

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (4).

Izdan 1 jula 1935.

PATENTNI SPIS BR. 11750

Greenstreet Charles Jason, inženjer, London, Engleska.

Katalitično toplotno preobraćanje ugljenih, uljanih ili vodenih gasova ili njihovih smeša u benzin i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike.

Prijava od 21 septembra 1933.

Važi od 1 decembra 1934.

Traženo pravo prvenstva od 28 septembra 1932 (Engleska).

Pronalazak se odnosi na toplotno katalitičnu ogradu gasova ili smeša gasova, koje sadrže ugljenik i vodonik kao što su gasovi, dobiveni destilacijom, gasifikacijom ili krakovanjem uglja, ili gasova, dobivenih destilacijom, gasifikacijom ili krakovanjem ulja ili smeša makojih gasova sa svih izvora ili kojeg bilo gasnog produkta iz toplotnog postupka uglja ili ulja, ili uglja i ulja, u cilju preobraćanja istih u benzine i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike.

Ovaj je pronalazak naročito primenljiv na gasove, koji se dobijaju na vreme preobraćanja katranskih kiselina ili smeša, krezotovog ulja i mineralnih ulja u benzin i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike. U okviru gasova, koji služe kao sirovine u ovome pronalasku dolaze gasovi, koji se dobijaju za vreme destilacije uglja na visokoj i niskoj temperaturi, generatorski gas, vodeni gas ili karburisani vodeni gas, gasovi koji se dobijaju destilacijom ili gasifikacijom lignita, gasovi, koji se dobijaju krakovanjem ma kojeg sporednog produkta ugljene destilacije ili njenih frakcija ili gasovi, koji se dobijaju destilacijom, gasifikacijom ili krakovanjem uljanih proizvoda, Pinčov gas, ugljeni gas i uopšte gasovi ili smeše gasova, koji se dobijaju toplotnom obradom ugljeničnog i ugljovodoničnog materijala, koji se dobija kao celina ili delimično iz toplotne obrade uglja svih vrsta, počev od treseta do antracita,

tako isto i gasovi, koji se dobijaju iz toplotne obrade mineralnih ulja svih vrsta, asfalta, bitumena, ili ulja od škrljca, i gasovi, koji se dobijaju iz toplotne obrade smeša, uglja i uljenih produkata u makojoj razmeri sa ili bez vodene pare, pri čemu su svi takvi gasovi sposobni, kada se podvrgnu toplotno katalitičnoj obradi, po ovome pronalasku, da daju benzin i njegove homologe kao glavni produkt sa ili bez obrazovanja naftalina i drugih dragocenih ugljovodonika. U stvari glavni cilj pronalaska je u tome, što se gasovi, koji sadrže ugljenik i vodonik, naročito iskorišćeni gasovi, koji se dobijaju toplotnom obradom uglja ili ulja ili uglja i ulja, ili vodeni gas, ili smeša ma kojeg gasa ili smeša sviju njih, podvrgavaju toplotno katalitičnoj obradi radi preobraćanja istih u isparljivi tečni produkt, podesan za upotrebu kao gorivo za motor ili druge dragocene produkte.

Po pronalasku gasovi gore definisani stavljaju se u dodir sa katalitičnim materijalom pod takvim radnim uslovima naročito u pogledu temperature i trajanja dodira, da bi se gasovi preobratile u benzine i njegove homologe (toluen itd.) kao glavni produkt, koji se može pomešati sa nešto malo drugog dragocenog ugljovodonika ali koji je podesan kao sredstvo protiv praskanja za motorno gorivo ili za druge ciljeve poznate u tehnici.

