

20 marca 1928 r.



Boj 9/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 8349.

Lazote Inc.

(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

Kl. 12 g 4.

MKP Boj 9/08

Sposób przeprowadzania reakcji katalitycznych.

Zgłoszono 23 września 1926 r.

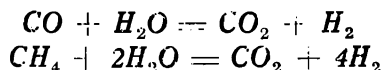
Udzielono 31 stycznia 1928 r.

Pierwszeństwo: 24 września 1925 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy sposobu przeprowadzania reakcyj katalitycznych z mieszaninami gazu, które zawierają wodór i pozbawione są tlenku węgla, jako składnika szkodliwego.

Przy licznych chemicznych sposobach, w których wodór zostaje używany, np. przy syntetycznej fabrykacji amoniaku możliwie tanie otrzymywanie wodoru posiada bardzo duże znaczenie ekonomiczne. Sposób otrzymywania wodoru polega na częściowym skropleniu paliw gazowych i bogatych w wodór, jak np. gazu wodno-tlenowego, gazu z pieców koksowych, przy czem dające się łatwo zgęszczać części składowe tych gazów, jak tlenek węgla, metan i tym podobne, zostają oddzielone od wodoru zapomocą skroplenia. Można

też otrzymywać wodór, usuwając bezwodnik węglowy z mieszaniny wodoru i bezwodnika węglowego, które zostają uzyskane przy katalitycznem przekształceniu pary i tlenku węgla albo pary i węglowodorów.



Wodór takiego pochodzenia posiada zawsze resztki tlenku węgla, który w ogólności jest szkodliwy przy procesach katalitycznych, gdyż działa, jako trucizna na wiele katalizatorów, przy syntezie amoniaku, gdzie obecność około 0,01% tlenku węgla w mieszaninie azotu i wodoru może w bardzo wielkiej mierze, przy pewnych warunkach pracy, wpłynąć na działalność katalizatora.

Próbowano uwolnić wodór od tlenków węgla, przepuszczając gazy ponad rozgrzaną sodą, przez warstwy wapienia lub karbidu, lub też pod ciśnieniem przez amonjakalne roztwory soli miedzi, względnie— gorące roztwory sody żrącej. Koszty takich procesów usunięcia tlenu węgla są jednak za wysokie.

Katalityczny sposób czyszczenia wodoru, zawierającego stosunkowo małe ilości tlenu węgla, był już stosowany, przyczem tlenek węgla mieszaniny gazu, przy przeprowadzaniu go ponad odpowiednim katalizatorem, reaguje z wodorem i tworzy metan i wodę, t. j.:



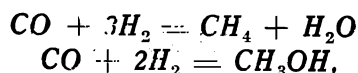
Woda zostaje usunięta przez kondensację i pochłanianie, a metan przechodzi z wodorem do przestrzeni reakcyjnej, gdzie wodór ma być zużyty.

Sposób ten posiada jednakowoż kilka wad, a więc. pozostaje np. w wodorze metan, który posiada tę samą objętość, jak i wodór, przyczem takie rozcieńczenie wodoru powoduje osłabienie biegu reakcji, przy której wodór zostaje następnie używany. Oprócz tego, obecność metanu przy wodorze jest szkodliwa przy rozmaitych katalitycznych procesach, jak np. przy syntezie amoniaku, gdyż może powodować w przestrzeni reakcyjnej częściowy rozkład, co szkodzi działalności katalizatora. Wreszcie, w celu usunięcia pewnej objętości tlenu węgla zostają zużyte nie mniej, niż trzy objętości wodoru.

