

3 marca 1930 r.

COMB 2/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10914.

Hans Harter
(Würzburg, Niemcy).

Kl. 12 i 1
12 u, 1/16

Sposób przerabiania wysokoprocentowego metanu lub gazu ziemnego.

Zgłoszono 23 czerwca 1928 r.

Udzielono 17 sierpnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 16 lutego 1928 r. dla zastrz. 1—9, 14; 22 lutego 1928 r. dla zastrz. 10—13, 15 (Niemcy).

Znanem jest, że np. przy sposobie wytwarzania wodoru z gazów koksowniczych strąca się przy skropleniu znaczna ilość metanu. Ów metan używa się do dziś dnia prawie wyłącznie do mało opłacających się celów ogrzewniczych.

Okazało się, że ów metan, będąc prawie chemicznie czystym i zawierający tylko nieznaczne ilości tlenku węgla a niekiedy azotu, daje się zastosować do wytwarzania wodoru lub azotu do syntezy amoniaku, a także do wytwarzania tlenku węgla oraz wodoru do otrzymania ciekłych węglowodorów i t. p.

Tutaj staje się zgoła niepotrzebnym, aby naprzykład przy użyciu na tej drodze wytworzonego wodoru do syntezy amoniaku, jak to wogóle ma miejsce według o-

statnich niemieckich patentów Nr. Nr. 387883, 389297 (Anmeldung H. 96260) lub według syntezy zachodzącej pod wysokim ciśnieniem, przeprowadzać całkowitą ilość metanu w wodór i dwutlenek węgla lub w wodór i tlenek węgla.

W tym przypadku można pozostawić pewną ilość metanu jako taki. W ten sposób postępuje się przy wytwarzaniu z owego wysokoprocentowego metanu tlenku węgla oraz wodoru dla przeprowadzenia ich w ciekłe węglowodory.

Dla przeprowadzenia w wodór i tlenek węgla lub dwutlenek węgla według nowego wynalazku, poddaje się wysokoprocentowy metan obróbce rozmaitemi środkami utleniającymi w dwóch przebiegających obok siebie procesach.

W pierwszym procesie, oznaczonym przez I, przeprowadza się znany sposobem część wysokoprocentowego metanu w obecności substancji stykowych w tlenek węgla i wodór lub dwutlenek węgla i wodór, zależnie od użycia tych gazów do syntezy amoniaku lub celów uwodornienia.

W drugim procesie, przebiegającym równolegle i oznaczonym przez II, traktuje się inną część tego metanu tlenem, lub też powietrzem, wzbogaconem w tlen. Traktowanie to zachodzi w obecności substancji stykowych lub też bez ich udziału, przytem w ten sposób, że głównie powstaje tlenek węgla i wodór, jednak nie trzeba przeprowadzać całkowitej ilości metanu w te gazy.

Mieszanina gazu, otrzymana według II, po wyjściu z aparatu utleniającego zostaje użyta do zredukowania zużytego w procesie I katalizatora żelaznego. Powstający tutaj gaz, składający się głównie z dwutlenku węgla, wodoru, azotu, pary wodnej oraz metanu, zostaje albo bezpośrednio użyty do syntezy amoniaku po pozbawieniu go dwutlenku węgla oraz pary wodnej albo też dołącza się go wraz z zawartym w nim dwutlenkiem węgla, względnie po zaabsorbowaniu tego ostatniego do mieszaniny par metanu procesu I. W tym przypadku ilość metanu znajdująca się w gazie redukującym może być utleniona do tlenku węgla dwutlenku węgla i wodoru i t. d., co daje możność po usunięciu dwutlenku węgla i pary wodnej otrzymać całkowicie chemicznie czysty wodór, lub też chemicznie czystą mieszaninę wodoru i azotu. Można też przepuszczać mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla i t. d., otrzymaną w procesie I ponad rozżarzonym węglem, przyczem otrzymuje się mieszaninę tlenku węgla i wodoru. Tę ostatnią mieszaninę ze swej strony użyć można jako taką lub też przetwarzając ją z gazem redukcyjnym, otrzymanym według procesu II. Tę ostatnio otrzymaną mieszaninę użyć można jako ta-

ką, względnie dodając jej dalsze ilości wodoru, wytwarzać z niej ciekłe węglowodory.

