

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770606 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770606

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.02.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.02.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.08.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

27.02.1976 US 662073

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Envirotech Corporation, 3000 Sand Hill Road, Menlo Park, Cal. 94025, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Carter, Melvin Keith, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Hiilihydraatin muuntaminen hiilimonoksidiksi ja syntetiseksi hiileksi

Förvandling av kolhydrat till kolmonoxid och syntetiskt kol

Envirotech Corporation
3000 Sand Hill Road
Menlo Park, California 94025
U.S.A.

Hiilimonoksidin valmistusmenetelmä hiilihydraateista. - Sätt att framställa kolmonoxid av kolhydrater.

Keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa hiilimonoksidia ja nk. synteettistä hiiltä käsittelemällä hiilihydraatteja hapolla, kun mukana ei ole merkittävää määrää kaasumaista happea. Koska luonnossa esiintyvät hiilen, öljyn ja muiden hiilipitoisten, fossiilipolttoainesten reservivarastot ovat rajoitetut, on ponnisteltu voimakkaasti polttoainetuotteiden valmistamiseksi vaihtoehtoisista raaka-aineista. Esimerkiksi on ehdotettu, että viemäriveresiä ja orgaanisia päästöjä käsiteltäisiin polttokelpoisen kaasun, metaanin valmistamiseksi. Vaihtoehtoisten energialähteiden kehittämispyrkimykset eivät kuitenkaan tiettävästi ole suuntautuneet sellaisten polttoainetuotteiden, kuten esimerkiksi hiilimonoksidin, valmistamiseen hiilihydraattiainesten viljelyskelpoisista muodoista, vaikkakin tällaisten aineiden, esimerkiksi viljalajien, puun ja levän luonnollinen uusiintuminen on erittäin nopeaa.

Hiilimonoksidi on arvokas sekä polttoaineena että kemiallisena reaktioaineena. Hiilimonoksidia voidaan ts. polttaa polttoaineena (sen lämpösisältö on kolmasosa luonnonkaasun lämpösisällöstä), ja sitä poltettaessa ei muodostu lainkaan vettä. Sitä paitsi hiilimonoksidi voidaan muuntaa metanoliksi, bensiiniksi, lannoitteeksi ja muiksi

arvokkaiksi kaupallisiksi tuotteiksi tai sitä voidaan käyttää suoraan sähköenergian kehittämiseen polttoainekennoissa.

Vaikkakin selluloosa tunnetusti liukenee rikkihappoon, jolloin muodostuu amyloidia (kasvispergamenttia), tähän mennessä ei ole huomattu, että selluloosan ja muiden hiilihydraattien käsittely hapoilla, kuten esimerkiksi rikkihapolla, tietyissä olosuhteissa voi tuottaa polttoainetuotteita, kuten esimerkiksi hiilimonoksidia, merkittäviä määriä, millä tarkoitetaan, että kaasumainen tuote sisältää hiilimonoksidia noin 50 % tai enemmän.

Oheisen keksinnön kohteena on siten matalaenergiamenetelmä, jonka avulla voidaan saada huomattavia määriä polttoainetta hiilihydraatteja muuntamalla.

Oheisen keksinnön kohteena on menetelmä, jossa hiilihydraatteja käsitellään hapolla, kun mukana ei ole huomattavia määriä kaasumaista happoa. Menetelmän tarkoituksena on valmistaa merkittäviä määriä hiilimonoksidikaasua ja "synteettistä hiiltä". Ilmaisulla "synteettinen hiili" tarkoitetaan tässä yhteydessä uutta hiilipitoista ainetta, jolla on hiiltä muistuttavia ominaisuuksia. Valmistettu synteettinen hiili voidaan myös muuntaa, jolloin muodostuu huomattavia määriä hiilimonoksidia. Reaktio-olosuhteita voidaan vaihdella joko synteettisen hiilen tai hiilimonoksidikaasun valmistuksen suosimiseksi.

Käsittelemällä hiilihydraatteja hapolla ilman läsnäollessa voidaan sitä paitsi valmistaa "atmosfäärisesti synteettistä hiiltä". Ilmaisulla "atmosfäärisesti synteettinen hiili" tarkoitetaan tässä yhteydessä käytettynä synteettisen hiilen muunnosta, jota ^{muunnetaan} valmistetaan, kun kaasufaasissa on happea 10 % tai enemmän (so. ilmassa).

Näyttää siltä, että menetelmää, jonka avulla synteettinen hiili muunnetaan hiilimonoksidiksi, voidaan käyttää myös valmistettaessa merkittäviä määriä hiilimonoksidia luonnossa esiintyvistä hiililajeista, kuten esimerkiksi antrasiitista, bitumipitoisista ja subbitumipitoisista kivihiililajeista sekä erilaatuisista ruskohiilistä.

Keksinnön suorittamiselle on oleellista, että reaktiovyöhykkeessä ei ole mukana merkittävää määrää kaasumaista happea. Happikonsentraation laskeminen alle ilman normaalin konsentraation lisää hiilimonoksidin

muodostumista. Kaasufaasin happikonsentraation on oltava alle noin 10 % ja parhaiten alle noin 1 %.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää mielivaltaista hiilihydraattia. Eräitä erityisen käyttökelpoisia ryhmiä ovat selluloosamateriaalit, tärkkelysmateriaalit, monosakkaridit ja disakkaridit. Suositeltuina hiilihydraatti-raaka-aineina mainittakoon silppu, akanat, oljet, sokeriruoko, bagassi, levä, puutavarat, puujäte, hamppu ja juutti.

Seuraavia happoja ja happoseoksia voidaan käyttää keksinnön yhteydessä: rikkihappo, vedellä laimennettu rikkihappo, fosforihappo, vedellä laimennettu fosforihappo, fosforihapon ja rikkihapon seokset sekä fosforihapon ja typpioksidien seokset. Dehydratisoivien happojen ja typpioksidien seokset ovat käyttökelpoisia hiilimonoksidin valmistuksessa. Jäljempänä annetut prosenttiluvut tarkoittavat painoprosentteja.

Muista tärkeistä prosessimuuttujista mainittakoon hapon konsentraatio, lämpötila ja hapon ja hiilihydraatin välinen moolisuhde.

Hapon konsentraatio määritetään sinä ajankohtana, jona reaktio käynnistetään. Käyttökelpoiset hapon konsentraatiot ja lämpötilat riippuvat siitä, onko tarkoitus suosia hiilimonoksidin tai synteettisen hiilen muodostumista.