Obimno ispitivanje i istraživanje laboratorisko i trgovačko sa raznim sirovim ga-

snim materijalom i katalitičnim agensima a pri jako različitim temperaturama, pritiscima i količinama toka, dovode do zaključka ma da procentualno iskorišćenje i intenzitet preobraćanja gasova u benzin prirodno variraju pod različitim uslovima sa gasovima vrlo različitih karaktera, da se preobraćanje gasova, koji se dobijaju iz uglja i ulja kao i iz vodenog gasa ili iz njihovih smeša u benzin i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike osigurava se na taj način, što se gasovi dovode u površinski dodir i u veću ili manju finoću pare bacajući ih ili stavljajući ih u dodir sa podesnim katalitičnim materijalom, koji ima podesnu temperaturu.

Četiri glavna faktora, koji određuju prirodu, brzinu i moć reakcije jesu finoća i jednakost raspodele reakcije gasnog materijala preko i kroz katalitični materijal, priroda samog katalitičnog materijala, temperatura i brzina toka sirovog gasnog materijala. Prirodno je da su brzina toga i temperatura u bliskom međusobnom odnosu, pri čemu važi, u koliko je veća brzina u toliko je veća dopuštena temperatura. U opšte temperatura varira od oko 600°C do 1200°C, ali ma da temperatura nije ograničena do te granice, ipak su najbolje temperature bilo između ove granice ili nešto iznad ili ispod nje. Na toj se temperaturi preobraćanje u naročite isparljive tečne produkte izvodi sa minimalnim obrazovanjem ugljenika i gasova i sa minimalnim razornim dejstvom za željene produkte.

Ako gasovi za obradu nisu direktno na raspoloženju, oni se mogu proizvoditi u prvom stupnju za izradu gasova, koja se isvodi na temperaturi znatno nižoj od 600° C, n. pr. pri preobraćanju katraskih kiselina u benzin, i posle apsorpcije lakih ugljovodonika aktivnim drvenim ugljem, a neapsorbovani gasovi se onda podvrgavaju drugom stupnju, prema ovome pronalasku, na taj način, što se dovode na višoj temperaturi od oko 800° C u dodir sa katalitičnim materijalom, koji će biti docnije opisan, da bi se preobratio u benzin i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike. Kao drugi primer dvostupnog rada može se prvo pomenuti preobraćanje vodenog gasa u metan na temperaturi od 350° C do 400° C sa katalitičnim materijalom a zatim, posle izdvajanja ugljendioksida dolazi provodjenje metana preko katalitičnog materijala pri temperaturi od oko 800° C, da bi se isti preobratio u benzin i njegove homologe i druge dragocene ugljovodonike. Ni u jednom ni u drugom slučaju, niti u ma kojem drugom slučaju ne radi se sa hemiski čistim gasom već uvek više ili manje sa smešom gasova.

Ispitivanje, koje se odnosi na katalitični materijal podesan za gornje svrhe pokazalo je, da ima veliki broj metala, metaloida i legura, i više ili manje hemiski inertnih nemetalnih tela, ali u glavnom oni se mogu podeliti u dve glavne grupe, naime, metali i njihove legure ili katalitične supstance, koje se oblažu naslagom ugljovodonika ili koje dopuštaju ugljovodoničnim gasovima da ih probiju, a zatim pri temperaturi reakcije karboniziraju ugljovodonične gasove kloudirane, u katalizatoru — kao što su neke vrste poroznog ugljovodonika ili poroznog metalnog katalitičnog materijala. Ovoj vrsti metala pripadaju slobodno gvoždje, slobodan nikal, i čelik kao i legure, u kojima preovladjuju ovi metali, ili njihove smeše ili jedinjenja. Drugoj grupi pripadaju metali, metaloidi i njihove legure i više ili manje hemiski inertne nemetalne supstance (ali uopšte ne one organskog porekla) koje se ne oblažu ugljeničnom naslagom i koje razorno ne stvaraju produkte gasne reakcije ili bar ih proizvode u znatno manjoj količini nego li prva grupa. U ovu drugu grupu katalizatora spadaju bakar, kobalt, mangan, hrom, molibden, volfram, kalaj, aluminium, alkalni metali, zemno alkalni metali, nemetalni silicium i bor i legure, smeše ili jedinjenja njihova, i nemetalna tela kao što su plovac, pečena cigla, silikatni gel, porcelan, zemlja kremenjača i oksidi, karbonati, silikati i soli metala, metaloidi, koje smo pomenuli ili teško topljivi oksidi. Naravno da su katalizatori, koji dolaze u drugu grupu bolji od onih iz prve grupe, i stvarno ako se upotrebe katalizatori prve grupe potrebno je ili je poželjno da se ide zatim, da se osigura stalno ili sa prekidima uklanjanje ugljanične naslage. Naročito su korisni oni katalizatori, koji se dobijaju iz poroznog katalitičnog materijala ispunjavanjem ili zatvaranjem pora metalnih ili nemetalnih katalitičnim materijalom, n. pr. proizvodjenjem katalitičnog metala u razdeljenom obliku u poroznom materijalu, i to uklanjanjem odgovarajuće metalne soli ili na koji drugi način, pa bi se obrazovao metal.

