszcie mieszaninę katalizatora z temi nośnikami, to już poniżej temperatury rozkładu następuje bardzo silne rozszczepienie metanu i t. d.

S na mialko rozdrobniony węgiel i wodór. Otrzymuje się produkt jednorodny zdalny po usunięciu katalizatora do rozmaitych celów. Zamiast mialko rozdrobnionego lub zbrykietowanego węgla można stosować odpowiednio potraktowany węgiel drzewny w postaci kawałków. Oddzielanie wytworzonego węgla nie następuje przytem żadnej trudności.

Jako nośniki można stosować związki, łatwo dające się oddzielić od węgla mechanicznie albo też przy pomocy rozpuszczenia. Jeśli, np. jako nośnik katalizatora, stosować tlenek magnezu, to można ten tlenek rozpuścić w kwasie i w ten sposób oddzielić od otrzymanego węgla. Przy użyciu sadzy i t. d., jako nośnika, zaleca się nikiel, żelazo i t. d. w postaci mrówczanu, octanu i t. d. albo w postaci świeżo wytrąconego wodorotlenku, strącając go na sadzach, względnie mieszając z sadzą, a następnie rozkładając i przy pomocy wodoru redukując na metal. Celowo należy tak prowadzić proces, żeby węglowodory, jak metan i t. d. przepływają przez katalizatory i na drodze swej stykały się z niemi ściśle, co się jeszcze wzmacnia przez odpowiednie zmieszanie, wytrząsanie i t. d. Następuje przytem intensywne rozszczepianie węglowodorów.

Ponieważ masa reakcyjna stale jest rozcieńczana przez wytwarzający się węgiel, więc zaleca się w sposób ciągły lub okresowo dodawać świeżego katalizatora, aby móc w ten sposób pracować stale z katalizatorem bardzo aktywnym. W razie zastosowania karbonylku, jak karbonylku żelaza względnie niklu i t. d., można odpowiednie metale lub związki metali osadzać na nośnikach, np. sadzy, węgla drzewnym i t. d., i rozkładać je, a następnie podczas procesu wprowadzać nowe ich porcje stale lub okresowo w postaci gazowej razem z metanem i t. d. Dla niniejszego procesu bardzo ważnem jest prowadzenie pracy z zastosowaniem szerokich granic stężenia katalizatora. Rozkład metanu albo innych wę-

glowodorów należy przeprowadzać możliwie całkowicie. Jeśli się to nie udaje w jednym aparacie, to produkt rozkładu prowadzi się przez drugi aparat lub kilka aparatów, aby umożliwić otrzymywanie czystego wodoru w jednym zabiegu. Przy odpowiedniej budowie aparatu wystarczy czasem jeden taki aparat.

Katalizator, np. nikiel i t. d., można odzyskiwać ponownie i wprowadzać go do procesu, a to w ten sposób, że nikiel i t. d. zawarty w gotowym produkcie, przez traktowanie tlenkiem węgla w niższej temperaturze, przeprowadza się w karbonylek niklu i t. d. Następnie wprowadza się go na świeży nośnik, względnie na produkt zawierający jeszcze katalizator, i w wyższej temperaturze rozkłada się go z wydzielaniem tlenku węgla. Tlenek węgla jest korzystnie wprowadzać do obiegu przy pomocy pompy, dzięki czemu nikiel, żelazo i t. d. można usuwać przy pomocy małych ilości tlenku węgla. Ważnem jest przytem, żeby mialko rozdrobniony metal zredukować wodorem przed traktowaniem tlenkiem węgla.

Stosując, jako nośnik, okruchy glinki można, jak się okazało, przy silnem wzbogaceniu tego nośnika węglem otrzymać produkt nadający się do pewnych celów, ponieważ zawiera on zarówno węgiel, jak i glinę w stanie bardzo dużego rozdrobnienia.