Według wynalazku, katalityczne reakcje z mieszaninami gazów, które zawierają wodór, zanieczyszczony tlenkami węgla, mogą być w ten sposób ulepszone, że mieszaniny gazów zostają najpierw przeprowadzane pod wysokim ciśnieniem ponad katalizatorem, który zmusza tlenek węgla do reagowania z wodorem w celu wytworzenia pochodnych węglowodorów z zawarto-

ścią tlenu. Jeżeli więc mieszaniny gazów zostają przeprowadzane przez katalizator tego rodzaju, nie tylko obniżona zostaje w znacznej mierze zawartość tlenków węgla, lecz nawet, praktycznie biorąc, można je zupełnie usunąć. Ciśnienie używane w tym wypadku musi być odpowiednio wielkie. Wskutek dostatecznego oziębiania produktów gazowych przy ciśnieniu początkowym, węglowodory z zawartością tlenu mogą być kondensowane i odprowadzane w stanie płynnym. Gazy zawierające wodór w zasadzie pod początkowym ciśnieniem, po ewentualnie potrzebnem dalszem oczyszczeniu, mogą być następnie dalej przeprowadzone do urządzenia, w którym ma zostać dokonana ostateczna reakcja.

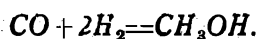
Z obu reakcyj



pierwsza zachodzi łatwo przy niskich temperaturach i przy ciśnieniu atmosferycznym podczas, gdy druga -- tylko pod ciśnieniem większem.

Cynk, miedź, cynk i chrom albo chrom i miedź traktowane być mogą, jako substancje katalityczne, które nadają się do usunięcia tlenu węgla. Metale te mogą być odpowiednio przerobione i zastosowane w postaci katalizatorów, jako tlenki lub mieszaniny tlenków. W razie używania mieszanin, jeden tlenek wspomaga, jak się zdaje, katalityczne działanie drugiego. Żelazo również może być używane, jako katalizator, jeżeli zostaje utrzymywana dostatecznie niska temperatura i jeżeli nie zależy na tworzeniu metanu, który może się tworzyć z węglowodorami, zaopatrzonemi w grupy tlenowe, przez wzajemne oddziaływanie między tlenkiem węgla a wodorem.

Jako przykład węglowodorów zawierających tlen, używanych w sposób powyższy, może być wymieniony alkohol metylo-owy, który powstaje według wzoru:



Warunkiem usunięcia tlenku węgla w sposób wyżej opisany, jest odpowiednie zużycie wodoru, które jest mniejsze niż zużycie przy przemianie tlenku węgla w metan lub inne węglowodory. Prócz tego, węglowodory, zawierające tlen, mogą być przez kondensację bez trudu wydalone z mieszaniny gazów, przyczem metan lub węglowódor podobny będzie wówczas jedynym zanieczyszczeniem, które pozostanie w gazach i rozcieńczy je. Ilość tych zanieczyszczeń zależna jest od warunków, przy których sposób ten zostaje wykonany oraz od właściwości używanego katalizatora.

Dalszą zaletą, wynikającą z opisanego sposobu, jest to, że wskutek kondensacji pochodnych węglowodorów, jak np. alkoholu metylowego, zostaje ułatwione usunięcie innych niepożądanych zanieczyszczeń, np. wody, związków siarki i możliwie niezmiennego tlenku węgla, dzięki mechanicznemu oddziaływaniu, względnie właściwościom chłonnym. Działanie to jest wtedy szczególnie korzystne, jeżeli znajduje się metan, np. przy użyciu żelaza, jako katalizatora, gdyż przy ciśnieniu atmosferycznym rozpuszcza się więcej niż 50 objętości metanu w 100 objętościach alkoholu metylowego, a przy wyższych ciśnieniach — jeszcze więcej. Wymienione zanieczyszczenia mogą istnieć w tak małych ilościach, że ani nie są wykazywane zwykłymi metodami analitycznymi, ani nie wpływają na właściwości utworzonych węglowodorów z grupami tlenowymi, a przecież, jeżeli nie zostają usunięte — działają szkodliwie na katalizator, przez który gazy zostają następnie prowadzone, jak np. przy syntezie amonjakowej.

