

0016 1/32

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

12i, 1/32
12i, 1/32

OPIS PATENTOWY

Klasyfikacja

Nr 31340

12i, 1/01

American Magnesium Metals Corporation, Pittsburgh, Pensylwania

Sposób usuwania tlenku węgla z jego mieszanin z wodorem

Zgłoszono 15 marca 1939

Udzielono 6 stycznia 1943

Pierwszeństwo: 7 maja 1938 (Niemcy)

Do usuwania tlenku węgla z jego mieszanin z wodorem technika posługuje się głównie reakcją tlenku węgla z parą wodną, przy czym powstaje dwutlenek węgla i wodór (proces utleniania gazu wodnego). Inny sposób rozdzielania takich mieszanin gazowych, prowadzony na wielką skalę przemysłową, polega na skraplaniu gazów przez ochładzanie ich do bardzo niskiej temperatury. Różne inne sposoby (jak np. selektywne utlenianie tlenku węgla tlenem, redukcja do metanu albo alkoholu metylowego, pochłanianie roztworem soli miedzi albo ługiem sodowym) stosuje się zwłaszcza podczas oczyszczania ostatecznego w celu usunięcia resztek tlenku węgla, pozostających w mieszaninie gazowej po oczyszczaniu wykonywanym na

dużą skalę. Selektywna adsorcja za pomocą stałych materiałów o dużej powierzchni, mająca w innych dziedzinach tak duże znaczenie, okazała się dotychczas nieodpowiednią do rozdzielania tlenku węgla i wodoru. A mianowicie Perley (patrz patent amerykański nr 1896916) podaje, że niektóre żele tlenków metali są zdolne do selektywnej adsorpcji tlenku i dwutlenku węgla z mieszaniny gazu wodnego, tak iż przy obciążeniu tych substancji adsorbujących aż do nasycenia wodór technicznie czysty przechodzi niezwiązany. Po odpędzeniu zaadsorbowanych gazów przez obniżenie ciśnienia, po którym korzystnie dokonywa się zaktywowanie żelów gorącym powietrzem, powinno się otrzymywać mieszaninę tlenku i dwutlen-

ku węgla o stosunku 8 : 1, zawierającą za-
ledwie ślady wodoru, azotu i tlenu. Jako
odpowiednie substancje adsorbujące Per-
ley wymienia koloidalne tlenki metali: ty-
tanu, cyrkonu, wanadu, niobu, toru, mo-
libdenu, chromu, manganu, żelaza, kobal-
tu, niklu, miedzi, berylu, magnezu i metali
ziem rzadkich. Jednakże sposób ten nie
przyjął się w technice (patrz. „Das Ko-
hlenoxyd”. Dr. Jürgen Schmidt, Lipsk
Akadem. Verlagsges. 1935 str. 73). Gdyby
sposób ten istotnie można było przepro-
wadzać z wyżej podanym wynikiem, to je-
dnak jego wykonywanie techniczne rozbi-
jałoby się zawsze o konieczność stosowa-
nia koloidalnych tlenków metali, których
trwałość jako substancji adsorbujących
zostaje znacznie skrócona przez ogrzewa-
nie stosowane w tym postępowaniu. Nie-
możliwe jest również w tym procesie za-
stąpienie żelów tlenków metali niewrażli-
wymi substancjami adsorbującymi, taki-
mi jak węgiel aktywny, ponieważ stałe ad-
sorpcji obu gazów przez węgiel aktywny
są w niskich temperaturach roboczych
zbyttnio do siebie zbliżone.

W patencie angielskim nr 365092 opi-
sano sposób rozdzielania wodoru i tlenu
węgla za pomocą środków adsorbujących,
takich jak węgiel aktywny albo żel krze-
mionkowy. W procesie tym mieszaninę
obu gazów o pewnym wyjściowym stosun-
ku ilościowym składników wtłacza się do
środka adsorbującego, a rozdzielanie
względnie wzbogacanie w jeden z nich
uskutecznia się dopiero przez częściowe
wydzielanie zaadsorbowanych gazów dro-
gą obniżania ciśnienia, przy czym środek
adsorbujący w miarę spadku ciśnienia od-
daje mieszaninę gazów w taki sposób, iż
w pierwszych frakcjach przeważa trudniej
adsorbowany wodór, a w ostatnich frak-
cjach — łatwiej adsorbowany tlenek wę-
gla (patrz str. 2 wiersz 79—93). Wynik
jest np. taki, że mieszanina gazów, zawie-
rająca 47% CO i 48% H₂, sprężona aż do

ciśnienie 37 atm w kotle, załadowanym
węglem aktywnym, została przez stopnio-
we rozprężanie rozłożona na 4 następują-
ce frakcje o jednakowej objętości:

