

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 24 (8)

Izdan 1 oktobra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9137

**Oesterreichisch Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft,
Radenthein, Austrija.**

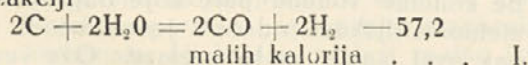
Postupak za spravljanje vodenog gasa, koji je siromašan ugljenmonoksidom ili koji ne sadrži ugljenmonoksida, iz vodenog gasa ili gasnih mešavina sličnog sastava.

Prijava od 17 juna 1930.

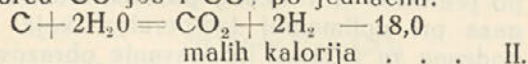
Važi od 1 oktobra 1931.

Traženo pravo prvenstva od 18 juna 1929 (Austrija).

Rastavljanje vode pomoću usijanog ugljenika (stvaranje vodenog gasa) vrši se po reakciji



Kod nižih temperatura ispod 1000° postaje pored CO još i CO₂ po jednačini:



Uspostavlja se ravnoteža između CO i CO₂, koja je zavisna od temperature, i koja se pri visokoj temperaturi kvari t. j. menja u korist CO. Pošto obrazovanje vodenog gasa po jednačini II teorijski vodi ka gasnoj mešavini, koja je slobodna od ugljenmonoksida i osim toga zahteva znatno manju potrošnju toplote, bilo bi korisno, da se proces vodenog gasa vodi po ovoj jednačini. I za tehničko dobijanje vodonika bila bi podesna gasna mešavina, koja je dobivena pri visokoj temperaturi, pošto se izdvajanje ugljendioksida tehnički može mnogo prostije postići nego li otklanjanje ugljenmonoksida. Postoji ipak smetnja, što je reakciona brzina, koja postaje sve manja zajedno sa temperaturom u opadanju, kod onih temperatura, kod kojih se ravnoteža uspostavlja u korist jednačine II, za praktičan rad i suviše mala.

U ranije vreme se neprestano trudilo, da se ova nezgoda odstrani, naročito da bi se neposredno dobijanje vodonika, koji je skoro slobodan od ugljenmonoksida, omogućilo pomoću vođenja procesa vodenog gasa po jednačini II. Za povišenje

reakcione brzine bilo je između ostalog takođe predlagano, da se hidrati ili karbonati alkalija ili odgovarajuća jedinjenja, koja su u vodi rastvorljiva, zemno alkalije upotrebe kao katalizatori. Po ovom poznatom postupku trebalo je da materijali, koji su impregnisani sa pomenulim jedinjenjima, koja su rastvorljiva u vodi, u usijanom stanju budu izloženi ulicaju obične ili pregrejane vodene pare.

Ali se predloži, koji postoje u ovom smislu, nisu pokazali kao dobri. Stoga se radi tehničkog dobijanja vodonika iz vodenog gasa ostavlja da se proces vodenog gasa vrši pri visokoj temperaturi i iz tako dobivene gasne mešavine se u naročitom radnom toku uklanja ugljenmonoksid.

Za ovo služi, pored pretvaranja u tečno stanje, pre svega oksidisanje ugljenoksida u ugljenu kiselinu pomoću vodene pare a posredstvom katalizatora. Ovaj se postupak izvodi ekonomno, ako oksidisanje ugljenoksida biva izvođeno pod višim pritiskom, ali nije prost u svojim oblicima izvođenja i pri tome daje mešavinu vodonika i ugljene kiseline, koja još uvek sadrži ugljenoksid, ma da u malim količinama tako, da je za dobijanje čistog vodonika potrebno naknadno hemijsko prečišćavanje (na pr. pranje gasa pod visokim pritiskom sa sonim rastvorom bakarnog oksidula).

Drugi postupak za dobijanje čistog vodonika iz vodenog gasa, koji je dobiven sa sadržinom ugljenoksida, pri oksidisanju ugljenoksida sa vodenom parom uzima u