Sposób ten można jeszcze dalej polepszyć i rozwinąć, prowadząc proces z punktu widzenia stężenia katalizatora. A mianowicie, zmieniając stosunki ilościowe katalizatora względem ilości węgla, osiąga się działanie specjalne, niemożliwe do osiągnięcia w innych procesach. Naprzykład, można w punkcie wyjściowym zastosować czysty nierozcieńczony katalizator i prowadzić przezeń węglowodór, wytwarzając w ten sposób sadzę, służącą jako nośnik katalizatora, poczem można właściwy proces rozpocząć dopiero po odpowiednim wzbogaceniu katalizatora tą sadzą. A więc, naprzy-

kład, można zastosować czysty, nierozcieńczony katalizator, np. miazko rozdrobnione zredukowane żelazo i t. d., otrzymane z wodorotlenku żelazowego, straconego amoniakiem. Następnie można przez proszek ten prowadzić metan, gazy zawierające metan i t. d. lub inne węglowodory, wzbogacając w ten sposób katalizator węglem, a następnie można przez czas dłuższy pracować w określonych granicach stężenia katalizatora.

Odpowiednie stężenie katalizatora łatwo przytem ustalić, dzięki czemu można proces przez czas dłuższy prowadzić w specjalnie korzystnych warunkach i w danym aparacie można w jednostce czasu rozszepać maksymalne ilości węglowodorów. Ten sprzyjający okres procesu można jeszcze przedłużyć, jeśli w celu osiągnięcia specjalnie korzystnego stężenia katalizatora, doprowadzać ciągle lub okresowo świeży katalizator, np. w postaci karbonylków i t. d. Można również wprowadzać do pomieszczenia reakcyjnego katalizatory stałe lub masy zaktywowane, przyczem stale katalizator przechodzi do produktu reakcji i przeciwdziała w ten sposób obniżeniu stężenia katalizatora, spowodowanego przez osadzanie się węgla.

Korzystnie jest pracować z zespołem aparatów, a mianowicie, prowadząc proces główny w aparatach wykazujących korzystne stężenie katalizatora. Świeży gaz prowadzi się przytem najprzód przez aparaty ze słabiej już czynnym katalizatorem i dopiero potem przez aparaty o sprzyjającym stężeniu katalizatora.

W ten sposób katalizator w aparatach tych ulega dalszemu rozcieńczeniu, aż ostatecznie otrzymuje się produkt o możliwie małej zawartości katalizatora, który wtedy może pozostać w węglu albo też można go usunąć w zwykły sposób.

Przy tym sposobie pracy z jednej strony metan lub inne węglowodory przetwarzają się całkowicie na węgiel i wodór, a jednocześnie specjalnie dobrze wyzyskuje się

aparaty, a prócz tego otrzymuje się produkt końcowy, zawierający możliwie mało katalizatora.

Przy użyciu niezupełnie czystych węglowodorów, np. zawierających siarkę, dobrze jest najprzód przeprowadzić je w postaci gazowej w odpowiedniej temperaturze przez specjalne urządzenie do usuwania siarki, np. przez aparat, załadowany proszkiem żelaznym, albo też przez inne zwykłe urządzenie. Zanieczyszczenia można również unieszkodliwić, stosując odpowiednie dodatki do katalizatora, np. alkalia. Dalej można stosować mieszaniny katalizatorów, ewentualnie, z dodatkiem aktywatorów.

Opłacalność procesu można znacznie zwiększyć przy specjalnie oszczędnej gospodarce cieplnej. Jak się okazało, specjalnie korzystnym jest wyłożenie izolowanych aparatów szamotą i t. d., aby umożliwić gromadzenie możliwie dużych ilości ciepła, oraz prowadzenie ogrzanego gazu przez układ aparatów możliwie bez straty ciepła z jednoczesnym wyzyskaniem ciepła odlocim, przyczem otrzymaną sadzę usuwa się z aparatów w sposób ciągły lub co pewien czas, nie oziębiając przytem aparatu.

Proces niniejszy prowadzi się korzystnie w temperaturze od 400 do 700°C, jednak w pewnych okolicznościach pożądane jest stosowanie temperatur wyższych, np. około 850°, np. dla metanu, wtedy bowiem reakcja jest intensywniejsza.

Wynalazek niniejszy pozwala także zmieniać miazkość sadzy. Zależnie od zastosowania mniej lub bardziej rozdrobnionego katalizatora, różna jest także miazkość wytworzonej sadzy. Dlatego też zaleca się stosowanie katalizatorów zupełnie miazkich, a przy użyciu np. miazko rozdrobnionego żelaza zaleca się zmieszać je uprzednio z gotową sadzą, dzięki czemu katalizator ten intensywniej wpływa na reakcję. Jeśli wodorotlenek żelaza przed redukcją wodorem zmieszać z miazką sadzą, to katalizator ten nadzwyczaj miazko rozdrobniony na miaz-

kiej sadzy, jako nośniku, powoduje osadzanie się specjalnie mialkiej sadzy.

