

5 grudnia 1931 r.

2

CO1b 2/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14714.

Kl. 12 i 1.

120, 1/10

Franz Gülder
(Gelsenkirchen, Niemcy).

Sposób wytwarzania wodoru.

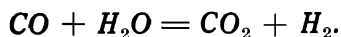
Zgłoszono 21 lipca 1927 r.

Udzielono 6 października 1931 r.

Pierwszeństwo: 30 lipca 1926 r. dla zastrz. 1, 3—7, 12; 16 października 1926 r. dla zastrz. 8—11;
13 grudnia 1926 r. dla zastrz. 2 i 13 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy prostego i wydajnego sposobu otrzymywania wodoru zapomocą oddziaływania tlenkiem węgla na parę wodną w obecności katalizatora.

Jeżeli gazy, zawierające wodór i tlenek węgla, oddziałują na parę wodną w obecności katalizatorów, to tlenek węgla przetwarza się, jak wiadomo, częściowo w dwutlenek węgla według wzoru:



Ponieważ reakcja ta jest wyraźnie reakcją równowagi, wymaga ona przeto

bardzo znacznego nadmiaru pary wodnej, celem uzyskania możliwie zupełnego przekształcenia.

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób, w którym stosowanie nadmiaru pary wodnej nie jest potrzebne, albowiem w myśl wynalazku tlenek węgla i para wodna przekształcają się katalitycznie w taki sposób, iż powstający podczas reakcji dwutlenek węgla zostaje usuwany natychmiast, gdyż przetwarzanie zachodzi w obecności ciał pochłaniających kwas węglowy. Dzięki środkowi temu równowaga zostaje praktycznie przesunięta w stronę

powstawania wodoru i dwutlenku węgla, wystarcza przeto równowazna ilość pary wodnej, by uzyskać przekształcenie całkowite. Warunki równowagi do wytworzenia dwutlenku węgla są tem pomyślniejsze, im niższa jest temperatura reakcji. Wraz z obniżeniem temperatury zmniejsza się jednak również szybkość reakcji, istnieje więc pewna granica dolna dopuszczalnych temperatur. W postępowaniu niniejszem można bez szkody nie liczyć się z dolnym kresem dopuszczalnych temperatur. Posiada to doniosłe znaczenie, albowiem prowadzenie reakcji w temperaturze niższej wymagało posługiwania się katalizatorami nader mocnymi i czynnymi, wykazującymi wielką wrażliwość na wpływy temperatury. Sposób niniejszy usuwa potrzebę stosowania tych tak wrażliwych katalizatorów.

Nie można np. stosować sporządzanych specjalnie tlenków grupy żelaznej albo takich związków lub minerałów, jakie podczas procesu przechodziłyby w tę postać, jeżeli wraz z substancjami temi używa się również środków pochłaniających kwas węglowy. Wobec słabszej wrażliwości katalizatorów tych należy wogóle pracować w temperaturach wyższych, w jakich przetwarzanie tlenku węgla sposobami dotychczasowymi byłoby niezupełne, podczas, gdy w wypadku niniejszym niedogodność ta nie zachodzi, gdyż powstający początkowo kwas węglowy zostaje w tymże momencie w stanie gazowym usuwany przez pochłaniające go substancje, wobec czego mogą natychmiast powstawać nowe ilości dwutlenku węgla. Można przytem pracować w temperaturze dowolnie wysokiej, o ile tylko pozwalają na to substancje pochłaniające kwas węglowy, pokazało się bowiem, że stosowane tu proste materiały kontaktowe w przeciwieństwie do katalizatorów, używanych w procesach zwykłych, znoszą dłuższe nawet przegrzewanie, nie tracąc swej energii. Ponadto, o ileby

wreszcie działalność ich osłabła, można ją w sposób nader prosty na nowo ożywić za pomocą obróbki w temperaturze podniesionej powietrzem lub parą wodną.