Od osobite važnosti u ovome postupku a sa tačke gledišta produženje upotrebe, jesu oni katalizatori, koji su otporni na neobično visokim temperaturama, koji u isto vreme ne postaju lomljivi pri produženoj upotrebi na tim temperaturama, a iz kojih se može izdvojiti ugljenik, postupkom gorenja i bilo kojim drugim načinom poznatim u tehni. Među katalizatorima koji se opiru produženim visokim temperaturama, jesu produkti električne peći, kao što su legure gvoždja i aluminioma, kar-

borundum, siliksikon i ona kiseonična jedinjenja silicijuma, koja neposredno obavljaju zonu karborunduma u električnoj peći, sam silicium, polu grafitni ugljenik, grafit ili drugi oblici električnog ugljenika (obradjen u peći), alundum (topljen Al_2O_3 električnoj peći) karbidi, nitridi, silicidi, boridi, smeše ili jedinjenja ma kojeg od gornjih produkata ili uopšte svi produkti električne peći na visokoj temperaturi, koji ne obuhvataju ni jedan od gornjih katalizatora i koji se ne rastvaraju ili na koje ne utiču neprekidne visoke temperature.

Katalitično preobraćanje može se tako dobro regulisati da se neki gasni materijali ili elementi, kao što je niže dole u primeru 1. izloženo, mogu ili čak i jesu kvantitativno preobraćeni u benzin i njegove homologe i naftaline ili druge dragocene ugljovodonike. Jasno je da se ma koji gas nepreobraćen u prvom ciklusu može ponovo vratiti ili mešati sa svežim gasovima i onda ponovo vratiti kroz ciklus.

Sledeći primeri pokazuju način izvodjenja pronalaska i rezultate, koji se odatle dobijaju.

Primer 1.

Proizvodjenjem smeše od po 50 delova po težini kreozotovog ulja i mineralnog ulja kroz katalizatorsku zonu zagrevanu od oko 450°C do 550°C i pri atmosferskom pritisku, obrazuju se ili proizvode se za vreme rada gasovi, koji imaju sledeću tipičnu analizu i sastav:

	No. 1	No. 2	No. 3
CO_2 i H_2S	0.6%	0.6%	0.7%
C_2	0.1	0.0	0.1
Metan i etan	43.4	45.2	40.9
Drugi ugljovodonici serije C_nH_{2n} i $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	33.9	44.0	46.0
CO	1.4	0.8	0.1
H_2	12.0	9.2	11.6
N_2	8.6	0.2	0.6

Kada se bilo No. 1, 2 ili 3, od tipičnih vrsta gasa iz ovog rada provodi polako na temperaturi od oko 800 – 850°C kroz katalitičnu reakcionu zonu, koja se sastoji iz materijala, koji se opire visokim temperaturama kao što su hrom, molibden, volfram ili njihove legure, ili silicium ili grafitni ugljenik ili neporozni grafit ili bakar ili gore pomenute produkte električne peći preobraćaju se mahom kvantitativno u tečnost sa više od 80% benzina i drugih dragocenih ugljovodonika.

