KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 12 (4) IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

# PATENTNI SPIS BR. 16073

American Magnesium Metals Corporation, Pittsburgh, U. S. A.

## Postupak za uklanjanje ugljen oksida iz smeša sa vodonikom.

Prijava od 4 marta 1939. Važi od 1 novembra 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 7 maja 1938 (Nemačka).

Za uklanjanje ugljen oksida iz smeša sa vodonikom tehnika se poglavito služi pretvaranjem ugljen oksida sa vodenom parom u ugljen dioksid i vodonik (oksidacija vodenog gasa). Drugi se veliko-tehnički postupak za odvajanje takvih gasnih smeša zasniva na pretvaranju u tečno stanje hlađenjem na nisku temperaturu. Razni drugi postupci (kao prvenstveno primenjivana oksidacija ugljen oksida kiseonikom, redukcija u metan ili metanol, adsorpcija rastvorom soli bakra ili lužinom natrium hidroksida) prvenstveno se upotrebljuju, da bi se naknadnim čišćenjem uklonile preostale količine ugljen oksida, koje zaostaju kod industrijskih postupaka. Selektivna adsorpcija na čvrstim materijama sa velikom površinom, koja se u drugim oblastima u velikoj meri primenjuje, do sada se nije pokazala kao upotrebljiva za odvajanje ugljen oksida i vodonika. Istina Perley navodi (amerikanski patentni spis br. 1,896.916), da su izvesni gelovi metalnih oksida u stanju da selektivno adsorbuju ugljen monoksid i ugljen dioksid iz kakve smeše vodenog gasa, tako, da pri punjenju ovih adsorbencija do zasićenja tehnički čist vodonik prolazi nevezano. Isterivanjem adsorbata pomoću sniženja pritiska, kojem prvenstveno sleduje aktivisanje gelova vrelim vazduhom, treba da se dobije smeša ugljen oksida i ugljene kiseline u odnosu od 8 : 1, koja sadrži samo tragove vodonika, azota i kiseonika. Kao upotrebljive adsorbencije Perley navodi koloidalne okside metala titana, cirkona, vanadiuma, kolumbiuma, tora, molibdena, hroma, mangana, gvožđa, kobalta, nikla, bakra, beriliuma, magneziuma i retkih zemlji. Ovaj se postupak ipak nije uveo u praksu („Ugljen oksid", Dr. Jürgen Schmidt, Leipzig, Akadem. Verlagsges. 1935,37); baš da je ovaj postupak bio i izvodljiv sa navedenim rezultatom, to tehničko ostvarenje ipak očevidno nije moglo uspeti usled potrebe da se primenjuju koloidalni metalni oksidi, čija se trajašnost kao sredstva za adsorpciju još smanjuje meduvremenim zagrevanjem. Nije moguće, da se gelovi metalnih oksida kod ovog postupka zamene neosetljivim adsorbencijama vrste aktivnog ugljena, jer adsorpcione konstante oba gasa u odnosu na aktivni ugljen leže i suviše blizu jedna drugoj čak i pri niskim radnim temperaturama.

Britanskim patentnim spisom br. 365 092 je objavljen jedan postupak za odvajanje vodonika i ugljen oksida pomoću adsorpcionih sredstava vrste aktivnog ugljena ili silikagela. Kod ovog se postupka smeša oba gasa u prvobitnom odnosu sastojaka utiskuje u adsorpciono sredstvo a odvajanje, odnosno obogaćenje se proizvodi tek frakcionisanom desorpcijom pomoću sniženja pritiska, pri čemu adsorpciono sredstvo ispušta gasnu smešu sa opadajućim pritiskom na taj način, što je u prvim frakcijama pretežan vodonik koji se teže adsorbuje, a u poslednjim frakcijama ugljen oksid koji se lakše adsorbuje (str. 2, redovi 79-93). Rezultat je na primer, da se gasna smeša, koja sadrži 47% CO i 48% $H_2$ i koja je komprimovana do pritiska od 37 atm u kotlu napojenom aktivnim ugljenom,

postupnim popuštanjem pritiska razlaže u sledeće četiri frakcije:

