

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19325.

Kl. ~~12 i, 1~~

Oesterreichisch Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft
(Radenthein, Austrija).

12 u, 1/10

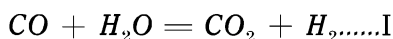
Sposób utleniania tlenku węgla parą wodną.

Zgłoszono 22 kwietnia 1932 r.

Udzielono 20 listopada 1933 r.

Pierwszeństwo: 23 czerwca 1931 r. (Austrija).

Utlenianie tlenku węgla parą wodną według równania

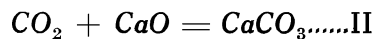


przeprowadza się w obecności katalizatorów. Jako takie według dawniejszych propozycji stosuje się tlenki metalów lub dokładnie sproszkowany kobalt albo nikiel. Zastosowanie w przemyśle na wielką skalę osiągnęło utlenianie tlenku węgla w obecności katalizatora w postaci tlenku żelaza.

Poza tem proponowano rozmaite złożone katalizatory metalowe, jak również masy kontaktowe, składające się z hydraulicznych środków wiążących CuO i Al_2O_3 .

Obok tych sposobów przekształcenie

tlenku węgla prowadzi się zapomocą pary wodnej i wapna, przyczem wytwarzający się kwas węglowy zostaje wiązany według wzoru



i wskutek tego zostaje stale usuwany z masy reakcyjnej. Z utworzonego węglanu wapniowego CaO można odzyskiwać zapomocą wypalania, co stanowi oddzielny zabieg roboczy. Również i to przekształcanie zapomocą pary i wapna przyspieszano, stosując katalizatory metalowe. Nieco później zalecano zastąpić te zwykle czułe katalizatory tlenkiem magnezowym, tak iż masa kontaktowa w tym przypadku składała się z

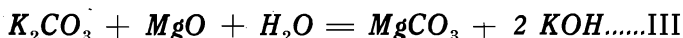
mieszaniny utworzonej z ciał wiążących kwas węglowy i tlenku magnezowego. Sam tlenek magnezowy jako taki nie przyspiesza dostatecznie reakcji.

W nowszych czasach przy utlenianiu tlenku węgla parą wodną proponowano stosować jako masę kontaktową węgiel porowaty. Do prowadzenia tego sposobu wymagany jest jednak znaczny nadmiar pary wodnej, co wypada drogo.

Według wynalazku jako masę kontaktową, t. j. jako układ przyspieszający reakcję, który przy reakcji nie zmienia ani swej masy, ani swego składu, stosuje się mieszaninę węglanu alkalicznego i nadmiaru tlen-

ku magnezowego (względnie wodorotlenku magnezowego lub węglanu magnezowego) w temperaturze wyższej od temperatury rozkładu węglanu magnezowego, lecz nie przewyższającej znacznie 500°C.

Rozkład węglanu alkalicznego w temperaturze sprzyjającej utlenianiu tlenku węgla parą wodną według równania I jest praktycznie równy zeru; węgiel potasowy posiada jeszcze w temperaturze 800°C ciśnienie dysocjacyjne mniejsze od 1 mm. Skoro jednak węgiel potasowy ogrzać z nadmierną ilością tlenku magnezowego, wówczas reakcja według równania:



przebiega już w temperaturze 500°C. Temperatura rozkładu węglanu magnezowego jest stosunkowo niska i przez rozcieńczenie fazy gazowej parą wodną zostaje obniżona jeszcze bardziej.

Reakcja odwracalna



jeśli są obecne takie ilości wody, jakie odpowiadają stechiometrycznemu stosunkowi, wyrażonemu równaniem I reakcji, między tlenkiem węgla i parą wodną, znajduje się w temperaturze około 500°C prawie w równowadze. Tworzy się więc stale tlenek magnezowy, który może reagować z węglanem potasowym według równania III, dzięki czemu stale jest obecny wodorotlenek potasowy, który może wiązać kwas węglowy. Oba więc te ciała tworzą układ, w którym tlenek magnezowy spełnia w pewnej mierze zadanie katalizatora pomocniczego, za pomocą którego węgiel potasowy w optymalnej temperaturze roboczej reakcji według równania I osiąga działanie katalityczne.