Primer 2.

Kada se gasovi, koji se dobijaju razornom destilacijom ulja, kao što je Pinčov gas, a sadrže oko 35% nezasićenih ugljo-

vodonika i 45% zasićenih ugljovodonika a ostatak vodonika itd. — ili kada se gasovi, koji se dobijaju iz krakovanja ulja frakcije nafte ili lakše frakcije vode kroz cevi, koje ne obrazuju slobodan ugljenik, kao što je bakar ili cevi od hroma, ispunjenje sa bakrom ili prstenima hroma, ili cevi ili zone, koje su načinjene iz produkata električne peći, grejanje na temperaturi od oko 700 do 750°C , onda se ti gasovi sastoje iz 70 – 80% propilena i butilena a 10 do 15% etilena — ili kada se gasovi, koji se sastoje iz 30 – 40% butana, 30 – 40% propana, a ostatak metana i etana, a koji se provode polako pri temperaturi od 700 – 800°C kroz katalizatorsku reakcionu zonu naročitih katalizatora, koji se opiru visokim temperaturama, kao što su oni pomenuti u primeru 1, onda se obrazuje isto u prvom ciklusu tečni kondenzat koji sadrži 60 – 70% benzina i njegovih homologa i drugih dragocenih ugljovodonika.

Primer 3.

Kada se karburisani vodeni gas, koji se sastoji iz oko 13% nezasićenih ugljovodonika, 15% zasićenih ugljovodonika, 35% ugljenika a 34% ugljenog monoksida prvo provodi kroz katalizatorsku zonu za preobraćanje na temperaturi od oko 400°C da bi se isti preobratio u metan i olefine, a zatim kroz katalizatorsku reakcionu zonu onih katalizatora, o kojima je bilo reči u primeru 1 i 2 a koji se drže na temperaturi od oko 800°C , tada se u prvom ciklusu obrazuje tečan kondenzat sa 60% ili više benzina i njegovih homologa i drugih dragocenih ugljovodonika.

Primer 4.

Kada se, pod uslovima izloženim u primerima 1, 2 i 3 obrađuje olefin gas dobiven krakovanjem produkta ugljene destilacije ili krakovanjem ulja ili uglja i ulja, dobija se tečan kondenzat, koji se sastoji iz oko 70% benzina, a ostatak je toluen, ksilen, naftalin i drugi dragoceni ugljovodonici.

Rad mora u svako doba da se izvodi pri jednoj brzini toka, dovoljno da obezbedi nešto malo ili nimalo destruktivnog rada, da bi se oslobodio ugljenik i vodonik i suviše dugo produžavanjem dodirom sa katalitičnim materijalom u katalizatorskoj zoni za preobraćanje. I obratno, suviše velika brzina preporučuje se za krajnji produkt, koji sadrži nešto sirovog gasnog materijala još ne preobraćenog. Rad se može izvoditi pri normalnom pritisku ili pri vakuumskom pritisku ili pod povećanim pritiscima. Ipak je bolje iz trgovačkih raz-

loga u većini prilika — da se upotrebi atmosferski pritisak.

Sirovi gasni materijal može da se obrađuje, po ovom pronalasku, u jednoj katalizatorskoj reakcionoj napravi, koja se greje električno na način, koji je stručnjacima dobro poznat, ili može da se obrađuje neprekidno ili sa prekidima u podesnoj peći sa visokom temperaturom. Sastav materijala za takvu napravu ili peć pravi se naravno ili je najbolje da se pravi iz produkata električne peći, kao što su oni pomenuti gore, ali se ne traži zaštita ni za kakvu vrstu ili tip peći, jer su takve peći poznate stručnjacima.

