

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3).

Izdan 1 marta 1935.

## PATENTNI SPIS BR. 11408

Oesterreichisch Amerikanische Magnesit Aktiengesellschaft,  
Radenthein, Austrija.

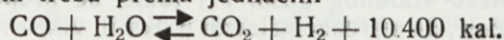
Postupak za reakciju ugljenog oksida sa vodenom parom.

Prijava od 6 marta 1934.

Važi od 1 jula 1934.

Traženo pravo prvenstva od 24 marta 1933 (Austrija).

Reakcija ugljenog oksida (odn. gasova koji sadrže ugljeni oksid) sa vodenom parom treba prema jednačini



— prema takozvanoj ravnoteži vodenog gasa — da stvori kao krajnje produkte ugljenu kiselinu i vodonik. Vrednosti konstanta ravnoteže za područje temperature od 300—1000°, poznate su. Te vrednosti pokazuju da su pri nižim temperaturama ugljena kiselina i vodonik, a pri višim temperaturama ugljeni oksid i vodena para najpostojaniji delovi ravnoteže vodenog gasa. Tehnika se od uvek trudila, da izabere temperaturu reakcije što je moguće nižu, kada je kao krajnji proizvod trebao da se dobije vodonik. Ali pošto se sa snižavajućom temperaturom uspostavljanje ravnoteže sve više usporava, dokle potpuno ne izostane, potrebno je da se reakcija ubrzava pomoću katalizatora. I na taj način nije se uspelo u velikoj industriji, da se sidje na temperaturu ispod 400°, pri kojoj je od prilike još 10% ugljenog oksida u postojanoj ravnoteži. Usled ovog uzroka prešlo se na to, da se pored primene katalizatora, pomoću kojih se samo pojačava brzina uspostavljanja ravnoteže, pomera i sam položaj ravnoteže, t. j. da se menja procentualni odnos reakcionih delova, koji se nalaze u ravnoteži. Taj cilj može se postignuti pomoću rada sa velikim suviškom vodene pare. Ako bi se na taj način htelo, da se sadržina ugljenog oksida tako dale-

ko snizi, da ostanu samo male količine postojane u ravnoteži, onda bi to, čak i pri relativno niskim temperaturama, zahtevalo tako veliki suvišak vodene pare, da takav postupak iz ekonomskih razloga ne bi dolazio u obzir. Na drugi način može se položaj ravnoteže pomeriti time, što se tenzija (napon gasa) ugljene kiseline smanjuje. Kod poznatih postupaka te vrste, odstranjuje se stalno ugljena kiselina iz ravnoteže pomoću vezivanja na kreč. Pri tome načinu rada služi se također uglavnom katalitičkim ubrzavanjem reakcije, i to je radjeno naročito sa katalizatorima gvozdene grupe. Docnije je predloženo, da se upotrebi kao katalizator magnezijev oksid. Pri praktičnom izvođenju tog postupka, upotrebljuju se peći sa dolomičkim punjenjem. Na taj način dolazi se sa malo većim suviškom od teoretski potrebne količine vodene pare, do iste krajnje sadržine ugljenog oksida, kao i kad bi se radilo bez apsorpcije ugljene kiseline, sa vrlo velikim suviškom vodene pare. Ali kod postupka te vrste sudeluje kreč odn. sadržina kreča iz dolomita u reakciji u stehiometrijskim količinama, usled čega mora da se stvoreni kalcijev karbonat, između dve periode stvaranja gasa, regeneriše u kalcijev oksid pomoću pečenja, a peć zatim ponova da se hladi na temperaturu reakcije.

Kod tog stanja tehnike uveo je pronalazač ovog postupka jednu grupu katalizatora za kataličnu reakciju ugljenog oksida



sa vodenom parom, koji se sastoji od jedne mešavine magnezijevog oksida i ugljena ili alkalijevog karbonata, a najbolje od mešavine magnezijevog oksida, alkalijevog karbonata (naročito kalijevog karbonata) i ugljena. Pomoću tih neobično aktivnih katalizatora, može se postignuti potpuno uspostavljanje ravnoteže, do područja temperatura, u kojima su dovoljni mali su višci vodene pare, da se sadržina ugljenog oksida snizi u dovoljnoj meri za mnoge svrhe. Stoga je pri radu sa tim katalizatorima, suvišno smanjivanje tenzije ugljene kiseline pomoću stalnog odstranjivanja ugljene kiseline, sa materijama, koje vezuju ugljenu kiselinu.