1) 10% CO 87% $H_2$ 25 zapreminskih delova
2) 32% CO 63% $H_2$ 25 „ „
3) 57% CO 42% $H_2$ 25 „ „
4) 78% CO 10% $H_2$ 25 „ „

Za dalje tretiranje ova četiri učesna dela patentni spis predvida, da se prva četvrtina ponavljanjem kompresije i frakcionisane desorpcije preraduje u vodonik, druga četvrtina, takva kakva je, da se upotrebi za sintezu metanola, treća četvrtina da se vrati u početnu smešu pre njenog tretiranja, a četvrta četvrtina da se u nepromenjenom stanju upotrebi za sintezu kiselina masnoga reda iz alkohola i CO (str. 3, redovi 52—71). Prema jednom drugom obliku izvođenja treba da se popuštanjem pritiska do 5 atm. u jednom stupnju odvoji jedna frakcija koja je neposredno podesna za sintezu metanola, a koja $H_2$ i CO sadrži u odnosu 2 : 1, dakle u ovom pogledu odgovara približno gornjoj frakciji pod 2), ali u ovom slučaju iznosi tri četvrtine od celine, dok se preostala četvrtina vraća u početnu smešu. Ako se oslobađanje ove preostale četvrtine vrši u dva stupnja, najpre smanjenjem pritiska do običnog pritiska, i zatim do podpritiska, to desorbat poslednjeg stupnja treba da sadrži skoro isključivo CO pored veoma malo $H_2$ (str. 3, redovi 72-90).

Nasuprot ovome je ovde opisanim pronalaskom rešen zadatak, da se smeše vodonika i ugljen oksida pomoću A-ugljena (adsorpcionog ugljena) odvajaju selektivnom adsorpcijom, dakle uz upotrebu aktivnog ugljena, najuobičajenijeg i najjeftinijeg adsorbensa, da se postigne cilj, da se pri punjenju prvenstveno prima ugljen oksid, dok veoma znatan deo gasne smeše već u ovom radnom stupnju odlazi strujanjem nevezan kao frakcija bogata vodonikom. Ovaj se cilj mogao postići time, što se punjenje adsorpcionog sredstva, koje se vrši pri niskim temperaturama, svaki put prekida, znatno pre no što je postignuta adsorpciona ravnoteža. Samo se ostatak gasne smeše po tome putem desorpcije izgoni iz adsorbensa pomoću smanjenja pritiska, kojim se postupak navedenog britanskog patentnog spisa isključivo služi za odvajanje gasova, u obliku učesnih delova koji su obogaćeni ugljen oksidom.

Tako se bitnost postupka po pronalasku sastoji u tome, što se iz početne smeše prvenstveno primenjenom adsorpcijom ugljen oksida na A-ugljenu jedna ili više frakcija, u kojima je vodonik obogaćen, dobijaju kao nevezani delovi, pri čemu se punjenje adsorpcionog sredstva koje se vrši pri niskim temperaturama svaki put prekida, znatno ranije pre no što je postignuta adsorpciona ravnoteža, posle čega se isterivanjem adsorbata pomoću smanjenja pritiska na poznat način oslobađaju jedna ili više frakcija, u kojima je ugljen oksid obogaćen.