Węglowodory z grupami tlenowymi, np. alkohol metylowy uzyskany przy tym sposobie, posiadają wartość praktyczną. Ilość tlenku węgla, przemienionego z jednej strony na pochodne tlenowe węglowodorów, z

drugiej strony na metan, zależy od stosunków panujących podczas przebiegu, jak też od właściwości zastosowanego katalizatora. Może również być wskazane używanie katalizatora, który usuwa bardzo wielką, lecz nie całkowitą ilość tlenku węgla, a mianowicie w postaci tlenowych pochodnych węglowodorów. Pozostałą resztę tlenku węgla można następnie usunąć przez przeprowadzanie gazów, znajdujących się jeszcze pod ciśnieniem, przez drugi katalizator, który przemienia tlenek węgla w metan, lub też przez przeprowadzenie takich gazów ponad jakimś znanym środkiem, pochłaniającym tlenek węgla. Może jednak też być pożądanym zastosowanie katalizatora, który przemienia całą ilość tlenku węgla, nawet jeżeli przy tej przemianie powstał częściowo metan.

Zastosowanie katalizatorów w opisanych warunkach umożliwia również usuwanie bezwodnika węglowego, a węglowodory, jak np. metan, znajdujące się często w gazach, zawierających wodór, mogą być przemieniane w zgęszczalne produkty.

Sposób wykonania wynalazku wyjaśniają przykłady. Załączony rysunek przedstawia schematycznie urządzenie odpowiadające tym celom.

Przykład I. Mieszanina azotu i wodoru, pozbawiona trwałych katalitycznych trucizn, jak np. związków siarki, w której stosunek objętości jest 1 do 3, zostaje sprężona zapomocą kompresora 2 aż do 900 atm. Gazy dopływają następnie do urządzenia katalitycznego 3, gdzie przepływają przez katalizator przy temperaturze nie wyższej niż 400°C i przy chyżości przestrzennej 10000. (Pod chyżością przestrzenną należy rozumieć ilość gazu, która przepływa przez jednostkę objętości katalizatora w ciągu godziny, mierzoną przy ciśnieniu atmosfery i przy temperaturze normalnej).

Jako katalizator może być użyty tlenek cynku, otrzymywany zapomocą spalania

węgla cynku w piecu mufowym przy 400°C. Może być też jednak użyty katalizator, składający się z tlenku cynku i chromu, który zostaje otrzymywany przez dodanie amoniaku do mieszaniny roztworu soli cynku i chromu, odfiltrowanie, staranne wypłókanie osadu i suszenie.

Z urządzenia katalitycznego, gazy znajdujące się jeszcze pod ciśnieniem płyną przez przewody kondensatora 4, po których przepływa zimna woda, do zbiornika 5. W urządzeniu 3 wytworzone tlenowe pochodne węglowodorów, które osadziły się w kondensatorze, zostały oddzielone od gazów wraz z wszelkimi zanieczyszczeniami, które z gazów wymyły, i mogą zostać odprowadzone przez wypust 6. Gazy płyną następnie do zbiornika 7, napełnionego aktywowanym węglem, w celu usunięcia pozostałych śladów wody, alkoholu i innych zanieczyszczeń. Oczyszczenie to może być potrzebne ze względu na to, że, jak znaleziono, przy ciśnieniu około 1000 atm ciśnienia pary alkoholu metylowego i wody są około trzy do pięciu razy tak wysokie, jak ciśnienie atmosfery. Jeżeli w kondensatorze 4 używana woda posiada około 20°C, gazy, które opuszczają zbiornik 5, zawierają około 0,1% alkoholu metylowego i 0,01% wody, które to materiały, jeżeli nie zostają usunięte, działają niekorzystnie na syntezę amoniakalną. Ze zbiornika 7 gazy zostają prowadzone jeszcze ciągle pod ciśnieniem, do urządzenia 8, gdzie stykają się z katalizatorem żelaza, który został sporządzony przez stopienie czystego Fe_3O_4 z dwoma procentami wagowymi czystego Al_2O_3 , ochłodzenie, rozdrobnienie i przesiewanie. Katalizator ten zostaje utrzymywany w temperaturze około 500°C. Amoniak, wytworzony w urządzeniu 8 zostaje skroplony przez przeprowadzenie gazów przez kondensator 9, po którym przepływa zimna woda. Skroplony amoniak zostaje chwytywany w zbiorniku 10, a pozostałe gazy mogą być zpowrotem od-

prowadzone do urządzeń 8, 9 i 10 albo też mogą być przeprowadzone przez jeden lub więcej dodatkowych aparatów. Jeżeli uzna się uzyskaną zmianę za dostateczną, mogą one też być wypuszczone nazewnątrz.