Można również gaz według procesu I, składający się w głównej części z tlenku węgla oraz wodoru, użyć do wytwarzania ciekłych węglowodorów. Gaz otrzymany według procesu II może w podobny sposób, jak i otrzymany według procesu I, znaleźć zastosowanie jako gaz redukujący w procesie — para wodna — żelazo.

Ten nowy sposób posiada to pierwszeństwo, że, w przeciwieństwie do znanych w tej dziedzinie sposobów, dokonywuje się w jednym ciągu roboty, a po usunięciu dwutlenku węgla i pary wodnej bez jakiegokolwiek dalszego czyszczenia otrzymuje się mieszaninę gazów, nadającą się zarówno do syntezy amoniaku, jak również do wytworzenia ciekłych węglowodorów.

Dalszą wielką zaletą tego sposobu jest możność utrzymania nieprzerwanego ciągu pracy.

Urządzenie do wykonania sposobu jest przedstawione schematycznie na rysunku. Fig. 1 i 2 pokazują zmieniające się załączanie aparatów podczas procesu I.

Dla wykonania sposobu, biera się trzy aparaty utleniające oznaczone cyframi 1, 2, 3.

Aparaty 1 i 2 składają się ze zwykłych rur żelaznych lub lepiej jeszcze z cylindrów szamotowych, wypełnionych masą stykową, lub z naczyń, zawierających szeregowo ułożone komórki, napełnione masą stykową, do których doprowadza się gaz i odprowadza odluciny osobno. Przytem każda komórka znów może być przedzielona przez dna sitowe na dwa lub trzy przedziały, z których jeden przeznaczony jest dla masy stykowej, drugi — dla stałego materiału reakcyjnego, a trzeci — dla trudno lotnych produktów reakcyjnych.

Właściwym jest użycie jako masy stykowej przetopionego żelaza, do którego

dodano nieznacznych ilości tlenków metali trudno utleniających się, jak tlenek wolframowy, tlenek molibdenowy, tlenek wapniowy, tlenek magnezowy i t. p. lub też szamoty, względnie innych substancyj zawierających kwas krzemowy, albo obydwóch powyżej wymienionych kategorii substancyj jednocześnie, dodając przytem tlenku żelaza i innych tlenków łatwo redukujących się zapomocą wodoru. Przetopioną w ten sposób masę, po jej rozdrobnieniu, poddaje się redukcji wodorem.

Poprzez owe dwa aparaty 1 i 2 przepuszcza się na zmianę mieszaninę metanu z parą wodną, z dodatkiem lub bez dodatku powietrza, względnie tlenu, zależnie od tego, czy chce się otrzymać jako główną część dwutlenek węgla i wodór, czy tlenek węgla i wodór. Następnie powstały gaz redukujący przepuszcza się przez aparat 3 w temperaturach 500° i 900°.

W aparatach 1 i 2 na zmianę przepuszcza się metan z parą wodną lub też z parą wodną w połączeniu z powietrzem, względnie tlenem, przyczem zamienia się je w dwutlenek węgla i wodór lub tlenek węgla i wodór, a powstałą tutaj masę tlenków redukuje się do metalu gazem redukującym, wytworzonym w aparacie 3.

Aparat 3 może być zbudowany podobnie jak aparat 1 i 2 lub, jeszcze lepiej, np. według patentu francuskiego Nr 634582. W takim razie katalizator umieszczony jest na śmigle lub podobnej części, która gazy reakcyjne ssie, rozбивa, miesza, powoduje reakcję i produkty reakcyjne usuwa. W aparacie 3 traktuje się tlenem dalsze ilości wysokoprocentowego metanu z udziałem substancji stykowej lub bez niej. Traktowanie to zachodzi w ten sposób, że w głównej części tworzy się mieszanina gazów, składająca się z tlenków węgla, wodoru oraz nierozłożonego metanu. Jako substancji stykowej używa się niklu, kobaltu, miedzi, manganu srebra i t. d., jako takich, względnie pod postacią par styko-

wych. Powstałą w ten sposób mieszaninę gazów używa się do redukcji masy tlenków, powstałych podczas procesu I w aparatach 1 i 2.