Hiilimonoksidin muodostumista hiilihydraatista suosivat korkeat dehydratisoivan hapon konsentraatiot, kaasumaisen hapen pienempi konsentraatio ja niin suuri konsentraatio hapettavaa happoa, että se riittää hapettamaan osan hiilihydraattimateriaalista hiilimonoksidiksi. Rikkihapon ja veden seoksia käytettäessä käytetään esimerkiksi edullisesti hapon konsentraatiota noin 65 - 100 % ja parhaiten noin 75 - 85 % lämpötiloissa välillä noin 20 ja 110°C ja parhaiten välillä noin 50 ja 70°C. Kun lämpötila on välillä noin 20 ja 110°C, noin 4 - 6 % alkuperäisestä hiilihydraatin painomäärästä muodostaa erittäin puhdasta hiilimonoksidikaasua. Kun lämpötilat ovat välillä noin 110 ja 330°C, hiilihydraatin alkuperäisestä painomäärästä muuntuu yli 70 % kaasuksi (hiilimonoksidiksi ja hiilidioksidiksi), jolloin tässä korkeassa lämpötilassa tapahtuvassa muuntamisessa rikkihapon konsentraatio noin 80 - 100 % ja parhaiten noin 90 - 96 % antaa parhaimman muuntamistuloksen.

Myös rikkihapon ja fosforihapon seokset tuottavat hyviä saantoja hiilimonoksidikaasua. Käyttämällä seoksia, jotka sisältävät noin 5 - 100 % rikkihappoa (tätä vastaava fosforihappomäärä 95 - 0 %) ja parhaiten 20 - 35 %, muodostavat suuria määriä hiilimonoksidia lämpötiloissa välillä noin 20 ja 300°C, parhaiten kuitenkin välillä noin 100 ja 300°C.

Synteettisen hiilen muodostumista suosivat suuret konsentraatiot dehydratisoivaa happoa ja alhaiset konsentraatiot hapettavaa happea lämpötiloissa yli 100°C. Rikkihapon ja veden seokset, joissa hapon konsentraatio on noin 40 - 100 % ja parhaiten noin 50 - 60 %, antavat matalissa lämpötiloissa valmistettaessa hyviä saantoja synteettistä hiiltä lämpötilojen ollessa välillä noin 20 ja 110°C, parhaiten välillä noin 50 ja 70°C. Käyttökelpoisia ovat myös rikkihapon ja fosforihapon seokset, joissa rikkihapon konsentraatiot ovat noin 0 - 100 % (vastaten fosforihapon konsentraatioita 100 - 0 %). Seokset, joissa fosforihappoa on noin 80 - 100 %, tuottavat synteettistä "matalarikistä hiiltä" lämpötiloissa välillä noin 40 ja 100°C, mutta parhaiten välillä noin 100 ja 130°C. Synteettisellä matalarikisellä hiilellä tarkoitetaan sellaisia synteettisiä hiilimateriaaleja, jotka sisältävät rikkiä vähemmän kuin 0,1 %.

Hapon ja hiilihydraatin välinen moolisuhde määritetään hiilihydraattien monomeeriyksiköiden perusteella. Hiilihydraatit, kuten esimerkiksi selluloosamateriaalit ja monosakkaridit, perustuvat monomeeriyksiköihin $C_6H_{10}O_5$ vastaavasti $C_6H_{12}O_6$. Hiilimonoksidin valmistukseen käyttökelpoiset suhteet ovat välillä noin 30:1 ja 1:1, suositeltu suhde on välillä noin 20:1 ja 10:1. Synteettisen hiilen valmistukseen sopivat suhteet ovat välillä 30:1 ja 1:1, jolloin suositeltu suhde on välillä noin 12:1 ja 5:1.

Lähtöhiilihydraatin prosentuaalinen muuntuminen hiilimonoksidiksi ja synteettiseksi hiileksi on reaktio-olosuhteiden ja ajan, jona reaktio saa edetä, funktio. Normaali muuntuminen kaasuiksi on 5,5 % hiilihydraattinäytteelle, kun rikkihapon konsentraatio on 80 %, lämpötila on 40°C, moolisuhde on 20:1, ja reaktioaika on 5 tuntia. Normaalisti muuntuminen on yli 70 %, kun rikkihapon konsentraatio on 96 %, lämpötila on 300°C, moolisuhde on 20:1, ja reaktioaika on 7 tuntia.

Hiilimonoksidin poistaminen reaktioon osaaottavista aineista sitä mukaa kun sitä muodostuu pienentää hiilimonoksidin hapettumisen hiili-

dioksidiksi minimiinsä, ja on sen vuoksi tärkeää hiilimonoksidin saannon maksimoimiseksi.

Kaasumaisen hapen mukanaololla reaktiovyöhykkeessä on haitallinen vaikutus menetelmään, jolla hiilimonoksidia valmistetaan hiilihydraateista. Syynä tähän on se, että hiilimonoksidin hapettumisnopeus hiilidioksidiksi kaasu-neste-rajapinnoilla ja reaktiovyöhykkeen kaasufaasissa on suhteellinen reaktiovyöhykkeessä olevan kaasumaisen hapen määrään. Menetelmä tulee suorittaa siten niin, että mukana ei ole kaasumaista happea tai ilmaa (joka sisältää happea noin 20 %). Reaktiovyöhykkeessä oleva kaasumainen happi vaikuttaa epäsuotuisalla tavalla synteettisen hiilituotteen koostumukseen lisäämällä synteettisen hiilen happipitoisuutta. Suurempi happipitoisuus puolestaan pienentää sitä lämpö määrää, joka voidaan saada synteettistä hiiltä poltettaessa.

Vaihe, joka lisää nopeaa ja täydellistä hiilihydraattien muuntumista hiilimonoksidiksi ja synteettiseksi hiileksi, on hiilihydraattien fysikaalisen suuruuden pienentäminen. Repiminen pienentää tehokkaasti suuruutta ja samanaikaisesti tämä toimenpide lisää alttiina olevaa pinta-alaa. Tämä jouduttaa liukenemista ja lisää tuotteen valmistusnopeutta. Repiminen voidaan suorittaa millä tahansa tavanomaisella tavalla.