Velikim preimućstvima pri primeni povišenog pritiska stavlja se na suprot vrlo velike štetnosti pri radu sa poznatim katalizatorima.

Prema pronalasku vrši se reakcija ugljenog oksida sa vodenom parom pod nad pritiskom i sa katalizatorom, koji se sastoji iz mešavine magnezijevog oksida i ugljena ili iz magnezijevog oksida, ugljena i alkalijevog karbonata, naročito kalijevog karbonata.

Pošto se reakcija vodenog gasa u oba pravca vrši bez promene broja molekila, prema tome bez promene zapremine, ravnoteža ostaće nezavisna od pritiska. Ipak se u tehnici već prelazilo na to, da se reakcija ugljenog oksida sa vodenom parom vrši pod pritiskom (4 do 40 atm i više), da bi se mogli smanjiti reakcioni prostor i količina vodene pare.

Prvo se povećava prema jednačini  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  ponovno ugljenisanje usled nad pritiska. Pošto dva volumena ishodnog gasa prelaze u jedan volumen krajnjeg gasa, zavisna je reakcija od pritiska u tom smislu, što se stvaranje ugljenika povećava sa rastućim pritiskom. Ako se vrši reakcija između ugljenog oksida i vodene pare pomoću katalizatora gvozdene grupe, pri niskim temperaturama, pod nad pritiskom, stvaranje ugljenika je zaista tako veliko, da se gasni putevi ubrzo zapuše i katalizator postaje neupotrebljiv. Nasuprot tome pri upotrebi katalizatora sastava  $\text{MgO} + \text{C}$  ili  $\text{MgO} + \text{alkalijev karbonat} + \text{C}$ , čak i pri temperaturama, koje su za reakciju CO sa vodenom parom najpovoljnije, ne nastupa ponovno ugljenisanje, pa ni onda ako se radi sa nad pritiskom.

Povišenjem pritiska pomaže se i stvaranje metana. Kako od vodonika i ugljenog oksida tako i od vodonika i ugljene kiseline, stvara se metan uz smanjivanje zapremine. Zato teoriski treba da se očekuje od pojačanja pritiska pomeranje ravnoteže u prilog stvaranja metana. Uistinu nastupa

kod katalitičkog procesa vodenog gasa, pri upotrebi metalnih katalizatora, u područjima temperatura povoljnih za reakciju ugljenog oksida sa vodenom parom, stvaranje metana u nepodnošljivim količinama, ako se reakcija vrši pod pritiskom. Upotrebom pomenutih pomešanih katalizatora izbegava se praktički na iznenadjujući način taj nedostatak. Tako na pr. kod nad pritiska od 4—6 atm. ne vrši se stvaranje metana, čak ni pri temperaturama ispod  $400^\circ\text{C}$ , dok je temperatura u katalizatoru konstantna.

Usled toga, što naročiti katalizatori pri reakciji ugljenog oksida sa vodenom parom dejstvuju zajedno sa radnim sredstvima nad pritiska, dobiva se jedan do sada nepostignuti tehnički rezultat od ogromnog značaja. Do potpunog iskorišćenja dejstva pomenutih katalizatora u području temperature ispod  $400^\circ$  (do  $320^\circ$ ), dovelo je tek saznanje, da se smanjivanje brzine reakcije, koje neizbežno nastupa, može nadoknaditi bez nepovoljnih nuzgrednih pojava. Tako se dolazi do optimalnih rezultata sa najvećom ekonomijom u odnosu na vodenu paru, čak iako se veliki deo reakcije vrši u području temperatura povoljnom za ravnotežu vodenog gasa. Pri tome se preporučuje, da se reakcija izvrši u dva ili više radna stepena, od kojih se prvi vrši na području temperature između  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , a drugi (ili poslednji) na području temperature između  $400\text{--}320^\circ\text{C}$ . U većim uređajima bolje je, da se vrši te dvostepene ili višestepene reakcije uz primenu odvojenih kontaktnih peći za svaki stepen, sa medju njima uključenim uređajima za izmenu toplote. Tako se može iskoristiti viša temperatura katalizirane gasne mešavine, koja izlazi iz prve kontaktne peći (ili iz prvih kontaktnih peći), za predgrevanje ishodnih gasova, mesto da se dozvoli, da se ista izgubi u obliku zračice toplote, usled porasta hladjenja pećnih zona na najnižu reakcionu temperaturu.