Przykład II. Wodór, wolny od stałych katalitycznych trucizn, jak np. związków siarki, zawierający około dwu procent objętościowych tlenku węgla zostaje sprężony kompresorem 2 do 150 atm. Następnie gaz dopływa do katalitycznego urządzenia 3, w którym płynie ponad katalizatorem przy temperaturze najkorzystniej nie wyższej niż 400°C i chylności przestrzennej 10 000. Z urządzenia katalitycznego gaz przepływa, zawsze jeszcze pod ciśnieniem, przez przewody kondensatora 4, opłokiwanego zimną wodą, i do zbiornika 5. Tlenowe pochodne węglowodorów, które powstały w urządzeniu 3 i zostały skroplone w kondensatorze 4 (razem z zanieczyszczeniami, które wypłókały one z gazów) zostają w zbiorniku 5 oddzielone od gazów i mogą być odprowadzone przez wypust 6. Gaz dopływa następnie do zbiornika 7, który jest napełniony aktywowanym węglem albo zawiera inne materje absorbujące lub filtrujące, ażeby usunąć powstające ślady wody, alkoholu i innych zanieczyszczeń, które mogłyby szkodliwie działać na katalizator. Oczyszczony tem postępowaniem wodór zostaje następnie, zawsze jeszcze pod początkowym ciśnieniem, doprowadzony do aparatu, jaki zostaje zwykle używany do uwodородnienia olejów, np. z nasion bawełnianych lub podobnych.

Prędkość przestrzenna, wymieniona w powyższych przykładach, może być podwyższoną na 100 000 lub też więcej. Najlepsza chylność przestrzenna zależy przy danych stosunkach od właściwości żądanych tlenowych pochodnych węglowodorów i od stopnia, do którego tlenek węgla ma być usunięty.

Produkty oleiste i alkohol o wyższym ciężarze molekularnym, niż alkohol mety-

lowy, mogą być uzyskane, jeżeli chyżość przestrzenna zcstaje zmniejszona, jeżeli tlenki alkaliczne zostają dodane do katalizatora lub jeżeli temperatura katalizatora zostaje podwyższona przy przyrządzaniu gazów reakcyjnych.

Sposób według wynalazku może być stosowany przy traktowaniu mieszanin gazów, które zawierają wzwyż aż do 10% tlenu węgla.

W powyższym opisie jest mowa o stosunkowo wysokich ciśnieniach, lecz także i ciśnieniach niskich. Ciśnienie używane do przemiany tlenu węgla zależy zwykle od ciśnienia, przy którym ma być przeprowadzona ostateczna reakcja, gdyż jest pożądanę utrzymywanie w zasadzie niezmiennego ciśnienia wewnątrz całej aparatury.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzania reakcyj katalitycznych z mieszaninami gazów, zawierających wodór i tlenek węgla w ilości do 10% zawartości wodoru, znamieny tem, że tlenek węgla pod ciśnieniem, przy użyciu katalizatora, wchodzi w reakcję z wodorem, wytwarzając tlenowe pochodne węglowodorów, które przy ciśnieniu utrzymwanem w dalszym ciągu, zostają usunięte z mieszaniny gazów, poczem gaz zostaje

przeprowadzony, wciąż jeszcze pod ciśnieniem, przez katalizator celem zamierzonej głównej reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że tlenek węgla zostaje najpierw częściowo zmieniony w węglowodór, zawierający tlen, poczem, po usunięciu tego węglowodoru, zostaje też usunięta reszta tlenu węgla, względnie, związanego tlenu, celem przeprowadzenia zamierzonej głównej reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamieny tem, że przy pierwszej katalitycznej reakcji między tlenkiem węgla, a wodorem, otrzymuje się alkohol metylowy, jako uboczny produkt.

4. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienne tem, że stosowany jest do mieszanin gazowych, składających się z azotu i wodoru przy syntetycznej fabrykacji amonjaku.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że do pierwszej katalitycznej reakcji zostaje używany, jako katalizator, cynk, żelazo, mieszanina cynku i chromu albo chromu i miedzi.

Lazote Inc.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.