Reaktioon osaaottavien aineiden lisäämisjärjestys ei ole kriittinen. Hyvä sekoittaminen estää paikalliset alueet, joissa on korkea, ei-homogeeninen reagenssien konsentraatio, kuplat ja paikalliset ylikuumentumiset ja varmistaa homogeenisen tuotteen. Sekoittaminen voidaan suorittaa mielivaltaisella, tavanomaisella tavalla.

Kaasumaiset tuotteet, joita menetelmä muodostaa alhaisissa lämpötiloissa, sisältävät hiilimonoksidia, hiilidioksidia ja pieniä määriä vesihöyryä. Korotetuissa lämpötiloissa voivat kaasumaiset tuotteet sisältää myös happamia kaasuja, kuten esimerkiksi rikkidioksidia. Rikkidioksidin poistaminen, esimerkiksi pesemällä kaasu, puhdistaa tuotteen ja sen avulla voidaan regeneroida hapen reaktioaine. Poistettu rikkidioksidi voidaan esimerkiksi muuntaa rikkihapoksi sekoittamalla kaasumaisen hapen kanssa raskasmetallikatalyyttien läsnäollessa.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan muuttaa niin, että se voidaan suorittaa panosmaisesti tai jatkuvatoimisesti. Jatkuva toiminta voi

tapahtua esimerkiksi siten, että revitty hiilihydraatti siirretään hapon kanssa sekoitettuna liuottamisastiaan ja sen jälkeen seosta sekoitetaan varovasti ja lämmitetään niin, että muodostuu juokseva liuos. Liuos voidaan sen jälkeen siirtää reaktioastiaan, jossa tuotteet voidaan muodostaa korotetuissa lämpötiloissa. Liuos voidaan esimerkiksi pumpata lämmitettyyn putkireaktioastiaan, joka pidetään lämpögradientissa liuotusastian lämpötilan ja korkeimman halutun lämpötilan välissä. Muodostuneet kaasut voidaan poistaa reaktion aikana. Reaktion lopussa voidaan mahdollisesti esiintyvä kiinteä jäännös erottaa haposta ja happo käsitellä uudelleenkäyttöä varten. Tuotekaasuissa esiintyvä rikkidioksidi voidaan poistaa pesemällä kaasu, ja sen jälkeen voidaan muodostaa uudelleen rikkihappoa.

Seuraavissa piirustuksissa havainnollistetaan hapon konsentraation vaikutusta valmistusnopeuteen ja lämpötilan vaikutusta hiilimonoksidin hapettumisnopeuteen ja kaasun valmistusnopeuteen. Graafisten käyrien pohjana olevat arvot saatiin käyttämällä seuraavaa laitetta ja menetelmää. Laite muodostuu 500 ml:n reaktioastiasta, joka on kiinnitetty magneettisekoittimen ja lämpölevyn yhdistelmän päällä olevaan öljylämmityshauteeseen, siihen yhdistetystä 50 ml:n kaasubyretistä, siihen yhdistetyistä kaasuventtiileistä ja tyhjöpumpusta. Astia on varustettu kaksireikäisellä tulpalla, ja kummassakin reiässä on erilliset liittimet. Toinen liitin on yhteydessä kaasubyretistä tulevaan tefloniputkeen ja toista käytetään kaasunäytteen ottoaukkona.

Työ suoritettiin, jos toisin ei ole erityisesti mainittu, käyttämällä "Crown Bonus" valkaistuja yksikerroksisia paperikäsipyyhkeitä, valmistaja Crown Zellerbach Corporation, San Francisco, Kalifornia. Vettä sisältäviä näytteitä kuivataan useita tunteja uunissa 105°C :ssa. Kuivat näytteet (16,2 g sisältää 0,1 moolia $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ -monomeeriyksiköitä) revitään ja asetetaan 500 ml:n reaktioastiaan. Kolvin sisälle laitetaan magneettisekoitin ja 200 ml huoneenlämpötilaista rikkihappoa. Tulppa varusteineen asetetaan paikalleen. Astiasta poistetaan kaikki ilma huuhtelemalla 2 minuuttia argonilla virtausnopeudella noin 500 ml/min. Sisältöä sekoitetaan säännöllisesti hiilen muodostumisen pienentämiseksi minimiin ja näytteen täydellisen hajoamisen varmistamiseksi. Astia kiinnitetään öljylämmityshauteeseen ja lämmitetään haluttuun lämpötilaan. Halutun lämpötilan säilyttämiseksi haudetta on koko ajan sekoitettava. Lämpötila ja kaasun tilavuus luetaan

tasaisin välein.

Kun kaasun valmistusvaihe on suoritettu loppuun, astia poistetaan hauteesta ja avataan, minkä jälkeen sen sisältö kaadetaan 5 tai 6 tilavuuteen pehmennettyä vettä. Tumma kiinteä jäännös erotetaan suodattamalla, pestään vedellä ja kuivataan ilmassa 105°C:ssa. Jäännös muodostuu synteettisestä hiilestä ja pienestä määrästä tuhkaa.

Kuvio 1 esittää hapon konsentraation vaikutusta valmistusnopeuteen, kun reaktio suoritetaan 40°C:ssa. Rikkihapon ja hiilihydraatin välisenä moolisuhteena pidetään yli 10:1. Jokaisessa ajossa käsiteltiin 0,1 moolia paperipyyhenäytettä konsentraatioltaan annettunlaisella rikkihapolla.

Kun rikkihapon konsentraatio oli alle 60 % vedessä, mitään kaasua ei muodostunut. Hapon konsentraation ollessa 96 % 40°C:ssa kehittyi kaasua alle 2 mooliprosenttia eli 160 ml. Suuruusluokaltaan 80 % happokonsentraatiot näyttävät olevan sopivimpia hiilimonoksidin valmistukseen. 80 %:ssa oli nopeus ensimmäisen 400 ml:n aikana 2,1 ml/min., kun taas nopeus 400 ja 800 ml:n välillä oli 1,3 ml/min. 96-prosenttisella hapolla muodostuminen oli erittäin hidasta, mutta suurin piirtein sama kuin 88-prosenttisella hapolla 4 tunnin reaktioajan jälkeen. 88-prosenttisella hapolla alkunopeus oli melkein 5 ml/min., mutta se laski nopeasti alhaiseksi nopeudeksi, 0,2 ml/min.