1	10% CO	87% H ₂
2	32% CO	63% H ₂
3	57% CO	42% H ₂
4	78% CO	10% H ₂

Dalszą przeróbkę tych 4 frakcji usku-
tecznia się według powyższego patentu
angielskiego w sposób następujący: pierw-
szą frakcję przerabia się na wodór przez
powtórzenie sprężania i częściowe wy-
dzielenie zaadsorbowanych gazów, dru-
gą — jako taką stosuje się do syntezy al-
koholu metalowego, trzecią — odprowa-
dza się z powrotem do mieszaniny począt-
kowej, jeszcze przed jej przeróbką, ostat-
nią zaś stosuje się w stanie niezmienio-
nym do syntezy kwasów szeregu tłuszczo-
wego z alkoholi i CO (patrz. str. 3 wiersz
52—71). Zgodnie z innym sposobem po-
stępowania przez rozprężanie aż do 5 atm
w jednym zabiegu oddziela się frakcję bez-
pośrednio nadającą się do syntezy alko-
holu metalowego, zawierającą H₂ i CO w
stosunku 2 : 1, a zatem odpowiadającą pod
tym względem powyższej frakcji 2, lecz
w tym przypadku stanowiącą $\frac{3}{4}$ całości,
pozostałą zaś ćwiartkę odprowadza się
z powrotem do mieszaniny początkowej.
Jeżeli ćwiartkę tę rozłoży się jeszcze na 2
części najpierw przez rozprężanie aż do
zwykłego ciśnienia, a następnie przez wy-
twarzanie próżni, wtedy gazy wydzielone
w tym ostatnim zabiegu będą zawierały
prawie wyłącznie CO obok bardzo małej
ilości H₂ (str. 3 wiersz 72—90).

W przeciwieństwie do tego sposobu
wynałazek opisany poniżej rozwiązuje za-
gadnienie rozdzielania mieszanin wodoru
i tlenu węgla przez selektywną adsorp-
cję przy użyciu węgla aktywnego, to jest
najpospolitszego i najtańszego środka ad-
sorbującego, w ten sposób, że podczas

pracy adsorbowany jest głównie tlenek węgla, przy czym bardzo znaczna część mieszaniny gazowej już w tym zabiegu roboczym odpływa jako frakcja niezwiązana, bogata w wodór. Cel powyższy można osiągnąć w ten sposób, że obciążanie środka adsorbującego, zachodzące w niskiej temperaturze, przerywa się każdorazowo jeszcze daleko przed osiągnięciem równowagi procesu adsorpcji. A zatem tylko resztę mieszaniny gazowej, odpędzaną ze środka adsorbującego w postaci frakcji wzbogaconych w tlenek węgla, wydziela się ze środka adsorbującego przez obniżanie ciśnienia, którym wyłącznie posługuje się wyżej wspomniany sposób rozdzielania gazów według patentu angielskiego.

A więc sposób według wynalazku polega na tym, że z mieszaniny początkowej przez selektywną adsorpcję tlenu węgla na węglu aktywnym otrzymuje się jedną albo kilka frakcji niezwiązanych, wzbogaconych w wodór, przy czym obciążanie środka adsorbującego, zachodzące w niskich temperaturach, przerywa się każdorazowo na długo przed osiągnięciem równowagi procesu adsorpcji, a następnie przez odpędzanie zaadsorbowanych gazów drogą obniżania ciśnienia w znany sposób rozkłada się je na jedną albo kilka frakcji wzbogaconych w tlenek węgla.

Sposób niniejszy ma tę zaletę, że nie wymaga do swego wykonywania wysoko-prężnej aparatury, dalej że 90—95% zastosowanej energii cieplnej można odzyskać z powrotem, przy czym ochładzanie jest zawsze tańsze, niż praca sprężarki. Prócz tego sposób powyższy na podstawie osiągniętych wyników, zwłaszcza jeśli chodzi o wzbogacanie w wodór, należy uznać za lepszy od sposobu znanego.

Dopóki węgiel zachowuje jeszcze całkowitą zdolność adsorpcji uchodzący wodór zawiera bardzo małe ilości CO; ze wzrostem nasycenia krzywa zawartości tlenu węgla wznosi się stromo, aż do

osiągnięcia równowagi procesu adsorpcji. Stosuje się zatem możliwie krótki czas trwania poszczególnych zabiegów adsorpcji. Zaadsorbowane gazy dają się przy odpowiedniej niedoprężności całkowicie odpędzić w ciągu kilku minut, a nawet, jeżeli przewidziane są 2 komory adsorpcyjne, pracujące na przemian, można zabiegi adsorpcji i odpędzania stosować na przemian co kilka minut.