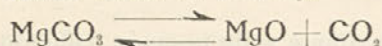
pomoć vezivanje ugljene kiseline pomoću materija, koje primaju ugljenu kiselinu, naročito kreča; neprekidnim izuzimanjem ugljene kiseline iz reakcione mešavine ravnoteža, koja je vezana za reakciju $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ biva poremećena u korist ugljene kiseline. Radi izvođenja ovog postupka upućuje se vodeni gas zajedno sa viškom vodene pare preko kreča, koji u jednoj retorti biva zagrejan na temperaturu, koja se nalazi ispod temperature razlaganja kalcium karbonata. Dodatak materija koje dejstvuju katalitički pokazao se kao sredstvo za ubrzanje reakcije: Prvenstveno biva upotrebljen kreč u komadima, koji se pri prevođenju vodenog gasa i u unutrašnjosti brzo pretvara u calcium carbonat. Iz ovoga biva pečenjem ponovo dobiven živi kreč, koji ponovo sa vodenim gasom biva dovođen u reakciju. Radi poboljšanja ovog postupka su tada učinjeni dalji predlozi. Tako je naročito dovođenje vodene pare u sasvim ili skoro stehiometrijskom odnosu reakcione jednačine $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ i zamena osetljivih naročito preparisanih katalizatora (metalni oksid ili metal) onako, kako su ranije služili za ovaj proces, preporučeno pomoću magnezium oksida. Redna temperatura mora odgovarajući sušlini ovog procesa da se nalazi ispod temperature rastavljanja (razlaganja) kalcium karbonata, da se ugljena kiselina, koja u trenutku svoga postajanja pomoću hemijskog vezivanja treba da bude uklonjena iz gasne faze, ne bi za vreme procesa ponovo rastavljala. Ali je pretpostavljeno, da se ispod ove granice može raditi pri proizvoljno visokoj temperaturi.

Ovaj pronalazak rešava najpre zadatak neposrednog spravljanja mešavina iz vodonika i ugljene kiseline, koje su siromašne ugljenmonoksidom ili su bez ugljenoksida, pomoću izvođenja procesa vodenog gasa u prisustvu dodatka koji ubrzavaju reakciju približno po jednačini II. Po pronalasku biva neposredno katalitičko obrazovanje mešavina vodonika i ugljene kiseline, koje su siromašne ugljenmonoksidom ili bez ugljenmonoksida, sprovedeno na mešavini magnezium oksida, odn. magnezium hidroksida ili magnezium karbonata i uglja, pri rednoj temperaturi, koja se nalazi iznad temperature razlaganja magnezium karbonata, ali ne prelazi znatno 750°.

Pronalazak proizlazi iz saznanja, da su za postajanje vodenog gasa, koji je slobodan od ugljenoksida, od određenog značaja ravnoteže, koje su vezane sa reakcijom $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$. Sa ovog gledišta se temperatura od 500° pokazuje kao

najpovoljnija reakciona temperatura, budući da je pri ovoj temperaturi ravnoteža praktično kvantitativno poremećena u korist ugljendioksida. Iznad 500° biva CO_2 u prisustvu ugljenika sa povećavajućom se temperaturom u sve većoj meri ponovo pretvaran u CO tako, da za obrazovanje gasnih mešavina, koje su siromašne ugljen oksidom oblast temperature iznad 750° ne dolazi više u obzir. Ali ispod 700—750 reakciona brzina je već tako usporena, da reakcija biva tehnički nesprovodljiva. Dakle težilo se za tim, da se nađe uticanja i neosetljiva kontaktna masa, pomoću koje reakciona brzina obrazovanja vodenog gasa biva dovoljno povećana u oblasti temperature ispod 750°. Za ovaj cilj pokazala se kao veoma podesna mešavina uglja sa magneziumkarbonatom. Ovo počiva na srazmerno niskoj temperaturi razlaganja magneziumkarbonata, koja pomoću razblazivanja gasne faze sa vodenom parom, dakle pomoću smanjenja parcijalnog pritiska ugljene kiseline, čak može biti snižena do ispod 500°.

Pri 500°C nalazi se reakcija

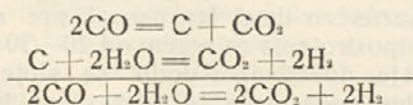


u skoro 50%-noj ravnoteži, ako se upotrebe količine vodene pare koje odgovaraju stehiometrijskom odnosu jednačine II ili pak ovaj samo malo prelaze. Ova veza ima dakle sposobnost, da, pod uslovima po jednačini II vodenog procesa vodenog gasa pri optimalnoj temperaturi koja je podesna za sigurno izbegavanje obrazovanja ugljenoksida, brzo primi ugljenu kiselinu i da je ponovo ispusti. Ovo nije slučaj ni kod alkalijevih karbonata niti kod ugljenokiselog kreča. Bude li proces vodenog gasa sproveden, pod upotrebom magnezium karbonata kao katalizatora, pri temperaturama koje ne prelaze znatno 500°C, to uspeva po pronalasku da se dobije neposredno vodeni gas, koji je praktično slobodan od ugljenmonoksida.

Ako se na pr. drveni ugljen meša sa magneziumkarbonatom u odnosu od 100 delova, po težini, uglja sa 5—25 delova po težini magneziumkarbonata i ako se ova mešavina postupa pri skoro 500° sa stehiometrijskim količinama vodene pare (što odgovara 2 molekula H_2O prema jednom molekulu C), to reakcija praktično teče po jednačini II sa posve dovoljnom brzinom. Postupak je čak od značaja i za spravljanje vodenog gasa. Pošto ugljena kiselina iz ove mešavine kao što je poznato lako može biti uklonjena, izlazi odatle pre svega i tehnički polupuno upotrebljiva metoda za dobijanje čistog vodonika pomoću procesa vodenog gasa.