Zamiast tlenu można w procesie II używać także powietrze wzbogacone w tlen, przyczem obiera się celowo taki stosunek tlenu do azotu, że po redukcji w aparatach 1 i 2 i po usunięciu dwutlenku węgla powstała mieszanina gazów zawierać będzie azot i wodór mniej więcej w stosunku 1 : 3. Owa mieszanina gazów może być po pozbawieniu jej pozostałych jeszcze nieznacznych ilości metanu, choć to nie jest konieczne, bez dalszych przeróbek użyta do syntezy amonjaku. Gdy taki gaz kontaktowy przy syntezie amonjaku przeszedł już przez ostatnią z baterij załączonych jedna za drugą, można resztę gazu wzbogaconego w metan doprowadzić zpowrotem do procesu I lub też, jak to już wzmiankowano, można tę mieszaninę gazów dodać dla całkowitego spalania metanu i t. d. do mieszaniny metanu, wodoru i powietrza według procesu I.

Po usunięciu dwutlenku węgla otrzymuje się w ostatnim przypadku mieszaninę azotu, wodoru i pary wodnej, która po zagęszczeniu pary wodnej może być natychmiast, lub po dodaniu doń dalszych ilości azotu, użyta do syntezy amonjaku i t. p.

Obydwa procesy utlenienia można także celowo przeprowadzić pod ciśnieniem, a mianowicie przy 20 oraz 100 atmosferach nadciśnienia a nawet więcej. Przytem otrzymuje się wodór lub mieszaninę azotu, wodoru i metanu, lub mieszaninę tlenku węgla, wodoru i metanu, zarówno do syntezy amonjaku, jak również do wytwarzania ciekłych węglowodorów w postaci już wstępnie sprężonej. Prócz tego, postępując w ten sposób, oszczędza się znacznie na objętości.

Na mocy dalszych badań okazało się, że wysokoprocentowy metan może być też bardzo łatwo przemieniony na mieszaninę

czystego dwutlenku węgla oraz czystego wodoru w znacznie niższych temperaturach, niż to zachodzi w wyżej opisanym sposobie. Zachodzi to mianowicie przy przepuszczeniu metanu z parą wodną z dodatkiem lub bez dodatku powietrza, względnie tlenu, albo też obu gazów jednocześnie, przez wysokoaktywny węgiel. Węgiel taki można wytwarzać na mocy któregośkolwiek ze znanych patentów. Przytem potrzeba tylko temperatury leżącej między 300° i 500°C. Rozkład metanu na dwutlenek węgla oraz wodór może być jeszcze znacznie wzmocniony przez użycie tak zwanych par stykowych, składających się w tym przypadku z wysokoaktywnego węgla oraz innego katalizatora, jak np. żelaza, niklu, kobaltu, manganu i t. p. lub związków tych ostatnich, w szczególności tlenków i węglanów. Można też użyć zamiast jednego z wyżej wyszczególnionych katalizatorów kilku z nich w połączeniu z wysokoaktywnym węglem.

W podobny sposób mieszaniną gazów, otrzymana według procesu I oraz II a składająca się w większej swej części z tlenku węgla i wodoru lub tlenku węgla, wodoru, dwutlenku węgla, metanu i azotu, daje się na powyższej drodze łatwo przeprowadzić w przytoczonych niższych temperaturach w wodór, azot i dwutlenek węgla.

To samo postępowanie może być też zastosowane według powyżej wyłuszczonego sposobu do mieszaniny azotu i wodoru zawierającej metan. Zachodzi to przy syntezie amonjaku, w chwili gdy mieszanina ta przepływa przez ostatnią baterję założonych jedne za drugimi aparatów kontaktowych i wzbogaca się przytem w metan, zamieniając się na mieszaninę dwutlenku węgla, wodoru i azotu. Ta ostatnia mieszanina ze swej strony może być po zaabsorbowaniu dwutlenku węgla doprowadzona znowu do gazów, służących do syntezy amonjaku.