Jeśli będzie się posługiwało zabiegiem uzupełniającym, a mianowicie rozprężaniem w 2 lub większej liczbie stopni, i uwolnione przy tym frakcje będzie się chwyciło osobno, co jest również znane, to do pewnego czasu udaje się jeszcze jako przedgon oddzielać frakcję stosunkowo ubogą w tlenek węgla, zanim zostaną odpędzone frakcje bogate w tlenek węgla. Przedgon ten celowo odprowadza się z powrotem do mieszaniny początkowej przed jej wejściem do komory adsorpcyjnej.

Przykład. Mieszaninę 93% H_2 i 7% CO, ochłodzoną do $-50^{\circ}C$, prowadzi się ponad węglem aktywnym, ochłodzonym również do $-50^{\circ}C$. Jeżeli założyć się, że w obranych warunkach roboczych co do szybkości przepływu gazu itd. równowaga procesu adsorpcji, charakteryzująca tę mieszaninę gazów, ustali się po 10 minutach, to znaczy, że po 10-cio minutowym trwaniu adsorpcji gaz odlotowy wykazuje taką samą zawartość CO jak mieszanina początkowa, to średnia zawartość CO w wodorze, uchodzącym w ciągu całego procesu adsorpcji wynosiłaby około 4,8%. W pierwszych minutach jednak znaczna część wodoru opuszcza komorę adsorpcyjną zawierając zaledwie 1—2% CO. Jeżeli w tym początkowym okresie zastosuje się prawidłową przemienność zabiegów adsorpcji i odpędzania, to można przeważającą ilość wodoru odzyskać w postaci składnika niezwiązanego podczas adsorpcji, zawierającego 1—2% CO. Przez odpędzanie drogą odsysania w miarę stop-

niowego spadku ciśnienia aż do wartości 100 mm słupa rtęci uwalnia się z substancji adsorbującej 50% objętościowych mieszaniny, w której zawartość CO jest równa zawartości tego związku w mieszaninie początkowej. Podczas dalszego obniżania ciśnienia aż do 10 mm słupa rtęci wzrasta w wydzielającym się gazie bardzo szybko zawartość CO, tak iż średnia wartość stężenia CO w pozostałych 50% objętościowych przewyższa prawie 10-krotnie zawartość tego związku w mieszaninie początkowej. Za pomocą zabiegu cząstkowego wydzielania zaadsorbowanych gazów można rozłożyć je na te 2 frakcje, z których pierwszą celowo odprowadza się z powrotem do mieszaniny początkowej na jej drodze do komory adsorpcyjnej. Jeżeli całą ilość wydzielonych gazów zbiera się razem, to zawartość w nich CO wynosi około 38%.

W swobodnie przepływającej głównej części wodoru H_2 , zawierającej 1—2% CO, można w razie potrzeby przez zastosowanie jakiejkolwiek znanej chemicznej albo fizycznej metody wtórnego oczyszczania zmniejszyć zawartość CO albo też zupełnie część tę uwolnić od CO. Część wydzielonych gazów bogatych w tlenek węgla uwalnia się od CO celowo przez utlenianie gazu wodnego, aż do żądanej resztkowej zawartości CO, albo przerabia się na CO skraplaniem przez ochłodzenie do niskiej temperatury, względnie przez traktowanie roztworem soli miedzi. Po odłączeniu pompy próżniowej węgiel aktywny jest gotowy do następnej adsorpcji bez konieczności specjalnego aktywowania go. Wystarcza od czasu do czasu, po upływie około 150—200 dni roboczych, uwolnić substancje adsorbujące przez słabe ogrzewanie (np. do 70°C) od zatrzymanych domieszek, stałych w temperaturze roboczej i nie posiadających dostatecznie wysokiej prężności pary, aby je można było usunąć pod zmniejszonym ciśnieniem (np. wodę).

Wobec tego też zaleca się pracę z zastosowaniem trzech komór adsorpcyjnych, zaopatrzonych w urządzenia do ogrzewania i ochładzania.

Do znacznej ekonomiczności procesu przyczynia się również i ta okoliczność, że wskutek szybkiej przemienności okresów adsorpcji i odpędzania ilość środka adsorbującego może być tak mała, iż wynosi zaledwie ułamek zwykle stosowanych ilości. Dzięki małemu obciążaniu węgla aktywnego jego trwałość jest prawie nieograniczona.

Urządzenie odpowiednie do wykonywania sposobu według wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunku.

