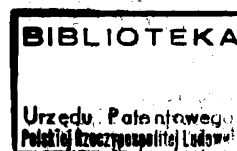


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19033.

Kl. 12 i, 1.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Mościcach*)
(Mościce, Polska).

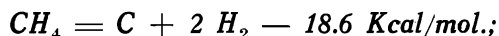
120, 1/16

Spesób otrzymywania wodoru z węglowodorów.

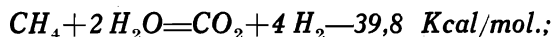
Zgłoszono 16 marca 1932 r.
Udzielono 26 września 1933 r.

Wiadomo, że otrzymywanie wodoru z węglowodorów można przeprowadzić przy pomocy następujących typowych procesów chemicznych:

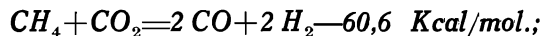
a) Rozkład termiczny, np.



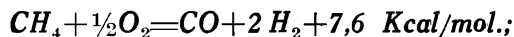
b) Utlenianie parą wodną, np.



c) Utlenianie dwutlenkiem węgla, np.



d) Częściowe spalanie tlenem, np.



Jak widać, reakcje od *a* — *c* są dość silnie endotermiczne, pochłaniające duże ilości ciepła. Reakcja *d* jest natomiast egzotermiczną, wydzielającą tyle ciepła, że przy odpowiednich warunkach regeneracji ciepła, można ją samorzutnie prowadzić nawet w wyższych temperaturach.

Aby pozostałe reakcje *a*, *b*, *c* mogły przebiegać z dobrą wydajnością, winny być wykonywane w wysokich temperaturach, co wymaga doprowadzania znacznych ilości ciepła. Przeważnie ciepło potrzebne do samej reakcji, np. *b* lub *c*, otrzymuje się przez spalanie części gazu i ogrzanie tym sposobem pośrednio lub bezpośrednio prze-

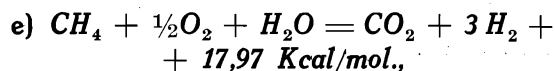
*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Tadeusz Rabek w Mościcach.

S

strzeni, gdzie zachodzi proces otrzymywania wodoru. Jakkolwiek więc reakcje, np. b, dają według równania stosunkowo dużo wodoru na jednostkę gazu wyjściowego, bo aż 4 objętości H_2 na 1 objętość CH_4 , to jednak, uwzględniając, że część metanu należy spalić dla dostarczenia ciepła do reakcji oraz dla uzupełnienia strat ciepła w urządzeniu, w rezultacie wydajność wodoru z jednej objętości metanu spadnie znacznie poniżej 3 objętości H_2 na 1 objętość CH_4 . Praktycznie otrzymuje się od 2 do 2,6 objętości H_2 z 1 objętości CH_4 .

Reakcja d jest pod tym względem znacznie korzystniejsza, albowiem przebiega z wydzielaniem ilości ciepła, wystarczających do pokrycia strat urządzenia technicznego i umożliwiających przeto prowadzenie jej samorzutnie bez doprowadzania dodatkowych ilości ciepła. Tak więc przy zastosowaniu reakcji d możliwym jest całkowite wyzyskanie węglowodoru według równania chemicznego.

Przez prowadzenie reakcji d wobec pary wodnej otrzymuje się



czyli reakcja wydziela już znaczne ilości ciepła i daje 3 objętości H_2 na 1 objętość CH_4 . Porównanie metody utlenienia tlenem ze sposobami utleniania wodą lub dwutlenkiem węgla wskazuje, że sposób pierwszy ma przewagę nad innymi pod względem energoetycznym i wydajności.

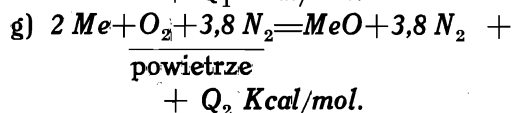
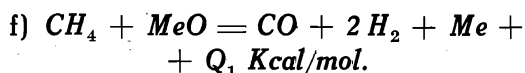
Z drugiej strony spalanie metanu z tlenem jest niedogodne ze względu na konieczność wyosobniania tlenu z powietrza w celu otrzymania czystego wodoru. (Oczyszczenie wodoru od dwutlenku węgla nie przedstawia jak wiadomo żadnych trudności). Spalanie zaś z powietrzem, jak to się praktykuje, posiada tę złą stronę, że wprowadza azot rozcieńczający otrzymany wódor. Jeśli chodzi o syntezę amoniaku, jako

miejsce spożycia wodoru, to ostatecznie można tak dobrać warunki spalania z powietrzem, aby otrzymać odpowiednią mieszankę 75% H_2 i 25% N_2 . Jednakże utrzymanie odpowiednich warunków spalania jest trudne i nie najkorzystniejsze pod względem wydajności. Zresztą wszędzie tam, gdzie jest potrzebny czysty wódor, lub tam, gdzie czyszczenie wodoru od tlenku węgla przeprowadza się ciekłym azotem, sposób ten nie ma zastosowania.