40°C:ssa ja 80-prosenttisella rikkihapolla muodostuneen kaasun keskimääräinen koostumus oli 93,5 % CO, 3,8 % CO₂, 0,08 % SO₂ ja 2,6 % H₂O. Korjaamalla rikkidioksidin ja vesihöyryn suhteen saadaan kuivan kaasun koostumukseksi 96,1 % CO ja 3,9 % CO₂.

Kaasun muodostumisen alussa hiilimonoksidi vastaa lähes koko muodostunutta kaasua. Kun reaktioaika on saavuttanut 5 tuntia, muuttuu kuivan kaasun koostumus niin, että se sisältää noin 93 % CO ja 7 % CO₂.

Kuviossa 2 on esitetty lämpötilan vaikutus hiilimonoksidin hapettumiseen hiilidioksidiksi, kun käytetään rikkihapon konsentraationa 80 %. Vaikutus määritetään seuraavan menetelmän avulla. Hiilimonoksidin ja hiilidioksidin oletetaan muodostavan koko kaasumaisen saannon. Kylmään, väkevään rikkihappoon lisätään niin paljon muurahaishappoa, että saadaan 80 % rikkihappoa ja hiilimonoksidia (argonissa), kun

lämpötila nostetaan 40°C :een. Tulokset osoittavat, että kaasuseoksella on taipumus suhteellisen lyhyiden reaktioaikojen sisällä saavuttaa tasapainokonsentraatiot, joissa hiilimonoksidia on noin 95 % 81°C :ssa ja noin 90 % 152°C :ssa. 222°C :ssa laskee hiilimonoksidin konsentraatio nopeasti ja lähestyy luultavasti lähes puhdasta hiilidioksidia tässä lämpötilassa. Kaasumaisten tuotteiden jatkuvaa poistamista voidaan käyttää erittäin puhtaan tuotteen saamiseksi.

Kuviossa 3 on esitetty lämpötilojen välillä $30 - 70^{\circ}\text{C}$ vaikutus, kun käytetään rikkihapon konsentraationa 80 %. Graafinen kuvio osoittaa, että korkeammat lämpötilat nostavat nopeasti valmistusnopeutta.

Useat reaktiotiet luultavasti kilpailevat keskenään hapon konsentraatiosta riippuen. 96-prosenttisen rikkihapon lisääminen revittyyn paperiseen käsipyyhemateriaaliin tekee kiinteän aineen väriltään mustaksi 5 minuutissa 40°C :ssa. Mustaksi värjäytymisen uskotaan riippuvan siitä, että happo toimii ensisijassa vettä poistavana aineena ja edistää reaktiota, joka muuntaa hiilihydraatin hiiltyneeksi materiaaliksi ja vedeksi. Heti kun vettä muodostuu riittävästi hapon laimentamiseen, tämä ei voi enää jatkaa tätä reaktiota. Hiiltyneen selluloosan sisälle voi sitä paitsi olla jäänyt reagoimatonta ainesta, mikä edelleen pienentää reaktion kokonaisnopeutta.

80-prosenttinen rikkihappo toimii sekä hapettavana aineena vettä poistavana aineena. Vaikkakin on tärkeää pienentää vedenpoistamiskapasiteettia ja sen avulla hapon kykyä muuttaa materiaalia hiileksi, hapon konsentraation laimentamiseen liittyy myös mediumin hapetuskapasiteetin pieneneminen. Nämä molemmat ominaisuudet voidaan erottaa käyttämällä happoseosta, joka sisältää 15 % rikkihappoa ja 85 % fosforihappoa. Fosforihappo toimii vettä poistavana aineena ja rikkihappo hapettavana aineena.

Keksintöä havainnollistetaan jäljempänä kuuden suoritusesimerkin avulla. Ensimmäisessä ja toisessa esimerkissä hiilihydraatti muunnetaan hiilimonoksidiksi rikkihapon avulla alhaisessa lämpötilassa. Kolmannessa esimerkissä hiilihydraatti muunnetaan hiilimonoksidiksi rikkihapolla korkeassa lämpötilassa. Neljännessä esimerkissä hiilihydraatti muunnetaan fosforihapon avulla synteettiseksi hiileksi, jonka rikkipitoisuus on alhainen. Viidennessä esimerkissä hiilihydraatti muunnetaan synteettiseksi hiileksi rikkihapolla, ja kuudennessa

esimerkissä synteettinen hiili muunnetaan rikkihapon avulla hiili-monoksidiksi.

Esimerkki 1

Kuivattuja, valkaistuja paperikäsipyyhkeitä (16,2 g, mikä vastaa 0,1 moolia $C_6H_{10}O_5$ -monomeeriyksiköitä) revittiin ja asetettiin 500 ml:n astiaan. Astian sisälle laitettiin teflonkuorinen magneettisekoitin ja 200 ml 80-prosenttista rikkihappoa. Ilma poistettiin kolvista puhaltamalla argonia virtausnopeudella noin 500 ml/min. astian läpi 2 minuutin ajan. Seosta sekoitettiin kohtuullisella nopeudella ja kuumennettiin $40 \pm 2^\circ C$:een. Noin 5 tunnin kuluessa muodostui yli 800 ml käytännöllisesti katsoen puhdasta (93,5 % CO , 3,8 % CO_2 , 0,8 % SO_2 , 2,6 % H_2O) hiilimonoksidikaasua.

Esimerkki 2

Kuivattuja, valkaistuja paperikäsipyyhkeitä (16,2 g) revittiin ja asetettiin 500 ml:n astiaan. Lisättiin teflonkuorinen magneettisekoitin ja 200 ml 50-prosenttista rikkihappoa (seos, jossa 104 ml 96-prosenttista rikkihappoa ja 96 ml 85-prosenttista fosforihappoa). Astian ilma poistettiin johtamalla astian läpi 2 minuutin ajan argonia virtausnopeudella noin 500 ml/min. Seosta sekoitettiin ja kuumennettiin $60 \pm 2^\circ C$:een. Noin 6 tunnin kuluessa valmistettiin noin 900 ml käytännöllisesti katsoen puhdasta (84 % CO , 16 % CO_2 ja vesi- ja SO_2 -pitoisuutta ei mitattu) hiilimonoksidia.