Z produktu końcowego, o ile pożądanym jest węgiel wolny od metalu, można katalizator usunąć w znany sposób, np. przez traktowanie tlenkiem węgla, korzystnie pod ciśnieniem w celu przetworzenia katalizatora na karbonylek metalu, albo traktowanie kwasami, albo też na drodze mechanicznej. Przy usuwaniu żelaza, jako karbonylku, powstaje często jeszcze węglik żelaza, który dobrze jest rozkładać kwasami. Obecność niewielkich ilości katalizatora, np. żelaza, w sadzy nie przeszkadza jej zastosowaniu, np. do wyrobu kauczuku.

Zgodnie z wynalazkiem, można stosować metan lub gazy zawierające metan oraz inne aromatyczne i alifatyczne węglowodory. Można, np., posługiwać się etanem, metanem lub etanem z domieszką etylenu, pentanem i t. d., jak również benzenem, toluenem i t. d., a zamiast poszczególnych katalizatorów można stosować ich mieszaniny.

Specjalne znaczenie ma zastosowanie ciekłych alifatycznych i aromatycznych węglowodorów lub mieszaniny węglowodorów, np. nafty i t. d., stanowiących często duże ilości niepotrzebnych odpadków.

Rozszczepianie tych węglowodorów zachodzi bardzo energicznie i dzięki temu można przy pomocy małych aparatów otrzymać duże ilości sadzy i węgla, a jednocześnie cennego gazu, głównie wodoru.

Trzeba specjalnie zaznaczyć, że wyższe węglowodory alifatyczne i aromatyczne dają się łatwiej rozszczepiać, niż metan. Rozszczepianie metanu, zarówno ze względu na wysoką temperaturę, jak i na wrażliwość oraz aktywność katalizatora, wymaga specjalnych warunków. Natomiast, jak się okazało, wyższe węglowodory, np. nafta, nawet mocno zanieczyszczone siarką, można nawet w niższej temperaturze niż metan gładko rozszczepiać przy pomocy żelaza lub innych katalizatorów osadzonych na

węgla, przyczem otrzymuje się doskonałą sadzę.

Otrzymany węgiel ma doskonałe właściwości. Można go stosować, jako sadzę, np. w przemyśle kauczukowym, a także, jak się okazało, węglowi temu można nadać specjalne właściwości zapomocą odpowiedniej obróbki. Można, np., traktując węgiel ten kwasem węglowym w wyższej temperaturze, otrzymać bardzo czynny węgiel odbarwiający.

W pewnych warunkach korzystnym jest stosowanie gazu, otrzymywanego przy rozszczepianiu metanu lub innych węglowodorów, jako gazu grzejącego w tymże procesie.

Przykład I. 100 części sadzy miesza się ze stężonym roztworem octanu niklu, w ilości odpowiadającej 20 częściom niklu metalicznego, następnie mieszaninę się suszy i w elektrycznie ogrzewanej rurze żelaznej rozkłada się ją w strumieniu azotu i redukuje wodorem w temperaturze około 250 do 325°. Po skończonej redukcji ponad mieszaniną tą przeprowadza się metan albo gaz, zawierający metan w temperaturze 600 do 850°C, korzystnie od 700 do 750°C. Gaz można właczać albo przesysać. Należy przytem dbać o intensywne zetknięcie metanu z katalizatorem. Osiąga się to przy pomocy odpowiednio zbudowanych mieszadeł albo przy pomocy wstrząsania. Dobrze jest stosować do tego celu aparaty pionowe. Podczas rozkładu metanu na węgiel i wodór w rurze reakcyjnej zbiera się mialko rozdrobniony węgiel. Jeśli gaz po opuszczeniu aparatu rozkładającego zawiera jeszcze metan, to wprowadza się go przeciwnie do drugiego aparatu, aż do całkowitego rozkładu metanu. W ten sposób oprócz węgla otrzymuje się wodór wolny od metanu. Świeży gaz podgrzewa się, wyzyskując ciepło gazów uchodzących z aparatu. Prócz tego, można gazy przed wejściem do komory rozkładowej jeszcze specjalnie ogrzewać. Jeśli zdolność do reakcji obniża się skutkiem

rozcieńczenia katalizatora przez wytworzony węgiel, to wraz z metanem można wprowadzać karbonylek niklu. Wydziela się wtedy nikiel w postaci bardzo miałko rozdrobnionej i katalitycznie czynnej. Karbonylek niklu można również doprowadzać do metanu w sposób ciągły w małych ilościach, a także możnaby doprowadzać katalizatory stałe.