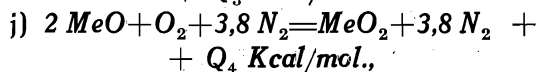
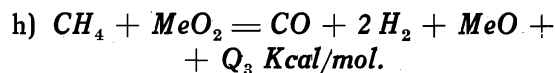
Obecnie okazało się, że niedogodność tę można usunąć w prosty sposób i prowadzić reakcję typu d lub e przy pomocy powietrza, przyczem otrzymuje się wódor nie zawierający azotu oraz jako produkt uboczny czysty azot pozbawiony tlenu.

Wynalazek, stanowiący treść niniejszego opisu, polega na zastosowaniu przenośnika tlenu, którym może być, na przykład, tlenek metalu o zmiennej wartościowości lub tlenek metalu o nieznacznym cieple powstawania z pierwiastków.

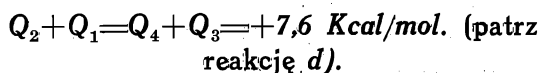
Reakcję przeprowadza się według następujących schematów, np.:



albo przy użyciu tlenku metalu wielowartościowego, np.:



przyczem zawsze:



Oczywiście oba procesy utleniania węglowodoru i regeneracji przenośnika prze-

prowadza się nie jednocześnie. Przenośnik tlenu utleniony w poprzednim okresie g lub j powietrzem, oddaje następnie swój tlen f lub h przy utlenieniu węglowodoru do wodoru i tlenku węgla.

Proces przeprowadza się w podwyższonej temperaturze zależnej od rodzaju przenośnika. Przenośnik tlenu może reagować tylko i jedynie według reakcji typu f i h lub też może sam przez się działać katalitycznie, wpływając na kierunek i warunki reakcji. Działanie katalityczne przenośnika może również pochodzić od domieszek katalizatorów.

Przenośnik można stosować w dowolnej postaci, umożliwiając jednak rozwinięcie dużej powierzchni reakcyjnej.

Reakcję typu f , g , h , i można połączyć z którymkolwiek z procesów typu a , b , c i otrzymywać wodór w sposób kombinowany z kilku poszczególnych procesów.

Proces oparty na wymienionej wyżej zasadzie stosowania przenośnika tlenu można użyć wszędzie tam, gdzie jest potrzebny do reakcji chemicznej tlen z powietrza bez uciążliwej domieszki azotu oraz wszędzie tam, gdzie jest pożądane niezupełne spalanie danego związku chemicznego na produkty wartościowe.

Wyżej podane obliczenia i reakcje dla metanu są przykładami zastosowania wynalazku, nie wyczerpują jednak możliwości jego stosowania, albowiem spalanie na przenośnikach można stosować do wszelkich węglowodorów i gazów zawierających węglowodory.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wodoru z wę-

glowodorów, znamienny tem, że tlen łączy się jedynie z atomami węgla na tlenek węgla lub dwutlenek węgla, a wodór wydziela w stanie wolnym, przyczem tlen potrzebny do utlenienia uzyskuje się z przenośnika tlenu, który sam ulega redukcji do niższego stopnia utlenienia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przenośnik tlenu regeneruje się do poprzedniego stopnia utlenienia przez utlenienie powietrzem, albo tlenem, albo innym gazem zawierającym tlen lub ciała łatwo tlen oddające.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że oba procesy regeneracji przenośnika tlenu i utlenienia węglowodorów przeprowadza się nie jednocześnie.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamienny tem, że jako przenośniki tlenu stosuje się pierwiastki, należące do I, II, III, V, VI, VII i VIII grupy układu naturalnego pierwiastków, ich tlenki lub ich mieszaniny.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamienny tem, że przenośnik tlenu może posiadać własności katalityczne, bądź naturalne, bądź wytworzone przez domieszkę substancji działającej katalitycznie.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamienny tem, że dla uzyskania lepszych efektów termicznych i stechiometrycznych proces przeprowadza się w obecności pary wodnej lub dwutlenku węgla.

Państwowa Fabryka
Związków Azotowych
w Mościcach.
Zastępca: M. Skrzypkowski.
rzecznik patentowy.