Warszawa, 23 października 1933 r.

2
C01b 2/16

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18585. Kl. ~~12 i, 1.~~ 12 i, 1/18

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób otrzymywania wodoru lub mieszanin, zawierających wodór z węglowodorów takich, jak metan, etan, etylen lub podobne gazowe mieszaniny węglowodorowe.

Zgłoszono 23 lutego 1932 r.
Udzielono 8 czerwca 1933 r.
Pierwszeństwo: 28 lutego 1931 r. (Niderlandy).

Znane jest otrzymywanie wodoru z metanu albo gazowych mieszanin zawierających metan zapomocą ogrzewania tego gazu lub tych mieszanin gazowych do temperatur powyżej 800°C w obecności lub bez katalizatora. Bez użycia katalizatora wydajność wodoru jest mniejsza. Katalizatorami znanemi dotychczas i stosowanemi do tego procesu są: żelazo, kobalt i nikiel albo ich tlenki. Okazało się jednak w praktyce, że stosowaniu tych katalizatorów towarzyszy niedogodność, gdyż wysokie temperatury (800° — 1400°C), stosowane zwykle w tej reakcji, bardzo szybko obniżają aktywność katalizatora, prawdopodobnie dzięki spiekaniu się metalu, wskutek czego powierzchnia czynna staje się mniejsza.

Obecnie wykryto, że mieszaniny albo związki tlenków metali z grupy żelaza *(Fe, Co, Ni)* z kwaso-twórczemi tlenkami metali lewej kolumny grup: czwartej, piątej i szóstej układu naturalnego, topiące się powyżej 800°C, można z powodzeniem stosować w powyższych warunkach jako katalizatory do rozkładania metanu i podobnych związków. Można również jako katalizatory stosować mieszaniny dwóch lub więcej odpowiednich związków albo dwóch lub więcej par tlenków (para w zna-

czeniu 2). W procesie według wynalazku aktywność katalizatora nie maleje tak szybko, jak przy użyciu żelaza, kobaltu i niklu albo ich tlenków.

Zgodnie ze znanemi z publikacyj szczegółami, mieszaniny albo związki tlenków metali, proponowane jako katalizatory dla rozmaitych reakcyj, np. do: syntezy metanolu, odwodorniania alkoholu i podobnych, naogół są bardzo odpowiednie, jeśli je stosować w temperaturach niższych od temperatur stosowanych według niniejszego wynalazku.

A zatem nie można było przewidzieć, że mieszaniny albo związki według wynalazku w tych warunkach reakcji wykażą większą trwałość, niż czyste metale stosowane powszechnie dotychczas w reakcjach odbywających się w takich wysokich temperaturach.

Fakt, iż w takim procesie, jak wytwarzanie wodoru zapomocą ogrzewania metanu można osiągnąć większą trwałość katalizatora, należy uważać za znaczny postęp techniczny, specjalnie z tego względu, że redukuje się znacznie konieczność częstego ponownego napełniania wieży reakcyjnej.

Zgodnie z wynalazkiem, jako przykład można wymienić następujące katalizatory: wanadan niklu, tytanian niklu, wolframian niklu, uranian kobaltu, wanadan żelaza, wolframian żelaza i podobne, albo ich mieszaniny, albo też mieszaniny: NiO z V_2O_5, NiO z TiO_2, NiO z WO_3, CoO z U_2O7, Fe_2O_3 z V_2O_5, Fe_2O_3 z WO_3 i tak dalej, przyczem składniki tych ostatnich mieszanin mogą nie być stosowane w ilościach równocząsteczkowych.

Katalizatory według wynalazku można umieścić na rozmaitych podłożach w rodzaju wysoce ogniotrwałych materjałów takich, jak szamota, porcelana, masa pytagorejska i podobne.

Przykład. Metan przepuszcza się z szybkością około 40 l/godz przez rurę porcelanową, ogrzaną w przybliżeniu do 1000°C zapomocą pieca elektrycznego i napełnioną ziarnistą szamotą pokrytą wanadanem niklu. Z początku metan przemienia się na węgiel i wodór praktycznie z wydajnością 100%. Po upływie około 20 minut wydajność przemiany metanu stopniowo spada, w przybliżeniu do 75%, skutkiem osadzania się węgla na katalizatorze.

Wtedy przerywa się dopływ metanu, a zamiast niego przepuszcza się przez rurę powietrze w ciągu około 30 minut, aby spalić osadzony węgiel; w ten sposób katalizatorowi przywraca się pierwotną aktywność. Następnie znowu przepuszcza się metan w ciągu około 20 minut i dalej naprzemian stosuje się kolejno przepuszczanie powietrza i metanu. W ten sposób można przetworzyć na wodór i węgiel około 85% metanu. Po upływie około 600 godzin katalizator nie traci nic ze swej aktywności. Wanadan niklu osadzono na szamocie zapomocą odparowania mieszaniny szamoty ziarnistej z roztworem azotanu niklowego i wanadanu amonowego. Na około 250 g podłoża osadzono około 15 g wanadanu niklu.

W doświadczeniu, w którem metan przepuszczano ponad ziarnistą szamotą, nie zawierającą osadzonego wanadanu niklowego, wydajność przemiany nie sięgała 25% w stosunku do użytego metanu.

Przy użyciu tytanianu niklu jako katalizatora, doprowadzaniu gazu dopóty, aż około 25% metanu ulegnie przemianie, a następnie dalszej pracy całkowicie według powyższego przykładu, osiąga się średnią wydajność przemiany metanu równą 55%. Ten wynik średni otrzymuje się również przy użyciu wolframianu żelaza, jako katalizatora. W tych samych warunkach otrzymuje się średnią przemianę równą 35% przy użyciu jako katalizatora produktu otrzymanego przez rozmulenie (zawieszenie) mieszaniny 6 g CoO i 28 g UO_2 z 25 g ziarnistej szamoty w wodzie oraz po

odparowaniu wody, dzięki czemu katalizator pozostaje strącony na szamocie.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania wodoru lub mieszanin gazowych zawierających wodór z węglowodorów takich, jak metan, etan, etylen lub podobne węglowodorowe mieszaniny gazowe, zapomocą ogrzewania ich do temperatur powyżej 800°C w obecności katalizatorów, umieszczonych lub nie umieszczonych na odpowiednich podłożach, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się związki albo mieszaniny tlenków metali z grupy żelaza *(Fe, Co, Ni)* z kwasotwórczemi tlenkami metali lewej kolumny grup: czwartej, piątej i szóstej układu naturalnego, topiącemi się powyżej 800°C.

Naamlooze Vennootschap
de Bataafsche Petroleum
Maatschappij.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Druk L. Bogusławskiego i Ski, Warszawa.