

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 FEBRUARA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14629

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za spravljanje ugljovodonika, koji pretežno sadrže čvrst parafin.

Prijava od 9 novembra 1937.

Važi od 1 avgusta 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 17 jula 1937 (Nemačka).

Kod katalitičkog pretvaranja gasova, koji sadrže ugljenoksidi i vodonik sa ili bez pritiska i pri temperaturama, koje se nalaze ispod temperatura, koje prouzrokuju obrazovanje ugljene kiseline i metana, dobijaju se, ako se radi pod uslovima, koji imaju za cilj dužu trajajnost kontaktne mase, pretežno ugljovodonici od C₁₀ na niže. U mnogim se slučajevima ipak želi viša produkcija tvrdog parafina, koji predstavlja važan početni materijal za sintezu masnih kiselina. Katalitičko pretvaranje gasova koji sadrže CO i H₂, tako zvanih gasova za sintezu, je poznato iz ispitivanja od strane Fr. Fischera i njegovih saradnika (vidi »Ges. Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle« Izdanje Girardet, Essen (Ruhr), Nemačka, 1925/1936). Kao katalizatori za ovu benzinsku sintezu dolaze u obzir poznati CO-katalizatori i NI-katalizatori, čije je izvođenje opisano radi primera od strane Fr. Fischera u časopisu »Brennstoffchemie«, knjiga 12, sveska 12, od 15. VI. 31, str. 225/244.

Kod niže opisanog postupka je na primer upotrebljen jedan katalizator sa sadržinom od 33% Co, 6% ThO₂, 61% infuzorne zemlje. Spravljanje ovoga obaranjem iz nitratskog rastvora metala pomoću natrijum karbonata, opisano je u časopisu »Brennstoffchemie« knjiga 19, sveska 4 od 15. II. 32, str. 61/80; no ipak može biti upotrebljen i svaki drugi proizvoljan katalizator.

Sad je nadeno, da većina metoda, koji vode ka povećanju dobiti parafina, prouzrokuju skraćenje trajajnosti kontaktne

mase, pošto se masa potpuno dodaje sa produktima sa visokom tačkom ključanja. Dalje je ustanovljeno, da se parafin dobija u većim količinama pri jednovremeno dovoljnoj trajajnosti kontakta, ako se kontaktna masa trajno održava natopljenim tečnim ugljovodonicima. Ovo se može izvoditi na taj način, što se kontaktna masa periodično ili kontinualno natapa ugljovodonicima, na pr. sintetičnim proizvodima sa višom tačkom ključanja, kao uljima ili benzinima.

Istina je već poznato, da se iscrpljene kontaktne mase oslobađaju od parafina ekstrahovanjem. Ovim se ipak ne postižu dejstva po pronalasku. Ova se dejstva imaju samo onda, kad se znatno obogaćenje kontaktne mase pri normalnoj temperaturi čvrstim parafinom učini trajno nemogućim, pošto kako je pronadeno, težnja za obrazovanjem parafina opada sa povećavajućim se zasićavanjem kontakta parafinom. Ako se ekstrahovanje na primer kontaktne mase izvodi samo po njenom iscrpljenju, dakle pošto je ona primila 100% do 300% parafina, to ukupna količina parafina koja se može dobiti u odnosu na ukupne ugljovodonike koji se mogu pretvoriti u tečno stanje iznosi 5—10%. Ako se koncentrisanost parafina u kontaktu održava pri 50—80%, to se dobija 15—20% parafina računato na tečne produkte, t. j. na sumu benzina, ulja i parafina. Ako se ipak koncentrisanost parafina u kontaktu održava ispod 20%, to dobit parafina iznosi 30—40% od ukupne količine tečnih produkata.

Po pronalasku trajno smanjenje punjenja kontakta parafinom ispod navedene granice može biti postizano na veoma različite načine. Za ovo podesna sredstva se niže u pojedinostima opširnije tretiraju, kako se kontinualno odvođenje obrazovanog parafina iz kontakta pomoću fizičkih sredstava, adsorpcionih i adhezionih sila, na pr. upotrebom poroznih masa ili pomoću organskih rastvornih sredstava, koja se stalno ili periodično vode preko kontakta, kao benzini, ulja ili rastvorna sredstva, koja sadrže kiseonik ili azot, kao acetoni, alkoholi, anilin itd. ili najzad isto tako promenom gasnog puta u kontaktnoj peći, kao i poprskanjem pri čemu se gas umesto odozgo prema dole vodi odozdo prema gore. Dalje je korisna periodična upotreba vakuuma za sebe ili sa pomenutim sredstvima zajedno uz jednovremeno uvođenje vodonika.

Ova se različita sredstva za smanjenje parafinskog punjenja (šarže) kontakta mogu kombinovati sa daljim merama za povećanje parafinskog iskorišćenja, koja se bez pronalaska ne mogu upotrebiti. Kao takve mere dolaze u obzir:

1.) Upotreba većih debljina kontaktnih slojeva, na pr. slojeva od više no 10 mm (pod debljinom kontaktnog sloja ovde treba razumeti rastojanje između dva elementa za hlađenje kontaktne peći).

2.) Upotreba povećanog pritiska od na pr. 2—300 atm. i preko toga (korisno 10—15 atm.).