Działanie to jeszcze się zwiększa znacznie, skoro masa kontaktowa oprócz tlenku magnezowego i węglanu alkalicznego za-

wiera ponadto substancję zawierającą węgiel, np. węgiel drzewny. Bardzo odpowiednim stosunkiem ilościowym jest, np., stosunek następujący: 70—80% węgla, 30—20% tlenku magnezowego + węglanu alkalicznego w stosunku 3 : 1 do 5 : 1. Tego rodzaju ilości są korzystniejsze również od mieszanych katalizatorów utworzonych z tlenku magnezowego i węgla, których stosowanie jest znane.

Przykład I. Wytwarza się dokładną mieszaninę dokładnie zmielonego i wypalonego magnezytu i dokładnie zmielonego i wyprażonego węglanu potasowego w stosunku 3 : 1 do 5 : 1 i mieszaninę tę zadaje taką ilością wody, aby dała się stłoczyć w brykiety zapomocą znanych maszyn, np. pras do wyrobu brykietów jajkowatych lub maszyn do granulowania. Masa wiąże się, wydzielając ciepło. W celu przeprowadzenia reakcji około tonny wspomnianej masy umieszcza się ją w wieży i w temperaturze 490 — 500°C przepuszcza przez nią podlegającą reakcji mieszaninę gazową po dodaniu do niej uprzednio na każdą jednostkę objętościową CO po 1½ jednostki objętościowej przegrzanej pary wodnej. Przy przeróbce mieszaniny gazowej o składzie

ny, następnie się przesącza i odparowuje roztwór do sucha w próżni. Z kąpeli kwaśnych otrzymuje się na wełnie czarne wybarwienia o głębokich odcieniach, o doskonałej trwałości.

Przykład V. 46,2 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i beta-naftolu rozpuszcza się w 1200 cz. wody z dodatkiem 8 cz. ługu sodowego o 30°Bé, a po dodaniu 110 cz. 40% roztworu dwusiarczyny sodowego i 83 cz. roztworu siarczyny chromowego, zawierającego 10% Cr_2O_3 , gotuje się przez 6 godz. pod chłodnicą zwrotną. Jeszcze w temperaturze wrzenia mieszaninę zobojętnia się sodą, przesącza i odparowuje w próżni do sucha. Otrzymany związek chromowy ciągnie na wełnę z kąpeli kwaśnych, dając wybarwienia czarne o doskonałej trwałości.

Przykład VI. 41 cz. zredukowanego barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i beta-naftolu rozpuszcza się w 1500 cz. gorącej wody zapomocą 6 cz. ługu sodowego o 30°Bé. Po dodaniu 13,6 cz. krystalicznego octanu sodowego dodaje się 46 cz. 9%-wego roztworu fluorku chromowego, 37 cz. 11,5%-ego roztworu szczawianu chromowego i pod chłodnicą zwrotną gotuje się przez 4 godz., poczem po przesączeniu aż do otrzymania przezroczystego roztworu, wydziela się barwnik przez odparowanie, odsącza się go i suszy, jak zwykle. Rozpuszcza się on w wodzie z zabarwieniem niebieskiem i ciągnie na wełnę z kąpeli kwaśnej, dając odcienie szaro-niebieskie albo czarne, bardzo trwałe.

Przykład VII. 46,2 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i α -naftolu rozpuszcza się w 1200 cz. gorącej wody, dodaje się 13,6 cz. mrówczanu sodowego, 37 cz. roztworu szczawianu chromowego, zawierającego 11,5% Cr_2O_3 , 47 cz. roztworu fluorku chromu, zawierającego 9% Cr_2O_3 , i gotuje

się przez godzinę. Po przesączeniu aż do otrzymania przezroczystego roztworu paruje się w próżni od 50 do 60°C aż do sucha. Otrzymany związek chromowy ciągnie na wełnę w odcieniach czarnych, bardzo trwałych.

Przykład VIII. 50 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i α -naftolu zagotowuje się w 1000 cz. wody, do tego dodaje się 7 cz. mrówczanu sodowego, 40 cz. szczawianu chromu, zawierającego 11,5% Cr_2O_3 , i gotuje się przez pół godziny. Po przesączeniu roztworu do przezroczystości, odparowuje się go do sucha w próżni. Chromowany bardzo łatwo rozpuszczalny barwnik ciągnie z kwasem mrówkowym na wełnę, dając wybarwienia czarno-fioletowo-brązowe, które wywołuje się kwasem siarkowym w równych czysto-czarnych odcieniach.