Zamiast wysokoaktywnego węgla można używać także jako katalizatorów utleniających tak zwany węgiel zdolny do redukcji, jak węgiel bezpostaciowy, koks w kawałkach i t. p., przytem jako taki, lub też w połączeniu z innymi substancjami stykowymi wyżej wymienionej kategorii.

Dla zregenerowania tych substancji stykowych przepuszcza się w miarę potrzeby przez użyte kombinacje styków mieszaninę gazów otrzymaną według procesu II, a składającą się z tlenku węgla oraz wodoru. Następnie traktuje się je w ciągu krótkiego przeciągu czasu tylko parą wodną lub parą i powietrzem.

W podobny sposób jak metan dają się też przerabiać inne mieszaniny gazów zawierające dużo metanu, jak np. gaz koksowniczy, prócz tego gaz wodny, generatorowy i inne.

Przy wyżej opisanym procesie obok wodoru powstałego z metanu i pary wodnej znajduje się także wodór, powstały przez utlenienie węgla parą wodną, przytem w ilości zależnej od zastosowanego nadmiaru pary wodnej lub pary wodnej i powietrza. Można też ma się rozumieć otrzymać z wysokoaktywnego węgla wziętego jako taki, lub w połączeniu z innymi substancjami stykowymi jak: żelazo, nikiel, kobalt, mangan, względnie ich związkami, w szczególności ich tlenkami lub węglanami, wodór i dwutlenek węgla, zapomocą traktowania parą wodną w temperaturze 400° do 500°C.

Wodór lub mieszanina wodoru i azotu, którą się tu otrzymuje po zaabsorbowaniu dwutlenku węgla, może we wszystkich przypadkach, w których gazy te znajdują zastosowanie do syntezy amonjaku, być przepuszczony w zwykłej temperaturze przez wysokoaktywny węgiel, a to celem całkowitego pozbawienia zanieczyszczeń, jak siarki organicznego pochodzenia i t. p. Przedtem jednak należy według znanego

sposobu przeprowadzić trochę zawartego w nim tlenku węgla w węglowodory.

Nieznaczne ilości metanu oraz nieznaczne ilości tlenku węgla nie szkodzą tutaj też, jeżeli wodór lub wodór i azot mają być użyte do syntezy amonjaku według powyżej opisanego sposobu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przerabiania wysokoprocentowego metanu, jaki otrzymuje się np. przy oddzieleniu od gazów koksowniczych przez skroplenie lub przez innego rodzaju oddzielenie, lub też z 99%-owego gazu ziemnego i t. p., znamienny tem, że wysokoprocentowy gaz, w dwóch równoległe obok siebie przebiegających procesach, jednak w oddzielnych aparatach, traktuje się różnemi środkami utleniającemi, przyspieszając w ten sposób, że jedna część metanu przeprowadza się na znanej drodze w wodór i tlenek węgla lub w wodór i dwutlenek węgla zapomocą pary wodnej lub pary wodnej i powietrza, względnie tlenu w obecności katalizatorów, podczas gdy w drugim aparacie inną część traktuje się tlenem lub powietrzem wzbogaconem w tlen, w obecności, lub bez, substancji stykowej w ten sposób, że tworzy się w znakomitej części tlenek węgla i wodór, które to gazy używa się znów do zredukowania masy stykowej, zastosowanej w pierwszym aparacie oraz do wytworzenia ciekłych węglowodorów, przyspieszając gazy powstałe po redukcji, tak jak i gazy powstałe w pierwszym aparacie, po usunięciu z nich dwutlenku węgla oraz pary wodnej, jednak nie usuwając z nich pozostałych resztek metanu, używa się, zależnie od tego czy gazy w znakomitej swej części składają się z dwutlenku węgla i wodoru, do syntezy amonjaku, lub gdy przeważa tlenek węgla i wodór, do celów uwodornienia i tym podobnych procesów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że podczas procesu redukcji, dla wytworzenia chemicznie czystego wodoru, doprowadza się do pierwszego aparatu mieszaninę metanu, pary wodnej i powietrza, albo razem z zawartym w nim dwutlenkiem węgla, albo też po uprzednim jego usunięciu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że gazy powstałe przy procesie utleniania w pierwszym aparacie, celem przeprowadzenia dwutlenku węgla w tlenek węgla, przepuszcza się ponad rozżarzonym węglem.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że gazy zawarte w drugim aparacie zużytkowuje się jako takie, lub w połączeniu z otrzymywaniami na zasadzie zastrz. 3, z dodatkiem lub bez, dalszych ilości wodoru, do wytwarzania ciekłych węglowodorów i temu podobnych procesów.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że utlenienie wyjściowego gazu, tak jak i proces redukcji, przeprowadza się pod ciśnieniem.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako substancji stykowej w pierwszym aparacie, używa się stopionego żelaza, w którym znajdują się mialko rozdrobione tlenki metali i tlenki żelaza trudno podlegające redukcji, jak również i inne tlenki łatwo redukujące się zapomocą wodoru, która to masa po jej rozdrobnieniu zostaje ewentualnie poddana redukcji wodorem lub gazem generatorowym.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że w stopionej masie żelaznej rozdrabnia się jeszcze nieznaczne ilości szamotu lub innych substancyj, zawierających kwas krzemowy.