Umesto magneziumkarbonata može na-
ravno biti unet u reakciju i magneziumov
oksid ili magneziumov hidroksid, koji se
odmah pretvara u magneziumov karbonat.
Postupak se dalje može sprovesti i pomo-
ću prirodnih ishodnih materija, koje sadrže
magnezium oksida ili magnezium karbona-
ta u dovoljnim količinama. Katalizator osta-
je bez regenerisanja u nepromenjenom sa-
stavu održan i sa dejstvom tako, da samo
mora biti nadoknađivan uglj, koji je kar-
burisan. Pošto je reakcioni tok po jedna-
čini II obrazovanja vodenog gasa slabo
endoterman, reakciona temperatura može
biti održavana oko 500° pomoću grejanja
sa veoma malim pridolaskom toplote.

Umesto da se na naveden način uglj
sa vodenom parom neposredno karburise
u mešavinu vodonika i ugljendioksida, ko-
ja je slobodna od ugljenmonoksida, može
postupak i za to biti upotrebljen, da vo-
deni gas, koji sadrži ugljen monoksida,
ili gasnu mešavinu sličnog sastava, potpu-
no oslobodi od primešanog ugljenmonok-
sida. Radi ovoga biva gas, koji sadrži
ugljenoksida ili gasna mešavina, zajedno
sa vodenom parom isto tako upućena pre-
ko mešavine uglja (ili materija koje sadrže
uglja) sa magneziumkarbonatom, koja biva
održavana na temperaturi, koja se nalazi
iznad temperature razlaganja magnezium-
karbonata, ali koja ne prelazi znatno iznad
500°. Reakcioni tok se daje predstaviti sle-
dećim reakcijama:



Pošto reakcija $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ izrazito
egzotermno teče, to je u ovom slučaju pri-
dolazak temperature spolja potreban samo
u veoma maloj meri, da bi se reakciona
temperatura održala na približno 500°. Bu-
de li dodato samo toliko vodene pare, da
se po jednačini $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ obrazo-
vani ugljenik odmah u statu nascendi sa
vodenom parom, po jednačini II postupka
vodenog gasa, pretvori u ugljenu kiselinu,
to kod ovog oblika izvođenja postupka
katalizatorova masa ostaje potpuno cdrža-
na; postupak može potpuno u miru biti
sproveden, bez potrebe naknadnog doda-
vanja uglja. Ali u svakom slučaju nije po-
trebno reaktivisanje katalizatorove mase
ni pod kakvim okolnostima, jer se u ovom
slučaju radna temperatura nalazi iznad
temperature razlaganja magneziumkarbo-
nata.

Dovoljno je, da se gasovi pre napušta-
nja postrojenja za vreme od 20—30 se-
kundi dovedu u dodir sa slojem kontaktne

mase, koja biva održavana na temperaturi
koja ne prelazi znatno iznad 500°C. Pod
ovom pretpostavkom mogu zone kontaktne
mase, kroz koju gasovi ranije prolaze, ra-
di ubrzanja reakcije, da budu zagrejane
na temperature između 500—750°.

Primeri izvođenja:

1. Pušta se prisna mešavina drvenog
uglena i kaustično pečenog magnezila, ko-
ja na pr. na svaka četiri težinska dela dr-
venog ugljena sadrži po jedan težinski deo
magnezila, da u šahtnoj peći, koja se spo-
lja zagreva, silazi na niže, i u kojoj kon-
taktina masa biva zagrevana na skoro 500°.
Vodena para se upućuje u suprotnom stru-
janju u odnosu na masu, koja silazi na niže.
Kontaktina masa, koja je siromašna ugljem i
koja izlazi na donjem kraju šahta, biva po-
novno sa ugljem pomešana i u kružnom
toku ponovo nalagana u šahtnu peć. Na
ovaj način može od unesene ugljene sup-
stance na čas biti promeñnuto 30—40%.
Umesto šahtne peći može se na sličan
način upotrebiti i obrtna cevasta peć.

Bude li iz tako spravljenog vodenog
gasu, koji je slobodan od ugljen oksida,
na poznat način uklonjen ugljendioksid,
što se na pr. može izvesti pomoću ispi-
ranja sa vodom pod pritiskom, to se pri
ovom veoma prostom postupku dobija ne-
posredno t. j. bez ikakvog hemijskog nak-
nadnog čišćenja potpuno čist vodonik.