Esimerkki 3

Kuivia, valkaistuja paperikäsipyyhkeitä (16,2 g) revittiin ja asetettiin 500 ml:n astiaan. Lisättiin magnettisekoitin ja 200 ml $12^\circ C$:een jäädytettyä 96-prosenttista rikkihappoa. Astiasta poistettiin ilma johtamalla 2 minuutin ajan astian läpi argonia virtausnopeudella noin 500 ml/min. Seosta sekoitettiin ja kuumennettiin $300^\circ C$:een 2,5 tunnin kuluessa. Yhteensä $7 \frac{1}{3}$ tunnin kuluessa muodostui 10,5 litraa hiilimonoksidi- ja hiilidioksidikaasua, mikä vastasi yli 70-prosenttista lähtöaineen muuntumista kaasuksi. Hiilimonoksidi vastasi yli 50 % kaasumaisesta saannosta.

Esimerkki 4

Kuivattuja, valkaistuja paperikäsipyyhkeitä (16,2 g) revittiin ja asetettiin 500 ml:n kolviin, johon lisättiin 150 ml 85-prosenttista fosforihappoa. Seosta kuumennettiin 2 tuntia 120°C:ssa ja sisältö kaadettiin sen jälkeen 100 ml:aan vettä. Kiinteä synteettinen hiili, jonka rikkipitoisuus oli alhainen, otettiin talteen suodattamalla hapolla pestyn suodatinpaperin läpi, minkä jälkeen hiili pestiin lisävedellä ja kuivattiin 2 tuntia 110°C:ssa. Jäännös voidaan tehdä briketeiksi kuivaamalla. Saatu synteettinen matalarikkinen hiili sisälsi rikkiä alle 0,01 %.

Esimerkki 5

Kuivattuja paperikäsipyyhkeitä (16,2 g) revittiin ja asetettiin 500 ml:n astiaan. Astian sisälle laitettiin teflonkuorinen magneettisekoitin ja 200 ml 80-prosenttista rikkihappoa. Seosta sekoitettiin ja kuumennettiin 2 tuntia 60°C:ssa. Seos jäähdytettiin sen jälkeen huoneen lämpötilaan ja kaadettiin litraan vettä, suodatettiin, huuhdeltiin ja kuivattiin 4 tuntia 110°C:ssa. Synteettisen hiilen alkuaineanalyysi antoi tulokseksi 61,5 % hiiltä, 3,4 % vetyä, 4,5 % rikkiä, 22,2 % happea ja 8,4 % tuhkaa.

Esimerkki 6

Kuivaa, synteettistä hiiltä (9,1 g), teflonkuorinen magneettisekoitin ja 150 ml 96-prosenttista rikkihappoa asetettiin 500 ml:n astiaan. Astian sisältöä sekoitettiin ja kuumennettiin 250°C:ssa 4 tuntia. Tänä aikana kerättiin yhteensä 5010 ml hiilimonoksidi- ja hiilidioksidikaasua, josta yli 50 % oli hiilimonoksidia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistaa oleellisia määriä hiilimonoksidia, t u n -
n e t t u siitä, että sekoitetaan hiilihydraatteja hapon kanssa,
joka on valittu rikkihaposta, veteen laimennetusta rikkihaposta,
fosforihaposta, veteen laimennetusta fosforihaposta, fosforihapon
ja rikkihapon seoksista sekä fosforihapon ja typen oksidien seoksesta,
kun mukana ei ole mitään oleellista määrää kaasumaista happea.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että hiilihydraattiaines muodostuu silpusta, akanoista, oljista,
sokeriruo'osta, bagassista, levästä, puutavaroista, puujätteistä,
hampusta ja/tai juutista.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että kaasufaasin happikonsentraatio on alle noin 10 %, ja että happo
on rikkihappo tai veteen laimennettu rikkihappo.
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että kaasufaasin happikonsentraatio on alle noin 10 %.
5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että kaasufaasin happikonsentraatio on alle noin 1 %.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että lämpötila on välillä noin 20 ja 110°C, ja että rikkihapon
konsentraatio on välillä noin 65 ja 100 %.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että lämpötila on välillä noin 50 ja 70°C, ja että rikkihapon
konsentraatio on välillä 75 ja 85 %.
8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että lämpötila on välillä noin 110 ja 330°C, ja että rikkihapon
konsentraatio on välillä noin 80 ja 100°C. *70*
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että rikkihapon konsentraatio on välillä noin 90 ja 96 %.

10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 30:1 ja 1:1.
11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 20:1 ja 10:1.
12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 30:1 ja 1:1.
13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkihapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 20:1 ja 10:1.
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasin happikonsentraatio on alle noin 10 %.
15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaasufaasin happikonsentraatio on alle noin 1 %.
16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happo on fosforihapon ja rikkihapon seos, joka sisältää 5 - 100 painoprosenttia rikkihappoa, että lämpötila on välillä noin 20 ja 300°C, ja että hapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen suhde on välillä noin 30:1 ja 1:1.
17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happo on fosforihapon ja rikkihapon seos, joka sisältää 20 - 35 % rikkihappoa, että lämpötila on välillä noin 20 ja 300°C, ja että hapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 30:1 ja 1:1.
18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila on välillä noin 100 ja 300°C, ja että hapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 20:1 ja 10:1.

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on välillä noin 100 ja 300°C, ja että hapon ja hiilihydraattimonomeeriyksiköiden välinen moolisuhde on välillä noin 20:1 ja 10:1.

20. Menetelmä valmistaa oleellisia määriä hiilimonoksidia hiilihydraattimateriaalista, t u n n e t t u siitä, että

- a) reaktiovyöhykkeessä, jossa ei ole mitään oleellista määrää kaasumaista happea, sekoitetaan hiilihydraatin kanssa happoa, joka on valittu rikkihaposta, veteen laimennetusta rikkihaposta, fosforihaposta, veteen laimennetusta fosforihaposta, fosforihapon ja rikkihapon seoksesta sekä fosforihapon ja typen oksidien seoksista, sekä
- b) poistetaan hiilimonoksidikaasu reaktiovyöhykkeestä sitä mukaa kun sitä muodostuu.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilihydraattimateriaali on valittu selluloosamateriaalista, tärkkelysmateriaalista, monosakkarideista ja disakkarideista.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä on jatkuva, ja että reagenssihappo regeneroidaan.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäksi rikkidioksidi pestään pois hiilimonoksidikaasusta sitä mukaa kun tämä poistetaan reaktiovyöhykkeestä.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisäksi valmistetaan rikkihappoa siitä rikkidioksidista, joka pestään pois hiilimonoksidikaasusta.