Przykład IX. 42 cz. barwnika azowego z dwuazowanego kwasu 1-amino-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i α -naftolu rozpuszcza się w 800 cz. gorącej wody, do roztworu tego dodaje się 13,6 cz. mrówczanu sodowego oraz 95 cz. 9% roztworu fluorku chromu, zawierającego 8,5 cz. Cr_2O_3 , i przez 3 godz. gotuje się pod chłodnicą zwrotną. Próba, wybarwiona kwasem octowym na wełnie, daje barwę niebieską, natomiast próba z kwasu siarkowego daje barwę fioletową barwnika wyjściowego. Związek chromowy odparowuje się do sucha w próżni. Wybarwiony na wełnie z kąpeli słabo kwaśnej daje on odcienie niebieskie, wywołujące się kwasem siarkowym bardzo trwale.

Przykład X. 46,2 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksy-naftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu zawieszają się w 1500 cz. wody, poczem zadaje się 9 cz. mrówczanu sodowego, 13,2 cz. bezwodnego siarczyny sodowego i 120 cz. 7,6% roztworu chlorku szczawianu chromowego, zawierającego 9,1 cz. Cr_2O_3 . Na-

stepnie gotuje się przez 3 godz. Po upływie tego czasu cały barwnik przechodzi do roztworu, poczem ewentualnie jeszcze przesączony roztwór odparowuje się w próżni do sucha. Użyty tutaj roztwór chlorku szczawianu chromowego otrzymuje się przez zmieszanie 152 cz. Cr_2O_3 w postaci 13,2% pasty ze 126 cz. kwasu szczawiowego w temperaturze 50 do 60°C z dodatkiem 770 cz. objętościowych 16% kwasu solnego i przez ogrzanie do całkowitego rozpuszczenia i rozcieńczenia do 2000 cz.

Przykład XI. 46,2 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu zawieszają się w 1500 cz. wody i zadaje 9 cz. mrówczanu sodowego, 12,6 cz. bezwodnego siarczynu sodowego i 100 cz. roztworu siarczanu szczawianu chromowego, zawierającego 9,1 cz. Cr_2O_3 . Następnie przerabia się mieszaninę, jak w przykładzie poprzednim. Roztwór siarczanu szczawianu chromowego otrzymuje się w ten sposób, że 152 cz. Cr_2O_3 w postaci 12,6% pasty ogrzewa się, mieszając, do 50—60°C ze 126 cz. kwasu szczawiowego. Następnie rzadką papkowatą masę zadaje się 408 cz. wag. 48% zimnego kwasu siarkowego i ogrzewa na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia, oraz rozcieńcza się do 1700 cz.

Przykład XII. 46,2 cz. azobarwnika z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-naftolo-4-sulfonowego i β -naftolu zarabia się, dodając 6,8 cz. mrówczanu sodowego i 12,6 cz. prażonego siarczynu sodowego w 800 cz. wody, i zadaje roztworem benzenosulfonianu chromowego, odpowiadającym 8,36 cz. Cr_2O_3 . Następnie mieszaninę gotuje się w ciągu 3—4 godzin pod chłodnicą zwrotną i utworzony związek chromowy po przesączeniu przez filtr do odmetniania odparowuje do sucha w próżni. Barwi on wełnę w kąpieli kwaśnej na odcienie czarne, odznaczające się dobrą odpornością i trwałością.

Podobne związki chromowe otrzymuje

się, stosując sole chromowe kwasów benzenodwusulfonowych, kwasów naftaleno-jednosulfonowych, -dwusulfonowych i -wielosulfonowych, jak również wogóle sole aromatycznych kwasów sulfonowych.