8. Sposób przerabiania wysokoprocentowego metanu lub gazu ziemnego według zastrz. 1, znamienny tem, że jako katalizatorów przy spalaniu metanu z tlenem, względnie z powietrzem wzbogaconem w tlen, na tlenek węgla i wodór, stosuje

się: miedź, srebro, kobalt, nikiel, platynę, pallad, jako takie lub pod postacią metalowych par.

9. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że wzbogacona w metan miesza-
na azotu i wodoru, po wyjściu z ostatniej
baterji załączonych jedna za drugą, przy
syntezie amonjaku, komór kontaktowych,
doprowadza się zpowrotem do pierwszego
aparatu, lub poddaje jako taki utlenieniu
w takim samym aparacie.

10. Sposób według zastrz. 1 — 5 oraz
9, znamienny tem, że wysokoprocentowy
metan przepuszcza się z parą wodną, lub
parą wodną i powietrzem, albo tlenem,
albo wreszcie z obydwoma naraz, w tempe-
raturach około 500° lub poniżej, lub 300°
do 500°, ponad węglem wysokoaktywowa-
nym albo nad innym węglem tak zwanym
„zdolnym do redukcji”.

11. Sposób według zastrz. 10, zna-
mienny tem, że wyszczególnione rodzaje
węgla posiadają jeszcze dodatki żelaza,
niklu, kobaltu, miedzi, manganu, zarówno
w postaci metalicznej, jak pod postacią
ich związków, w szczególności tlenków o-
raz węglanów.

12. Odmiana sposobu według zastrz.
1, znamienna tem, że gazy zawierające tie-
nek węgla, otrzymane w drugim aparacie,

według sposobu głównego, przepuszcza
się ponad wysokoaktywnym węglem lub
tym podobnym według zastrz. 1 i 2 celem
przeprowadzenia tlenu węgla w dwutle-
nek węglowy.

13. Sposób według zastrz. 10, 11 oraz
12, znamienny tem, że użytą tutaj substan-
cję stykową regeneruje się, traktując ją
kolejno mieszaniną gazów otrzymaną w
drugim aparacie, a składającą się z tlenu
węgla i wodoru, a następnie parą wodną
lub też parą wodną i powietrzem.

14. Odmiana sposobu według zastrz.
1, znamienna tem, że mieszaninę gazów o-
trzymaną w drugim aparacie stosuje się
do zregenerowania substancji kontaktowej
użytej przy procesie para wodna—żelazo.

15. Sposób wytwarzania wodoru i
dwutlenku węgla, lub wodoru i tlenu wę-
gla, znamienny tem, że wysokoaktywny
węgiel, jako taki, lub w połączeniu z inne-
mi katalizatorami, traktuje się parą wodną
lub parą wodną i powietrzem względnie
tlenem, lub wreszcie obydwoma naraz w
temperaturze 300 do 500°.

Hans Harter.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