Od velike je pak važnosti s obzirom na izvođenje pronalaska u pogledu trgovačkom što su i katalizatori i sam konstrukcioni materijal napravljeni iz produkata električne peći, kao što je gore pomenuto, jer smetnja komercijalnom uspehu do sada bila je u tome, što nijedan konstruktivan materijal nije mogao da izdrži duže na potrebnim neprekidnim visokim temperaturama a osim toga ni jedan katalizator za svrhe preobraćanja nije mogao da izdrži dugo visoke temperature. Ipak, pri biranju produkata električne peći, važno je, da se izbegava upotreba poroznih katalizatora od električne peći, kao što je grafit, koji dopušta sirovom gasastom materijalu da ga probije i što dopušta gasovima tako okludiranim da obrazuju ugljenik, koji brzo deluje tako da se katalizatori „otruju“ (onesposobe) i izgube svoju moć preobraćanja. Neporozni katalizatori koji moraju da se upotrebe, ili katalizatori koji postaju neporozni pod raznim uslovima, ili u slučaju upotrebe poroznih katalizatora kao što je grafit njihove pore mora da se zatvore katalitičnim materijalom n. pr. na taj način, što se mešaju sa vezanjem, koji je sam katalizator i koji može da zatvara pore, ili ih zatvara sa katalitičnim metalnim česticama na neki poznat način.

Patentni zahtevi:

1. Katalitično toplotna obrada gasova ili smeša gasova, koje sadrže ugljenika i vodonika, naročito gasova iz destilacije

uglja ili ulja ili njihovih smeša ili generatorskog gasa, vodenog gasa, uljenog gasa i tome slično, naznačena time, što se takav gas ili gasovi, u većoj ili manjoj molekularnoj finoći, podvrgavaju katalitičnom dejstvu i toploti od 600° C do oko 1200° C zavisеći od brzine prolaza preko ili kroz katalitični materijal, koji je tako podešen, da pruža toliko veliku dodirnu površinu, da su proizvodi konverzije slobodni od nepreobraćenih gasova i što se proizvodi izvlače iz zone preobraćanja odmah posle izvršene konverzije, a pre nego što nastupi ma kakvo znatnije razorno dejstvo produkata usled suviše produženog dodira sa katalitičnim materijalom, pri čemu se dobijaju benzin i njegove homologe i drugi dragoceni proizvodi.

2. Katalitično toplotna obrada gasova ili smeša gasova po zahtevu 1, naznačena time, što je temperaturna granica prvenstveno izmedju 700 i 850° C.

3. Katalitično toplotna obrada po zahtevu 1, naznačena time, što se kao sirov gasni materijal upotrebljavaju iskorišćeni alifatični ugljo-vodonični gasovi, koji se dobijaju krakovanjem ulja ili produkata ugljene destilacije, ili iz preobraćanja katalitskih kiselina i mineralnih ulja u benzin i njegove homologe.

4. Katalitično toplotna obrada po zahtevu 1, naznačena time, što se obrada čini trgovački izvodljivom za duže vreme time, što se kao katalitični materijal upotrebljavaju takvi metali ili metalcidi ili teško topljivi oksidi ili soli ili nemetalna tela ili neporozni proizvodi električnih peći koji su sposobni da se odupru visokoj temperaturi reakcije, a da se ne prevuku ili zatvore naslagom ugljovodnika.

5. Katalitično toplotna obrada prema zahtevu 1, naznačena time, što se katalitični materijal sastoji iz teško topljive porozne supstance, koja postaje neporozna usled radnih uslova ili što se pore zatvaraju katalitičnim materijalom.

6. Katalitično toplotna obrada po jednom od ranijih zahteva naznačena time, što se katalitični materijal drži u jednoj komori ili komorama napravljenim ili oploćenim sa neporoznim katalitičnim materijalom.