Przykład XIII. 46,2 części barwnika azowego, wytworzonego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu, zawieszają się w 660 cz. zimnej wody, dodaje się 21 cz. mrówczanu sodowego, który się również rozpuszcza, a następnie cały roztwór zadaje się roztworem chromowym otrzymanym, jak niżej:

Pastę chromową, zawierającą 9,1 cz. Cr_2O_3 , wytrawia się w ciągu około 5 godzin 22,6 częściami kwasu szczawiowego, następnie miesza się z 14,4 cz. kwasu fluorowodorowego (50%) i ogrzewa aż do rozpuszczenia.

Po dodaniu tego roztworu chromowego ogrzewa się mieszaninę do wrzenia i gotuje w ciągu 2—3 godzin, poczem roztwór produktu reakcji, ewentualnie po przesączeniu, odparowuje się do sucha w próżni.

Przykład XIV. 46,2 cz. barwnika azowego z nitrowanego kwasu 1-dwuazo-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego i β -naftolu zawieszają się w 1500 cz. wody, dodaje się 13,6 cz. mrówczanu sodowego, a następnie traktuje roztworem chromowym, otrzymanym w następujący sposób:

Pastę chromową, zawierającą 9,1 cz. Cr_2O_3 , miesza się z dodatkiem 7,5 cz. kryształicznego kwasu szczawiowego z 300 cz. wody na zimno, a następnie chrom przeprowadza się do roztworu przez wpuszczanie kwasu siarkawego.

Po dodaniu roztworu do zawiesiny barwnika zagotowuje się i ogrzewa do wrzenia w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną.

Powstały związek chromowy otrzymuje się w postaci stałej przez odparowanie w próżni do sucha.

Przykład XV. 177 cz. pasty z prasy sączkowej, jeszcze słabo alkalicznej i za-

50% H_2 , 45% CO , 3% CO_2 i 2% N (zwykły gaz wodny) przez powyższą masę kontaktową przepuszcza się na godzinę 50 — 60 m^3 gazu. Otrzymany w ten sposób wodór zawiera około 0,2 — 0,5% CO .

Przykład II. Wytwarza się dokładną mieszaninę 75 części dokładnie zmielonego węgla drzewnego, 20 części dokładnie zmielonego wypalanego magnezytu i 5 części węglanu potasowego i mieszaninę tę zadaje taką ilością wody, aby masa dała się przerobić na znanych maszynach na brykiety kuliste lub ziarna. Można również dodać od 1 do 2 części emulsji asfaltowej. W tym ostatnim przypadku materiał po uformowaniu należy wyżarzyć bez dostępu powietrza w temperaturze 700 — 800°. Otrzymana w ten sposób masa posiada znaczną wytrzymałość mechaniczną, wykazuje jednak skłonność, wskutek nadzwyczajnej zdolności reagowania, do samozapalania, wobec czego przy napełnianiu wieży reakcyjnej należy zachować pewną ostrożność. Tonnę wspomnianej masy kontaktowej umieszcza się w wieży i w temperaturze 490—500°C i wyżej przepuszcza przez nią podlegającą reakcji mieszaninę reakcyjną, po dodaniu do niej uprzednio na każdą jednostkę objętościową CO po $1\frac{1}{2}$ jednostki objętościowej przegrzanej pary wodnej. Przy przeróbce mieszaniny gazowej według przykładu I, odpowiadającej zwykłemu gazowi wodnemu przepuszcza się przez masę kontaktową 80 — 120 m^3 gazu na godzinę.

Otrzymany w ten sposób wodór zawiera jeszcze 0,2 — 0,5% CO .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób utleniania tlenku węgla parą wodną w obecności tlenku magnezowego jako katalizatora, znamieny tem, że jako masę kontaktową, t. j. układ przyspieszający reakcję, nie zmieniający ani swej masy ani swego składu, stosuje się mieszaninę węglanu potasowca i nadmiaru tlenku, wodorotlenku lub węglanu magnezowego w temperaturze wyższej od temperatury rozkładu węglanu magnezowego, lecz nie przewyższającej jednak znacznie temperatury 500°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że masa kontaktowa obok węglanu potasowca i nadmiaru tlenku magnezowego zawiera ponadto zawierające węgiel ciała, np. węgiel drzewny.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że katalizator zawiera 70 — 80% węgla i 30 — 20% mieszaniny tlenku magnezowego i węglanu potasowca w stosunku 3 : 1 do 5 : 1.

Oesterreichisch
Amerikanische Magnesit
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.