U crtežu je prestavljen šematski jedan uređaj pogodan za izvodjenje postupaka.

1 je skupljajući rezervoar, iz koga se sprovodi ishodni gas, na pr. vodeni gas, preko jednog kompresora 2, u jednu kulu 3 za orošavanje, napunjenu rašigovim prstenjem, da bi isti pomešan sa parom u sprovodu 10 prostrujavao preko istog kroz oba izmenjivača toplote 4 i 5. Mešavina vodenog gasa i pare, predgrejana na odgovarajuću temperaturu, dolazi u kontaktnu peć 6, gde se sprovodi prva reakcija na temperaturama između  $400$  i  $500^\circ\text{C}$ . Kao katalizator služi na pr. kaustično pečeni magnezit i fino mleveni kalcinirani kalijev karbonat u odnosu 3:1 do 5:1. Na jedan

deo te mešavine dolazi 3—5 delova drvenog uglja. Mešavina se u fino mlevenom stanju uobličava u zrna sa vodenom asfaltnom emulzijom i zagreva se na 600—800° u odsustvu vazduha. Mešavina ishodnog gasa i pare, koja treba da sadrži 1.5—2 zapreminska dela vodene pare na svaki zapreminski deo ugljenog oksida u ishodnom gasu, uvodi se sa takvom temperaturom gore u peć 6, da se kontaktna masa usled eksotermne reakcije zagreje na oko 500°C. Katalizirani gas, koji izlazi dole iz kontaktne peći 6, dolazi u izmenjivač toplote, gde se prolazeći u protivstruji gore uvedenom izhodnom gasu, rashladjuje na temperaturu, sa kojom treba da stupi u drugu kontaktnu peć 7, da bi se u kontaktnoj masi postigla krajnja temperatura od 320°C. Odatle dolazi katalizirana mešavina, koja je sada, isuzev malog ostatka, oslobodjena od ugljenog oksida, preko izmenjivača toplote 4, kroz koji prolazi u protivstruji ishodnom gasu, u kulu za hladjenje 8 napunjeuu rašigovim prstenjem, gde se kondenzuje suvišna vodena para ubrizgavanjem vode za hladjenje. U zavisnosti od radnog pritiska dobiva se pri tome voda od 120—180°C. Ta vruća voda prenosi se preko pumpe 9 u kulu za orošavanje 3, u kojoj se vrši prethodno zasićavanje ishodnog gasa sa vodenom parom, tako da mora da se samo jedan deo vodene pare, potrebne za reakciju, dodaje kroz sprovod 10. Vruća voda pod naponom koja otiče iz kondenzatora 8, može da se oslobodi od pritiska i para

da se upotrebi ili za generatore vodenog gasa ovog postrojenja, ili voda da se upotrebi kao voda za napajanje parnih kotlova. Celokupno postrojenje stoji na pr. pod nad pritiskom od 1 do 20 atmosfera, preimućstveno od 6—7 atm.

Katalizatori, koji se upotrebljuju prema ovom pronalasku, mogu da sadrže umesto unapred stvorenog magnezijevog oksida i magnezijeva jedinjenja (kao n. pr. magnezijev karbonat) iz kojih postaje kod tmperaturnih uslova ovog postupka magnezijev oksid. Mogu se takodje upotrebiti i mešavine takvih jedinjenja sa magnezijevim oksidom. Osim toga može se i ugljenik zamenuti materijalom, koji sadrži ugljenik.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za reakciju izmedju ugljenog oksida ili gasnih mešavina koje sadrže ugljeni oksid i vodene pare, naznačen time, što se reakcija vrši pod nad pritiskom uz primenu jednog katalizatora, koji se sastoji od magnezijevog oksida i ugljenika, ili magnezijevog oksida, ugljenika i alkalijevih karbonata, naročito kalijevog karbonata.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se reakcija vrši u dva (ili više radna stepena, od kojih prvi radi u jednom području temperature izmedju 400-500° C, a drugi (ili poslednji) u jednom području temperature izmedju 400-320° C.