W tym celu nadają się np. tlenki metali ziem alkalicznych, a zwłaszcza wapno. Nie potrzeba przytem stosować substancyj pochłaniających kwas węglowy w stanie gotowym, lecz można posługiwać się w tym celu rudą lub minerałami przetwarzającymi się podczas procesu w ciała pochłaniające dwutlenek węgla. Tak np. zamiast wapna można użyć marmuru lub szpatu wapiennego albo minerału odpowiedniego z dodatkiem oczywiście katalizatora. Powstaje wówczas proces przerywany, przyczem w fazie pierwszej jego następuje kataliza gazowa z pochłanianiem dwutlenku węgla, a w drugiej — w temperaturze wyższej wydzielenie zpowrotem dwutlenku węgla.

Przy pracy w ten sposób można materiały katalityczne oraz materiały pochłaniające kwas węglowy stosować obok siebie w postaci brył; można je jednak dokładnie zmieszać w stanie sproszkowanym, albo wreszcie stosować w postaci związku chemicznego. Aby obrabiany gaz nie napotykał zbyt wielkiego oporu w razie posługiwania się proszkiem, należy go zbrykietować, ewentualnie przy użyciu odpowiedniego spoiwa.

Stosując materiały te w stanie naturalnym w postaci np. zawierającego żelazo wapna, lub mieszając zawierające żelazo minerały, jako to ruda szpatowa żelazna lub bauksyt lub t. p., zmieszane z wapnem w kawałkach, uzyskujemy tę dalszą technicznie cenną dogodność, że zaoszczędza się nader kosztowne roboty, szczególnie dotkliwe w wypadku, skoro chodzi o wielkie ilości gazu, a zatem i katalizatora.

Przekonano się również, iż w tymże celu można stosować z korzyścią minerały dolomitowe, ponieważ tlenek magnezowy sprzyja przemianie tlenku węgla, a wapno

zawarte w rzeczonym minerale pochłania przytem dwutlenek węgla, wywiązujący się podczas reakcji. Zastosowanie w charakterze katalizatora tlenku magnezowego posiada tę dogodność, że jest on stały i nie zmienia się zarówno w atmosferze utleniającej, jak i odtleniającej.

Właściwość ta jest bardzo cenna dla procesu w myśl wynalazku, gdzie działanie utleniające i redukujące kolejno się zmienia, wobec czego w razie posługiwania się katalizatorem nieodpornym chemicznie, przechodziłby on w okresie utleniania w związek tlenowy, przyczem pochłonięty tlen łączyłby się następnie podczas redukcji z wodorem. Te straty wodoru usuwa naturalnie stosowanie ciała chemicznie odpornego, wobec czego tlenek magnezu odgrywa i pod tym względem rolę wybitną.

Rzecz prosta, że ten katalitycznie czynny materiał można stosować w postaciach najrozmaitszych: czyto w postaci czystego tlenku magnezowego, otrzymywanego przez wypalanie magnezytu, czyto w stanie mieszaniny z materiałami innemi. Surowy tlenek magnezowy może zawierać również i inne ciała. Jak to już zaznaczono, rzeczą jest korzystną stosowanie w tym celu wyprażonego wapna dolomitowego, gdyż w minerale tym obok magnezji, działającej katalitycznie, znajduje się także wapno pochłaniające dwutlenek węgla. Można także w tej roli zastosować ciała, w których tlenek magnezowy powstaje dopiero podczas procesu. Rzeczoznawca oceni z łatwością, w jakiej formie należy użyć nowego katalizatora. Magnezji i ciała pochłaniającego dwutlenek węgla można użyć w kawałkach lub w sproszkowanej mieszaninie tych ciał albo w postaci związków chemicznych, przyczem w razie potrzeby sproszkowaną tę masę można scegiełkować zapomocą (lub bez) odpowiedniego spoiwa, celem zmniejszenia oporu, napotykanego przez gazy podczas przechodzenia przez tę masę. Zastosowanie ogrzewania pośrednie-

go lub bezpośredniego zależy od okoliczności.