25. Menetelmä valmistaa oleellisia määriä hiilimonoksidia, t u n n e t t u siitä, että luonnossa esiintyvää hiiltä sekoitetaan hapon kanssa, joka on valittu rikkihaposta, veteen laimennetusta rikkihaposta, fosforihaposta, veteen laimennetusta fosforihaposta, fosforihapon ja rikkihapon seoksista ja fosforihapon ja typen oksidien seoksista, kun mukana ei ole mitään oleellista määrää kaasumaista happea.

26. Menetelmä valmistaa oleellisia määriä hiilimonoksidia, t u n n e t t u siitä, että hiilihydraattia sekoitetaan hapettavan aineen ja dehydratoivan aineen kanssa, kun mukana ei ole mitään oleellista

määrää kaasumaista happea.

27. Menetelmä valmistaa oleellisia määriä hiilimonoksidia, t u n -
n e t t u siitä, että hiilihydraattia sekoitetaan hapon kanssa,
joka on valittu dehydratoivien happojen ja typen oksidien seoksista,
kun mukana ei ole mitään oleellista määrää kaasumaista happea.

28. Menetelmä valmistaa kaasumaista tuotetta, jonka hiilimonoksidi-
konsentraatio on yli 50 %, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan
hiilihydraattia hapon kanssa, joka on valittu rikkihaposta, veteen
laimennetusta rikkihaposta, fosforihaposta, veteen laimennetusta
fosforihaposta, fosforihapon ja rikkihapon seoksista ja fosforihapon
ja typen oksidin seoksista, kun mukana ei ole mitään oleellista mää-
rää kaasumaista happea.

Patentkrav

1. Sätt att framställa väsentliga kvantiteter kolmonoxid, k ä n n e t e c k n a t av att man blandar kolhydrater med en syra, vald bland svavelsyra, i vatten utspädd svavelsyra, fosforsyra, i vatten utspädd fosforsyra, blandningar av fosforsyra och svavelsyra samt blandningar av fosforsyra och oxider av kväve, i frånvaro av någon väsentlig mängd gasformigt syre.
2. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att kolhydratmaterialen utgöres av hackelse, agnar, halm, sockerrör, bagass, tång, trävaror, träavfall, hampa och/eller jute.
3. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att syrekonzentrationen i gasfasen ligger under ca 10 % och att syran utgöres av svavelsyra eller i vatten utspädd svavelsyra.
4. Sätt enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t av att syrekonzentrationen i gasfasen ligger under ca 10 %.
5. Sätt enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t av att syrekonzentrationen i gasfasen ligger under ca 1 %.
6. Sätt enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen ligger mellan ca 20°C och 110°C och att svavelsyrakonzentrationen är mellan ca 65 % och 100 %.
7. Sätt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen ligger mellan ca 50°C och 70°C och att svavelsyrakonzentrationen är mellan 75 % och 85 %.
8. Sätt enligt krav 3, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen ligger mellan ca 110°C och 330°C och att svavelsyrakonzentrationen är mellan ca 80 % och 100 %.
9. Sätt enligt krav 8, k ä n n e t e c k n a t av att svavelsyrakonzentrationen är mellan ca 90 % och 96 %.
10. Sätt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan svavelsyra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 30 : 1 och 1 : 1.
11. Sätt enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan svavelsyra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 20 : 1 och 10 : 1.
12. Sätt enligt krav 8, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan svavelsyra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 30 : 1 och 1 : 1.
13. Sätt enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan svavelsyra och kolhydratmonomerenheter ligger

mellan ca 20 : 1 och 10 : 1.

14. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att syrekonzentrationen i gasfasen ligger under ca 10 %.

15. Sätt enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att syrekonzentrationen i gasfasen ligger under ca 1 %.

16. Sätt enligt krav 14, k ä n n e t e c k n a t av att syran utgöres av en blandning av ~~en~~ fosforsyra och svavelsyra, som innehåller 5 till 100 viktprocent svavelsyra, att temperaturen ligger mellan ca 20°C och 300°C och att förhållandet mellan syra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 30 : 1 och 1 : 1.

17. Sätt enligt krav 14, k ä n n e t e c k n a t av att syran utgöres av en blandning av fosforsyra och svavelsyra, vilken innehåller 20 - 35 % svavelsyra, att temperaturen ligger mellan ca 20°C och 300°C och att molförhållandet mellan syra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 30 : 1 och 1 : 1.

18. Sätt enligt krav 16, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen ligger mellan ca 100°C och 300°C och att molförhållandet mellan syra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 20 : 1 och 10 : 1.

19. Sätt enligt krav 17, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen ligger mellan ca 100°C och 300°C och att molförhållandet mellan syra och kolhydratmonomerenheter ligger mellan ca 20 : 1 och 10 : 1.

20. Sätt att framställa kolmonoxid i väsentliga kvantiteter av ett kolhydratmaterial, k ä n n e t e c k n a t av att man

a) i en reaktionszon, där det icke finns någon väsentlig mängd gasformigt syre, blandar kolhydrat med en syra, vald bland svavelsyra, i vatten utspädd svavelsyra, fosforsyra, i vatten utspädd fosforsyra, blandningar av fosforsyra och svavelsyra samt blandningar av fosforsyra och oxider av kväve, samt

b) avlägsnar kolmonoxidgas ur reaktionszonen, allt eftersom den produceras.

21. Sätt enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a t av att kolhydratmaterialet är valt bland cellulosaaterial, stärkelseaterial, monosackarider och disackarider.

22. Sätt enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a t av att förfarandet är kontinuerligt och att reagenssyran regenereras.

23. Sätt enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a t av att man dessutom tvättar bort svaveldioxid ur kolmonoxidgasen, allt efter-

som denna uttages ur reaktionszonen.

24. Sätt enligt krav 23, k ä n n e t e c k n a t av att man dessutom framställer svavelsyra av den svaveldioxid, som tvättas ut ur kolmonoxidgasen.