Od czasu do czasu z komory reakcyjnej usuwa się część jej zawartości. Usuwanie wytworzonego węgla może się również odbywać w sposób ciągły, np. przy pomocy samego uchodzącego gazu.

Katalizator, jeszcze zawarty w otrzymanym węglu, można usunąć przy pomocy rozpuszczenia albo też w postaci karbonyliku i wprowadzać go ponownie do procesu.

Zamiast metanu, można stosować etan, pentan lub benzen i t. d.

Przykład II. W tym samym aparacie, jak w przykładzie I, jako nośnik katalizatora, stosuje się sadze, do których dodano tyle szczawianu żelaza albo świeżo straconego tlenku żelaza, żeby produkt po rozkładzie i redukcji wodorem zawierał 30 części metalicznego żelaza. Nad katalizatorem tym w temperaturze 600 do 850°C prowadzi się metan lub gaz, zawierający metan. Następuje przytem intensywne rozszczepianie metanu na wodór i miałko rozdrobniony węgiel. Gdy reakcja zacznie słabnąć, doprowadza się nowy katalizator, np. w postaci karbonyliku żelaza. Można to uskutecznić okresowo albo w sposób ciągły.

Zamiast szczawianu żelaza lub wodorotlenku żelaza można, jako katalizator, od początku stosować karbonylek żelaza albo mieszaniny rozmaitych katalizatorów.

Przykład III. Stosuje się ten sam aparat i taki sam katalizator, jak w przykładzie II. Przez wkraplacz doprowadza się pentan. W temperaturze 600 do 700° następuje rozkład pentanu na wodór i bardzo miałko rozdrobniony węgiel.

Przykład IV. Doświadczenie prowadzi

się, jak poprzednio, w temperaturze 600 do 700°C. Jako katalizator stosuje się nikiel, stracony na węglu drzewnym albo sadzy, a przez wkraplacz wprowadza się benzen. Benzen rozszczepia się na miałko rozdrobniony węgiel i na wodór, a jako produkt przejściowy tworzą się duże ilości metanu.

Zamiast benzenu można stosować inne węglowodory aromatyczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węgla i wodoru z węglowodorów ciekłych i gazowych, np. z metanu i gazów zawierających węglowodory, znamienny tem, że węglowodory w temperaturze niższej od ich temperatury rozkładu rozszczepia się przy pomocy znanych katalizatorów, np. żelaza, niklu i t. d., straconych na nośnikach, które, jak np. węgiel, można bez szkody pozostawić w produkcie końcowym albo usunąć je z niego mechanicznie albo chemicznie, jak tlenek magnezu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako nośnik stosuje się sadze.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się metale z grupy żelaza, które z karbonylków strąca się na nośnikach.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że najpierw stosuje się katalizator czysty, następnie rozcieńcza go stopniowo wytwarzanym węglu, a podczas głównego stadium procesu zachowuje sprzyjające stężenie katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że stale zachodzące rozcieńczanie katalizatora wskutek osadzania węgla wyrównuje się przez doprowadzanie świeżego katalizatora.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamienny tem, że rozszczepianie węglowodorów w kolejno ze sobą włączonych aparatach lub w jednym aparacie prowadzi się tak, iż świeży gaz przepływa najpierw

przez aparaty, zawierające katalizator mocno rozcieńczony wytworzoną sadzą, a następnie przez aparaty z katalizatorem o wyższym stężeniu.

7. Sposób według zastrz. 1 do 6, znamieny tem, że otrzymany węgiel zapomocą specjalnej znanej obróbki wtórnej prze-

prowadza się w wyjątkowo aktywną postać.

Nathan Grünstein.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

