

2  
Warszawa, 9 sierpnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 1104

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25020.

Kl. 12 o, 1/03.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

### Sposób przemiany tlenków węgla za pomocą wodoru.

Zgłoszono 26 lutego 1936 r.

Udzielono 21 maja 1937 r.

Pierwszeństwo: 9 kwietnia 1935 r. (Niemcy).

Przy redukcji tlenków węgla, zwłaszcza tlenku węgla, wodorem w obecności katalizatorów, mającej na celu otrzymywanie węglowodorów gazowych, ciekłych lub stałych albo też związków zawierających tlen, wywiązują się często bardzo znaczne ilości ciepła reakcyjnego, które powodują niepożądany wzrost temperatury, o ile ciepło to nie zostaje w odpowiedni sposób odprowadzone. Do usuwania tych nadmiernych ilości ciepła proponowano już liczne sposoby. Tak np. umieszczano katalizatory w komorach lub wąskich rurach wykonanych z materiału o dobrym przewodnictwie cieplnym i opłukiwanych środkiem chłodzącym; inny sposób polega na tym, że katalizator u-

mieszcza się na płaskich płytach chłodzących.

Wszystkie urządzenia tego rodzaju posiadają tę wadę, że bezpośrednie odprowadzanie ciepła z poszczególnych cząstek katalizatora, a więc z miejsca, w którym następuje wydzielanie się ciepła, odbywa się w sposób niedoskonały i że główna ilość nadmiernego ciepła zostaje najpierw przeniesiona z katalizatora na gaz reakcyjny, a dopiero z tego gazu odprowadzona za pomocą urządzeń chłodniczych.

Obecnie wykryto, że przy redukcji katalitycznej tlenku węgla za pomocą wodoru uzyskuje się bardzo dobre wyniki, skoro się zastosuje jako katalizatory metalowe

części aparatury, których powierzchnie stykające się z gazami reagującymi poddano nagryzaniu, ewentualnie z dodatkiem substancji aktywujących, przy czym powierzchnie te są jednocześnie opłukiwane od wewnątrz lub z zewnątrz środkiem ogrzewającym względnie chłodzącym. W ten sposób uzyskuje się ściśle, a tym samym skuteczne połączenie powierzchni, którym nadano właściwości katalityczne, z układem chłodzącym.

Jako metale nadające się do wyrzutu części aparatury, które po nagryzaniu, ewentualnie z dodatkiem substancji aktywujących, tworzą nadające się do użytku katalizatory, należy wymienić np.: stal zlewną, żelazo, specjalne odmiany stali, nikiel, miedź oraz ich stopy z innymi metalami, a następnie metale cynkowane, niklowane lub pokryte kobaltom. Metale o działaniu katalitycznym można nakładać na odpowiednie części aparatury np. galwanicznie, za pomocą obróbki cieplnej, przez platerowanie lub w inny dowolny sposób, przy czym należy oczywiście baczyć, aby połączenie to zapewniało dobre przewodnictwo cieplne.

Jako katalizator można stosować np. węzownicę rurową ze stali zlewnej potraktowaną uprzednio według wynalazku, przez którą przepływa środek chłodzący lub ogrzewczy; można również użyć do tego celu wiązki rur wąskich, przy czym gaz przeprowadza się bądź wzdłuż rur na zewnątrz, podczas gdy środek chłodzący lub ogrzewczy przepływa przez rury, bądź też gaz poddawany przemianie przeprowadza się przez rury, podczas gdy środek chłodzący lub ogrzewczy opłukuje je z zewnątrz. Rury można również zaopatrywać w żebra lub inne urządzenia powiększające ich powierzchnię.

Powierzchnie katalizatorów można poddawać nagryzaniu np. za pomocą odpowiednich kwasów. W przypadku zastosowania powierzchni ze stali zlewnej najkorzystniejszymi przy nagryzaniu okazały się

kwas octowy i kwas azotowy. Do kwasów stosowanych do nagryzania można dodawać substancji aktywujących, np. związków uranu, związków metali alkalicznych, miedzi, srebra, magnezu, rtęci, manganu lub chromu, zwłaszcza azotanu uranylowego, azotanu miedzi, azotanu magnezu lub azotanu potasu. Do nagryzania można również z dobrym wynikiem stosować i inne kwasy, np. kwas mlekowy, kwas mrówkowy i kwas pikrynowy. Następnie do nagryzania niektórych metali stosuje się zasady, zwłaszcza wodny roztwór amoniaku, lub roztwory soli nadających się do nagryzania.