Z gazomierza 1 przewód 2 prowadzi przez dyszę 3 do chłodnicy niskotemperaturowej 4, łączącej się przewodem 5 z komorą adsorpcyjną 6, zawierającą węgiel aktywny. Przewidziane są co najmniej 2 komory adsorpcyjne, pracujące na przemian. Lepiej jest jednak stosować 3 takie komory, z których co najmniej jedna jest zaopatrzona w urządzenie do ogrzewania i ochładzania. Od umieszczonych obok siebie komór adsorpcyjnych 6 odgałęziają się po 2 przewody 7 i 8. Przewód 7 prowadzi do gazomierza 9, z którego zebrany gaz pobiera się rurą 10. Natomiast przewód 8 prowadzi do ssawczej strony pompy 11, po stronie zaś tłocznej tej pompy przyłączony jest przewód 12 wspólny dla wszystkich komór adsorpcyjnych; przewód ten rozwidla się na odnogi 13 i 14. W miejscu rozwidlenia umieszczony jest kurek dwudrogowy 15. Przewód 13 ma wylot, umieszczony w przewodzie 2, a mianowicie w miejscu znajdującym się przed dyszą 3, licząc w kierunku przepływu. Przewód 14 prowadzi do gazomierza 16, z którego sprężarka 18 zasysa zebrany gaz przez przewód 17, aby przeprowadzić go przewodem 19 do urządzenia konwersyjnego 20. Do przewodu odpływowego 21

urządzenia konwersyjnego włączony jest kocioł wysokoprężny 22.

Opisane urządzenie pracuje w sposób następujący. Początkowa mieszanina z gazomierza 1 jest zasysana przez dyszę 3 i tłoczona do chłodnicy niskotemperaturowej 4, w której ochładza się np. do -50°C . Stąd mieszanina dostaje się do komory adsorpcyjnej 6, której ładunek został uprzednio ochłodzony do -50°C za pomocą urządzenia chłodzącego, nie przedstawionego na rysunku. Podczas tego zabiegu zawór 23, znajdujący się w przewodzie 7, jest otwarty, a zawór 24 przewodu 8 jest zamknięty, tak iż niezwiązana mieszanina gazowa, złożona z CO i H_2 , może przepływać przewodem 7 do gazomierza 9, w którym się zbiera. Następnie wprowadza się strumień mieszaniny początkowej do drugiej komory adsorpcyjnej, a pierwszą komorę w celu rozładowania łączy się z pompą 11 zamykając zawór 23 i otwierając zawór 24. Aż do osiągnięcia pewnej określonej niedoprężności, np. 100 mm słupa rtęci, odsysa się mieszaninę, w której zawartość CO odpowiada w przybliżeniu zawartości tego związku w mieszaninie początkowej. Przedgon ten odprowadza się przewodem 13 z powrotem do mieszaniny początkowej, skoro przewód 14 do urządzenia konwersyjnego zostanie zamknięty kurkiem dwudrogowym 15. Następnie przez przestawienie kurka 15 otwiera się swobodny przepływ gazu przez przewód 14 i stale dalej zmniejsza ciśnienie, aż do osiągnięcia np. wartości 10 mm słupa rtęci. W ten sposób odpędza się mieszaninę gazów zawierającą okragło 50% CO . Mieszanina ta przepływa przewodem 14 do gazomierza 16, z którego przez sprężarkę 18 jest tłoczona do urządzenia konwersyjnego 20, w którym tlenek węgla zostaje usunięty przez utlenianie gazu wodnego tak iż pozostająca resz-

ta wynosi zaledwie 3%. Po wymyciu dwutlenku węgla oczyszczony gaz odciąga się z kotła ciśnieniowego 22 przewodem 21 do miejsca zużycia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania tlenu węgla z jego mieszanin z wodorem za pomocą selektywnej adsorpcji w niskich temperaturach z następującym potem odpędzaniem zaadsorbowanych gazów przez obniżanie ciśnienia, znamienny tym, że z mieszaniny początkowej przez selektywną adsorpcję tlenu węgla na węglu adsorpcyjnym otrzymuje się jedną albo kilka frakcji wzbogaconych w wodór, jako frakcji niezwiązanych, przy czym obciążanie środka adsorbującego, zachodzące w niskich temperaturach, przerywa się każdorazowo na długo przed osiągnięciem równowagi procesu adsorpcji, po czym przez odpędzanie zaadsorbowanych gazów przez obniżanie ciśnienia w znany sposób uwalnia się jedną albo kilka frakcji wzbogaconych w tlenek węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zabiegów adsorpcji i odpędzania dokonywa się jednego po drugim w kilkuminutowych okresach czasu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że obniżanie ciśnienia uskutecznia się stopniowo w znany sposób, w celu oddzielenia jako przedgonu frakcji stosunkowo ubogiej w tlenek węgla, którą korzystnie odprowadza się z powrotem do mieszaniny początkowej jeszcze przed potraktowaniem tej mieszaniny węglem adsorpcyjnym.

American Magnesium Metals
Corporation
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy