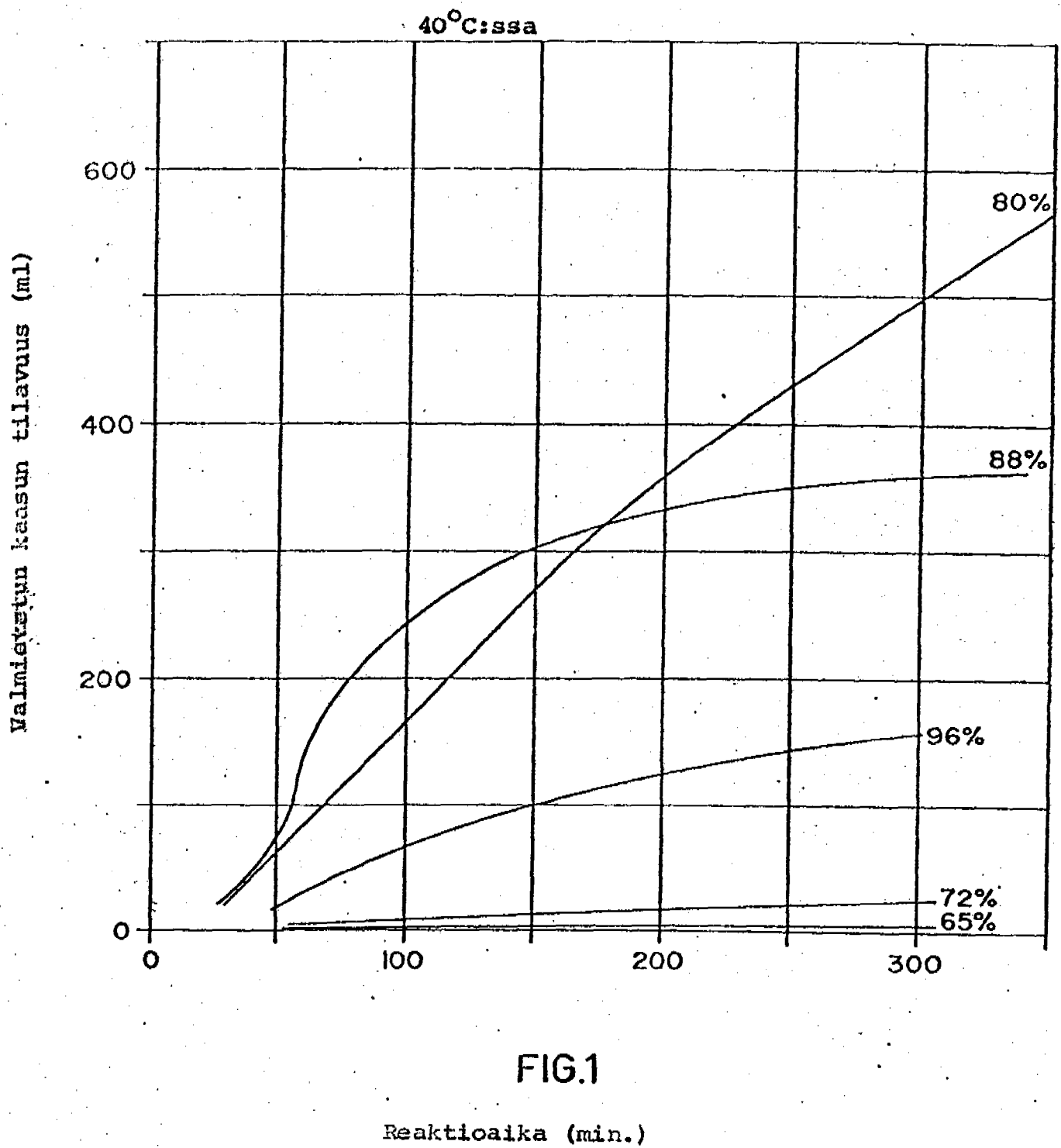
25. Sätt att framställa väsentliga kvantiteter kolmonoxid, k ä n n e t e c k n a t av att man blandar naturligen förekommande kol med en syra, vald bland svavelsyra, i vatten utspädd svavelsyra, fosforsyra, i vatten utspädd fosforsyra, blandningar av fosforsyra och svavelsyra och blandningar av fosforsyra och oxider av kväve, i frånvaro av någon väsentlig mängd gasformigt syre.

26. Sätt att framställa väsentliga kvantiteter kolmonoxid, k ä n n e t e c k n a t av att man blandar kolhydrat med ett oxiderande medel och ett dehydratiserande medel i frånvaro av någon väsentlig mängd gasformigt syre.

27. Sätt att framställa väsentliga kvantiteter kolmonoxid, k ä n n e t e c k n a t av att man blandar kolhydrat med en syra, vald bland blandningar av dehydratiserande syror och oxider av kväve, i frånvaro av någon väsentlig mängd gasformigt syre.

28. Sätt att framställa en gasformig produkt med en kolmonoxidkoncentration överstigande 50 %, k ä n n e t e c k n a t av att man blandar kolhydrat med en syra, vald bland svavelsyra, i vatten utspädd svavelsyra, fosforsyra, i vatten utspädd fosforsyra, blandningar av fosforsyra och svavelsyra och blandningar av fosforsyra och oxider av kväve, i frånvaro av någon väsentlig mängd gasformigt syre.

20



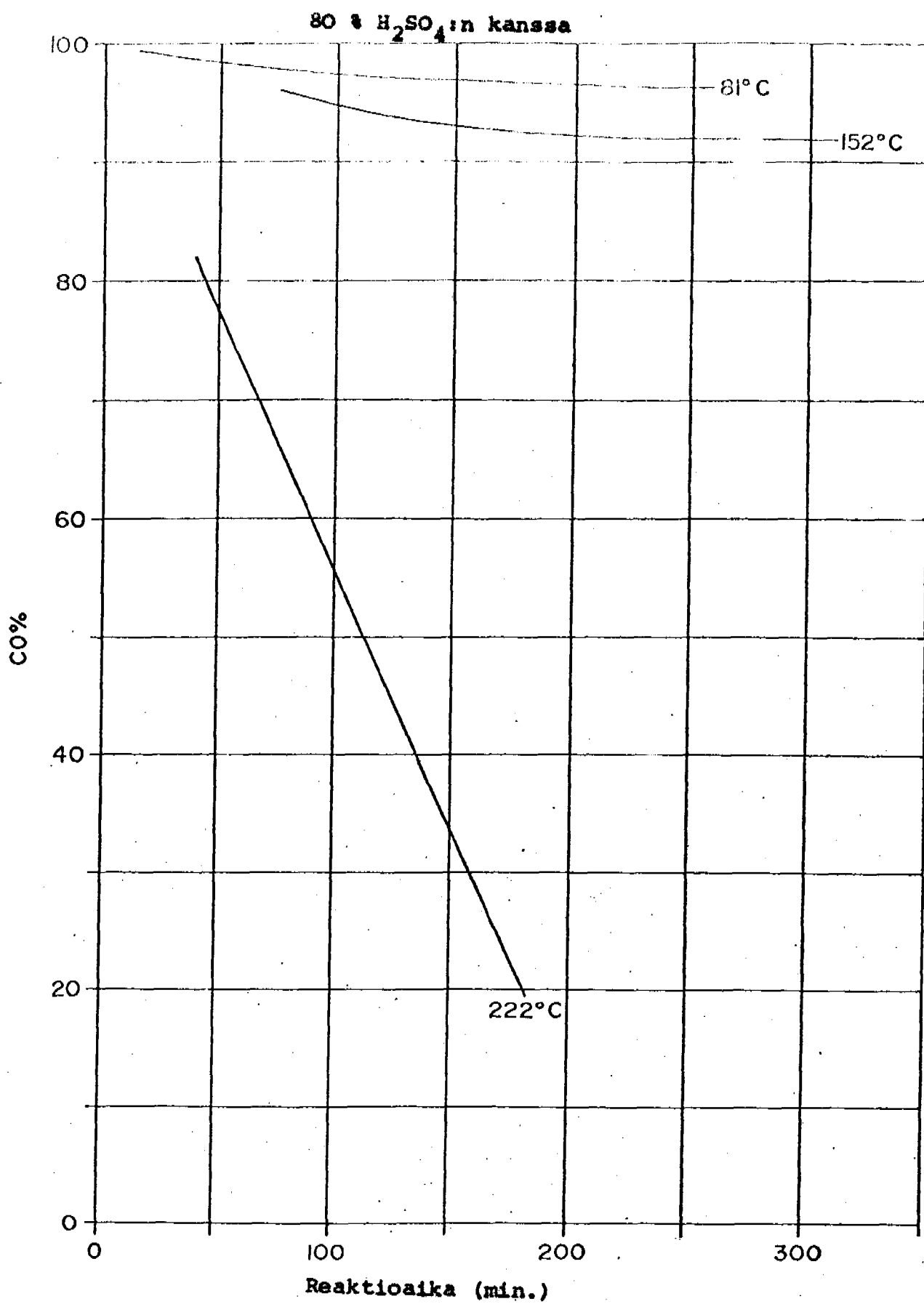
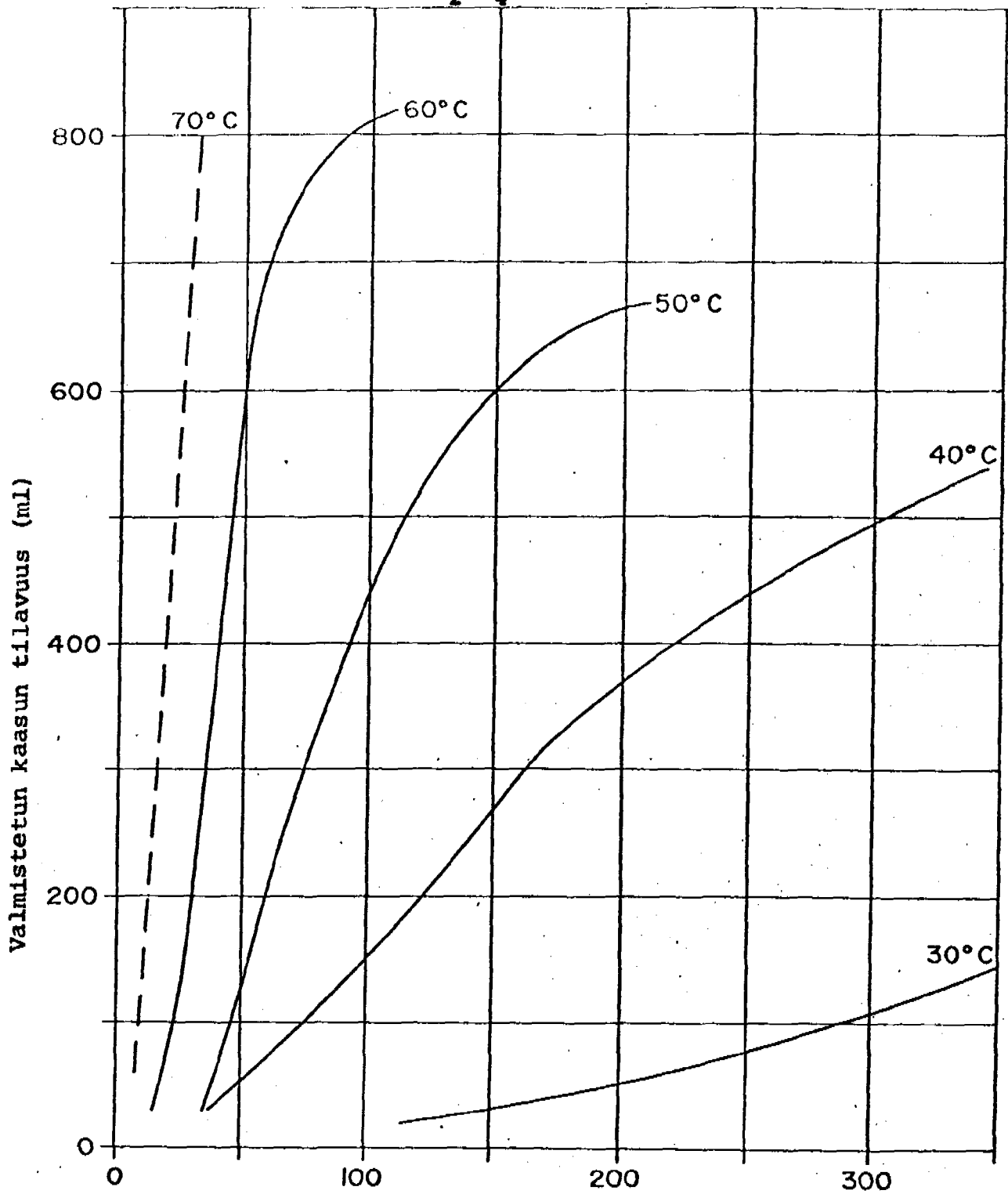


FIG. 2

80 % H_2SO_4 :n kanssa



Reaktioaika (min.)

FIG. 3

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA

P 2171 408, P 2406 312 (C10 19/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Eon Lkh

Allekirjoitus