Proces nagryzania można również przeprowadzać za pomocą elektrolizy, np. w wodnych roztworach odpowiednich kwasów, soli lub zasad, ewentualnie w obecności substancji aktywujących. Nagryzanie daje się też przeprowadzać za pomocą odpowiednio czynnych gazów, np. za pomocą chlorowodoru, tlenków azotu lub par albo ciał w stanie stopionym. Procesy nagryzania według poszczególnych sposobów można stosować jednocześnie lub kolejno jedno po drugim.

Jako środek ogrzewczy lub chłodzący można stosować gazy obojętne, parę wodną przegrzaną lub nasyconą, wodę gorącą, olej, stopy metali lub soli i substancje podobne.

W niżej podanym przykładzie opisano przykład wykonania wynalazku.

Przykład. W rurze o świetle 90 mm i długości 800 mm, wytrzymałej wysokie ciśnienie i wyłożonej wewnątrz miedzią, znajduje się zwinięta w węzownicę rura stalowa posiadająca 46 zwojów o średnicy zwoju około 50 mm. Ta rura stalowa długości 8 m jest wykonana z mannesmanowskiej stali zlewnej SII i posiada średnicę wewnętrzną wynoszącą 5 mm a średnicę zewnętrzną wynoszącą 8 mm.

Powierzchnię zewnętrzną rury tej poddawano w ciągu 48 godzin nagryzaniu roztworem 1000 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octo-

wego, 100 g azotanu uranylowego i 10 g azotanu potasu. Co dwie godziny nakładano roztwór ten na rurę i rurę suszono. Powstałą rdzę wycierano.

Przez rurę przygotowaną w ten sposób przepuszczano jako środek ogrzewczy i chłodzący przegrzaną parę wodną o nadciśnieniu 12 atm. Przez piec przeprowadzano najpierw wyłącznie wodór pod nadciśnieniem 100 atm w ciągu 24 godzin w temperaturze 394°C, przy czym w ciągu 17 dni przeprowadzano bez przerwy mieszaninę 50% tlenku węgla i 50% wodoru pod nadciśnieniem 100 atm w ilości 2 m<sup>3</sup>/godz w temperaturze wynoszącej 369 — 412°C. Otrzymywano przy tym na godzinę 1 m<sup>3</sup> gazu zawierającego 127 g oleju i węglowodorów łatwopalnych. Gaz posiadał skład następujący:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| CO <sub>2</sub>                | 36,9% |
| C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> | 3,9%  |
| CO                             | 15,3% |
| H <sub>2</sub>                 | 20,9% |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 5,2%  |
| CH <sub>4</sub>                | 13,9% |
| N <sub>2</sub>                 | 3,9%  |

Powierzchnia katalizatora wynosiła 2000 cm<sup>2</sup>, a więc obciążenie wynosiło 1 litr/cm<sup>2</sup> na godzinę.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany tlenków węgla za pomocą wodoru, znamienny tym, że jako katalizatory stosuje się metalowe ścianki naczyń, których powierzchnie, stykające się z gazami reagującymi, poddaje się nagryzaniu, ewentualnie z dodatkiem substancji aktywujących, przy czym jednocześnie ścianki te są od wewnątrz lub z zewnątrz opłukiwane środkiem ogrzewczym względnie chłodzącym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że nagryzanie powierzchni metalowych stykających się z gazami przeprowadza się za pomocą elektrolizy w środowisku kwaśnym, obojętnym lub zasadowym.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do nagryzania wspomnianych powierzchni stosuje się czynne gazy lub pary nagryzające ścianki naczyń.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tym, że rozmaite sposoby nagryzania stosuje się jednocześnie lub kolejno.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.