Ovaj postupak ima tu korist, što za svoje izvođenje ne potrebuje aparature otporne na pritisak; dalje, što se od upotrebljene termičke energije može ponovo dobiti 90 do 95%, pri čemu je u samoj stvari hlađenje jeftinije no kompresioni rad. Povrh svega je postupak po svojim rezultatima, naročito u pogledu obogaćenja vodonika, nadmoćniji od poznatog postupka. Dokle god je još ugljen potpuno sposoban za prijem, izlazeći vodonik ima veoma male količine CO; sa povećavajućim se zasićenjem se krivulja sadržine ugljen oksida penje strmo do postizanja adsorpcione ravnoteže. Stoga se trajanje stupnjeva punjenja odmera što je moguće kraćim. Adsorbat se pri odgovarajućem podpritisku može potpuno izgoniti za nekoliko minuta; i kad se predvide samo dve adsorpcione komore, koje se naizmenično stavljaju u pogon, mogu se stoga stupnji punjenja i pražnjenja puštati da se menjaju u vremenskoj meri koja iznosi nekoliko minuta.

Ako se primeni dopunjujuća mera, da se smanjenje pritiska preduzima u dva ili više stupnjeva i time oslobođeni desorbat se odvojeno hvata, kako je ovo takođe po sebi poznato, to se u izvesnoj meri kao preteča može izdvojiti još jedna srazmerno ugljen oksidom siromašna frakcija, pre no što se izgone delovi bogati ugljen oksidom. Ovaj prethodni tok se korisno vraća u početnu smešu, pre no što ova stupi u adsorpcionu komoru.

Primer izvođenja: Na —50° C ohlađena smeša od 93% $H_2$ sa 7% CO se upućuje preko aktivnog A-ugljena, koji je prethodno ohlađen na —50° C. Ako se pretpostavi, da se pod izabranim uslovima rada (brzina strujanja gasa i t. d.) za ovu gasnu smešu karakteristična adsorpciona ravnoteža uspostavlja posle 10 minuta, t. j. po ovom trajanju punjenja od 10 minuta gas izlazi sa istom CO-sadržinom, sa kojom ulazi početna smeša, to bi srednja vrednost CO-sadržine u vodoniku, koji slobodno izlazi za vreme celog procesa punjenja, iznosila približno 4.8%. Ali se u prvim minutima znatan deo vodonika ispušta sa 1 do 2% CO iz adsorpcione komore. Ako se promena od stanja punjenja u stanje isterivanja pusti da nastupi u ovom ranom trenutku pravilno, može se dakle znatno veća količina vodonika sa 1 do 2% CO dobiti u

adsorpcionoj fazi kao nevezani udeo. Kod pražnjenja usisavanjem, kad se pritisak postupno smanjuje, do podpritiska od 100 mm biva oslobođeno 50 zapreminskih procenata smeše, čija je CO— sadržina približno jednaka CO- sadržini početne smeše. Kod daljeg smanjenja pritiska do 10 mm u desorbatu se CO-sadržina naglo povećava sa opadajućim pritiskom, tako, da je srednja vrednost CO-koncentracije u preostalih 50 zapreminskih procenata skoro deset puta veća no sadržina početne smeše. Frakcionisanom desorpcijom može se desorbat razložiti u obe ove frakcije, od kojih se prva podesno vraća u početnu smešu putem ove smeše ka adsorpcionoj komori. Ako se celokupan desorbat uhvati zajedno, to njegova CO-sadržina iznosi približno 38%.

Nevezano prolazeći glavni deo $H_2$ sa 1 do 2% CO može, ako se želi, tretiranjem po jednom od poznatih hemijskih ili fizičkih metoda za naknadno čišćenje biti doveden na manju CO-sadržinu ili biti potpuno osloboden od CO. Ugljen oksidom bogati deo desorbata se, podesno oksidacijom vodenog gasa, oslobađa od CO do željene preostale sadržine ili se pomoću pretvaranja u tečno stanje hlađenjem na nisku temperaturu odnosno tretiranjem rastvorom soli bakra prerađuje na CO. Po isključenju vakuumske crpke je aktivni ugljen pripravan za prijem sledećeg punjenja, a da ne bude potrebno naročito aktivisanje; dovoljno je, da se adsorbens s vremena na vreme slabim zagrevanjem (n. pr. na 70° C) oslobodi od zadržanih primesaka, koji su pri radnoj temperaturi čvrsti i nemaju dovoljno visoki pritisak pare, da bi se uklonili podpritiskom (n. pr. voda). Stoga je korisno, da se radi sa tri adsorpcione komore, od kojih je bar jedna snabdevena uređajima za zagrevanje i hlađenje.