2. Spravlja se prisna mešavina fino istu-
canog kaustičnog pečenog magnezila i
drvenog ugljena u razmeri 1:4 do 1:5 i
ova se masa, po dodatku izvesnog vezu-
jućeg sredstva, na pr. kakvog alkalijevog
karbonatnog rastvora, dovodi u zrnasti
oblik. Kontaktina masa biva p najbolje u-
nesena u cevi, koje se spolja zagrevaju.
Gasna mešavina koja treba da se prečisti,
biva, uz dodatak stehiometričkih količina
vodene pare u razmeri ($\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$), upu-
ćena preko zagrejjane kontaktne mase.

Pod ovim uslovima mogu se istim uno-
šenjem kontaktne mase da se proizvoljne
količine gasnih mešavina preobrate u uglje-
nu kiselinu, a da se prethodno određena
količina kontaktne mase niti uvećava niti
smanjuje, ako se upotrebi količina vodene
pare, koja odgovara sadržini ugljeumonok-
sida.

Po postupku, koji su dali Mond i Lan-
ger, bili su korišćeni metalni nikel i kobalt,
koji su staloženi na morsku penu (plovu-
čac) ili na kakav drugi porozni nosilac,
da bi se ugljenmonoksid uklonio iz vode-
nog gasa pomoću oksidisanja u ugljendi-
oksid pri temperaturi od 350—450°. U okvi-
ru ovog postupka takođe je predlagano
da se, pomoću naknadnog ili istovremenog

sprovođenja vodene pare, ugljenik, koji je po reakciji $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ izvođen po jednačini $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$, isto tako učini korisnim za proces. Poboljšana vrednost ovog postupka — koji pri upotrebi vrlo jeftine i neoseljive kontaktne mase rešava kako zadatak, da karburiše ugalj sa vodenom parom neposredno u vodeni gas, koji je siromašan ugljenikom ili koji je slobodan od ugljenika, tako i omogućuje potpuno naknadno otklanjanje ugljenmonoksida iz mešavina ove vrste, koje sadrže ugljenmonoksida, — jasno se ističe naročito pri sravnjenju sa poznatim postupkom, koji samo pomoću skupih i osetljivih katalizatora postiže cilj da vodeni gas oslobodi od ugljenmonoksida pomoću naknadnog oksidisanja.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje vodenog gasa pomoću uticaja vodene pare na ugljen ili materije, koje sadrže uglja u prisustvu kakvog katalizatora, naznačen time, što ne posredno katalitički obrazovana mešavina vodonika i ugljene kiseline, koja je siromašna ugljenmonoksidom ili koja je slobodna od ugljenmonoksida, biva sprovedena pored mešavine magneziumoksida, odn. magneziumhidroksida ili magneziumkarbonata i uglja pri raznoj temperaturi, koja se nalazi iznad temperature razlaganja magneziumkarbonata, ali koja ne prelazi znatno iznad 750° .

2. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1 naznačen time, što radi postizanja gasnih mešavina, koje su praktično slobodne od ugljenmonoksida, bivaju upotrebljene

količine vodene pare, pri održavanju radne temperature od skoro 500° , koje odgovaraju stehiometrijskom odnosu od 1 molekula ugljenika prema 2 molekula vode, ili pak ovaj odnos prelaze veoma malo.

3. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 1—2 naznačen time, što se kroz mešavinu, koja je u kretanju, uglja i magneziumoksida odn. magneziumhidroksida ili magneziumkarbonata, u šahtnoj peći, koja se zagreva spolja ili u obrtnoj cevastoj peći sprovodi vodena para u suprotnom strujanju, pri čemu se kontaktna masa, koja je siromašna ugljem i koja izlazi na donjem kraju peći, ponovo meša sa ugljem i odozgo se ponovo nalaže.

4. Postupak po zahtevu 1—2 za otklanjanje ugljenmonoksida iz vodenog gasa, koji sadrži ugljenoksida, ili iz gasnih mešavina sličnog sastava pomoću pretvaranja ugljenmonoksida i vodene pare u prisustvu magnezium oksida, naznačen time, što gasna mešavina, koja sadrži ugljenmonoksida zajedno sa vodenom parom biva upućena preko mešavine uglja (ili materija koje sadrže uglja) sa magnezium oksidom odn. magneziumhidroksidom ili magneziumkarbonatom, koja se mešavina održava na temperaturi, koja se nalazi iznad temperature razlaganja magneziumkarbonata, ali koja ne prelazi znatno preko 500° .

5. Oblik izvođenja postupka po zahtevu 4 naznačen time, što gasovi pre napuštanja postrojenja za vreme od 20—30 sekundi bivaju dovedeni u dodir sa slojem kontaktne mase, koja se održava na temperaturi koja ne prelazi znatno preko 500°C .