Część pary wodnej, potrzebnej do reakcji, można zastąpić w sposób znany powietrzem lub tlenem. W myśl wynalazku można jednak przetworzenie uskutecznić całkowicie zapomocą powietrza lub tlenu, w drodze ustawicznego usuwania z gazów powstającego dwutlenku węgla, gdyż niewielkie już ilości pary wodnej, powstałe przez połączenie wodoru z tlenem, wystarczają do katalitycznej przemiany tlenku węgla. Środek ten nadaje się szczególnie korzystnie zwłaszcza w wypadku, gdy ilość ciepła wywiązanego podczas reakcji z parą wodną nie wystarcza do pokrycia strat cieplnych i potrzebnem się staje dodatkowe ogrzewanie. Parę wodną można również zastąpić całkowicie lub częściowo powietrzem w wypadku wytwarzania mieszaniny azotu z wodorem, w celu wprowadzenia do mieszaniny gazowej odpowiedniej ilości azotu.

Sposób niniejszy należy przeprowadzać w odpowiednim urządzeniu, jak np. w retortach baterji pieców koksowych, gdyż wtedy na gazy reaguje się w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca ich wytwarzania, co usuwa potrzebę stosowania w tym celu urządzeń specjalnych, co zmniejsza jeszcze bardziej koszt otrzymywania wodoru.

Jeżeli mieszanina gazowa zawiera mało tlenku węgla, to wtedy reakcję katalityczną należy przeprowadzać pod większym ciśnieniem.

Na załączonym rysunku przedstawiono schematycznie tytułem przykładu częściowy przekrój pionowy urządzenia, potrzebnego do prowadzenia niniejszego sposobu.

Komory a^1 , a^2 i a^3 wypełnia się ciałami katalitycznemi i ciałami pochłaniającemi dwutlenek węgla, a przewodem b wprowadza się mieszaninę tlenku węgla z parą wodną, przyczem wywiązany podczas reakcji wodór uchodzi przewodami c . Ko-

mory powyższe ogrzewane są pośrednio zapomocą kanałów grzejnych *d*, dzięki czemu dwutlenek węgla, otrzymany podczas regenerowania pochłaniającego go ciała, uzyskuje się w stanie czystym. Komory można również ogrzewać bezpośrednio, pod warunkiem jednak, aby wodór wywiązywał się w temperaturze niższej od temperatury powstawania dwutlenku węgla. Odpowiednio do istoty wynalazku temperatura stosowana przy przetwarzaniu tlenku węgla i pary wodnej musi pozostawać poniżej temperatury rozszczepiania materiału, zawierającego kwas węglowy. Posługując się parą lub powietrzem albo gazami innymi do odpędzania kwasu węglowego, można jeszcze przy regeneracji materiału, zawierającego kwas węglowy, obniżyć niezbędną temperaturę rozszczepiania. Rzecz prosta, że aparaturę można bardzo urozmaicać, stosując np. specjalne przyrządy chłodnicze, aby spowodować regenerację możliwie szybko do pożądanej temperatury.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wodoru z gazu wodnego lub mieszanin gazowych o składzie podobnym w drodze przetwarzania tlenku węgla i pary wodnej w obecności substancji katalitycznych oraz pochłaniających kwas węglowy, znamienny tem, że stosowana ilość pary wodnej odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu lub bardzo nieznacznie go przekracza.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że parę wodną zastępuje się powietrzem lub tlenem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizator i materiał, pochłaniający kwas węglowy, stosują się obok siebie w postaci bryłek.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały rozdrabnia się chemicznie lub mechanicznie, miesza z odpowiednim spoiwem i przetwarza na odpowiednie kształtki.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały stosuje się w postaci ich związków chemicznych.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do katalizatorów dodaje się rud przetworzonych uprzednio w wyższej temperaturze na materiały pochłaniające kwas węglowy.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że masę katalityczną ożywia się przepuszczaniem powietrza.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w charakterze katalizatora stosuje się tlenek magnezu.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że tlenek magnezu stosuje się również w mieszaninie z innymi materiałami, działającymi katalitycznie.

10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się zawierające magnez wapno palone.

11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się zawierające magnez wapno niepalone, które zostaje uwolnione od kwasu węglowego dopiero podczas procesu.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się komory z bateriami koksowniczymi.

13. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że tlenek węgla, tlen i wodór oddziałują na siebie w obecności katalizatora w postaci dolomitu.

Franz Gü l k e r.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