Velikoj ekonomnosti postupka doprinosi takođe i okolnost, da usled brzog menjanja perioda punjenja i pražnjenja količina adsorpcionog sredstva može biti tako mala, da ona iznosi samo jedan mali deo uopšte uobičajenih količina. Usled malog naprezanja aktivnog ugljena je osim toga njegova trajašnost skoro neograničena.

Za izvođenje postupka podesan uređaj je pokazan šematički na priloženom nacrtu.

Iz gasometra 1 vodi cev 2 preko duvaljke 3 ka uređaju 4 za hlađenje na nisku temperaturu, koji je pomoću cevi 5 vezan sa adsorpcionom komorom 6, koja sadrži A-ugljen. Predviđene su bar dve adsorpcione komore, koje se naizmenično stavljaju u pogon, a prvenstveno tri, od kojih je bar jedna snabdevena uređajima za grejanje i hlađenje. Od adsorpcionih komora 6 vezanih jedne do druge se odvajaju sve po dve cevi 7 i 8. Cev 7 vodi ka gasometru 9, iz kojeg se uzima pomoću cevi 10 prikupljeni gas, dok druga cev 8 vodi ka usisavajućoj strani crpke 11, na čiju je stranu pritiskavanja priključena cev 12 koja je zajednička svima adsorpcionim komorama, i koja se račva u cevi 13 i 14. Na mestu račvanja je umetnut dvokraki ventil 15. Cev 13 utiče u cev 2, i to na mestu, koje se, računajući po smeru strujanja, nalazi ispred duvaljke 3. Cev 14 vodi ka gasometru 16, iz kojeg kompresor 18 prikupljeni gas usisava kroz cev 17, da bi ga kroz cev 19 odaslao u uređaj 20 za konvertiranje. U odvodnu cev 21 uređaja za konvertiranje uključen je kotao 22 pod pritiskom.

Uređaj radi prema sledećem: Izlazna se smeša usisava iz gasometra 1 kroz duvaljku 3 i utiskuje u uređaj 4 za hlađenje u kojem se na primer hladi na —50° C. Odavde smeša dospeva u adsorpcionu komoru 6, čija je šarža prethodno ohlađena na —50° C nepokazanim uređajem za hlađenje. Za vreme ovog procesa je u cevi 7 nalazeći se ventil 7' otvoren a ventil 8' cevi 8 zatvoren, tako, da nevezano izlazeća smeša CO i $H_2$ može kroz cev 7 strujati ka gasometru 9, u kojem se prikuplja. Sad se struja početne smeše upućuje u drugu adsorpcionu komoru a prva se komora u cilju pražnjenja zatvaranjem ventila 7' i otvaranjem ventila 8' vezuje se crpkom 11 Do postizanja izvesnog određenog podpritiska (n. pr. 100 mm) usisava se smeša, čija CO-sadržina biva približno jednaka CO. sadržini početne smeše. Ovaj se prethodni tok kroz cev 13 vraća u početnu smešu, pošto je cev 14 ka uređaju za konvertiranje zatvoren dvokrakom slavinom 15. Po tome se obrtnim pomeranjem ventila 15 gasnoj struji oslobađa cev 14 a pritisak se stalno dalje smanjuje, dok ne dostigne vrednost od na primer 10 mm. Time se izgoni gasna smeša, koja okruglo sadrži 50% CO. Ova smeša prolazi kroz cev 14 u gasometar 16, iz kojeg se kroz kompresor 18 upućuje u uređaj 20 za konvertiranje, gde se ugljen oksid oksidacijom vodenog gasa uklanja do na preostalu sadržinu od 3%. Po ispiranju ugljene kiseline očišćeni gas odilazi iz kotla 22 pod pritiskom kroz cev 21 ka mestu za utrošak.

**Patentni zahtevi:**

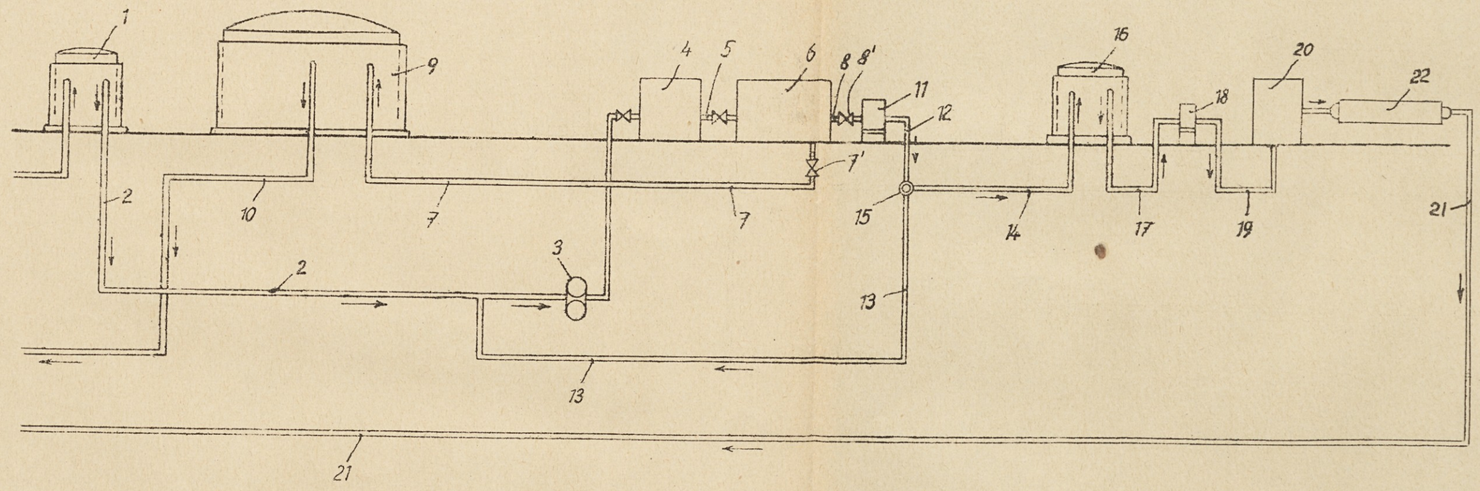
1. Postupak za uklanjanje ugljen oksida iz smeša sa vodonikom pomoću selektivne adsorpcije pri niskim temperaturama sa sledećim isterivanjem adsorbata pomoću smanjenja pritiska, naznačen time, što se

iz početne smeše prvenstveno primenjenom adsorpcijom ugljen oksida na aktivnom ugljenu dobijaju kao nevezani delovi jedna ili više funkcija, u kojima je obogaćen vodonik, pri čemu se punjenje adsorpcionog sredstva, koje se vrši pri niskim temperaturama, svaki put prekida, znatno ranije pre no što je postignuta adsorpciona ravnoteža, posle čega se isterivanjem adsorbata pomoću smanjenja pritiska na poznat način oslobađaju jedna ili više frakcija, u kojima je ugljen oksid obogaćen.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se stupnji punjenja i pražnjenja puštaju da se menjaju u vremenskom iznosu od nekoliko minuta.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se smanjenje pritiska preduzima na po sebi poznat način stupanjski da bi se kao prethodni tok odstranila srazmerno ugljen oksidom siromašna frakcija, koja se korisno vraća u početnu smešu, pre no što se ova tretira aktivnim ugljenom.

---


1
2
2
3
4
5
6
7
7
7'
8
8'
9
10
11
12
13
13
14
15
16
17
18
19
20
21
21
22