3.) Upotreba dužih vremena bavljenja gasa u kontaktnoj masi, t.j. preko 1 minuta na primer 3—10 minuta približno proporcionalno povećanju pritiska.

4.) Upotreba visokoprocentnih kontaktnih masa, na pr. takvih, koje sadrže više no 40 težinskih procenata hidrišući dejstvujućih metala.

5.) Upotreba gasnih mešavina sa viškom ugljen oksida nad vodonikom preko odnosa 1 : 2.

6.) Upotreba gasnih mešavina sa više od 90% CO+H₂.

7.) Uvođenje gasa u pravcu odozdo prema gore kroz kontakt.

Osim ekstrahovanjem može sadržina parafina biti održavana niskom i pomoću drugih metoda. Na primer može kontaktna peć biti periodično stavljana pod visoki vakuum ili biti periodično izlagana pari. Dalje mogu za uklanjanje parafina biti upotrebljene kapilarne sile. Na primer mogu u unutrašnjost kontaktne mase biti umeštani porozni štapovi ili t. sl. iz na pr. keramičke mase ili pečenog metala, koje se natapaju parafinom i ovaj odvođe prema dole. Pri tome se može tako raditi, da

se parafin dole pušta da kaplje sa poroznih štapova. Korisno je, da se štapovi, cevi ili t. sl. dole održavaju toplijim no gore, čime se olakšava kapljanje parafina i ostvaruje se kapilarni pad između gore i dole, koji olakšava difuziju parafina iz kontaktne mase. Mogu se porozna tela i dole toliko zagrejati, da se parafin iz njihove površine isparava, usled čega se opet pojačava kapilarna struja tečnog parafina.

Umesto ili zajedno sa pomenutim poroznim štapovima za odvođenje parafina iz kontakta se po pronalasku upotrebljuju organska rastvorna sredstva, koja se za vreme prolaza gasa za sintezu kroz kontaktnu peć vode preko kontakta ili rasprašuju pri čemu se u datom slučaju rastvorna sredstva mogu voditi poprečno na pravac gasne struje ili suprotno pravcu gasne struje, ako se gas vodi kroz kontakt odozdo prema gore. Pri tome može rasprašivanje rastvornog sredstva da se vrši pritiskom ili pomoću kakvog gasovitog sredstva, u datom slučaju i pomoću samog rastvornog sredstva, ili se pak kontaktne mase polivaju rastvornim sredstvom, što se izvodi naročito jednostavno, ako se, kao što je niže opisano, gasovi za sintezu vode odozdo prema gore kroz kontaktnu peć.

Po pronalasku upotrebljena rastvorna sredstva deluju u prvom redu tako, da se trajno uklanjaju materije, koje štete katalizator, na pr. ugljovodonici sa visokom tačkom ključanja, kao parafin ili t. sl. ili kontaktni otrovi. Naročito su se uspešno pokazale materije, koje kao tetralin i druga slična rastvorna sredstva, imaju veliku moć rastvaranja za materije, koje treba da se uklanjaju. Ali mogu biti upotrebljeni i tečni produkti same ugljovodonične sinteze. Ako se na primer sinteza izvodi pri normalnom pritisku, to mogu na primer frakcije dizel ulja, koje ključaju između 200 i 300°C, biti u postupku po pronalasku upotrebljene kao rastvorna sredstva.

Takode su upotrebljiva i rastvorna sredstva, koja sadrže kiseonika, kao alkoholi, ketoni ili stabilni esteri.

S druge strane može sa tretiranjem katalizatora pomoću rastvornih sredstava biti jednovremeno vezano uticanje sintezne reakcije, na pr. na taj način, što se potiskuju neželjene sporedne reakcije. Ovde dolaze u obzir na pr. rastvorna sredstva koja sadrže azota, kao anilini, amini, tetraamonium baze ili t. sl. Ove imaju tu korist, da se postiže i neutralisanje još postojećih kiselina.

Pronalaskom se postiže, da se obogaćenje neželjenih materija u katalizatoru, koje njegovu aktivnost smanjuju, i sa time

u vezi se štetna ili neželjena dejstva javljaju u znatno manjoj meri. Time se opet obezbeđuje ravnomerno visoka dobit važnih ugljovodoničkih.

Način rada po pronalasku ima još naročite koristi, ako se izvodi u vezi sa izvođenjem sinteze pod višim pritiskom no što je atmosferski pritisak, na pr. pri pritisku od više atmosfere. Kod poznatog postupka za katalitičko pretvaranje gasova, koji sadrže ugljen oksid i vodonik u ugljovodoničnim jedinjenjima, koja dospevaju do upotrebe u uobičajenom sastavu, upotreba nadpritiska nije bila izvodljiva, jer se dejstvo katalizatora već posle nekoliko časova smanjivalo na nedozvoljenu meru. Postupkom po pronalasku se ova nezgoda otklanja time, što se stalno otklanjaju razlozi za brzo opadanje aktivnosti katalizatora za vreme same sinteze.

Rastvorna se sredstva po pronalasku obično tako biraju, da ona pri u sintezi ili pojedinim stupnjima ove vladajućim uslovima pritiska i temperature isparavaju samo u više ili manje znatnom delu. Tačke ključanja se dakle pod pritiskom, koji dospeva do upotrebe kod sinteze podesno nalaze više no reakcione temperature. Ako se pri višestupanjskoj sintezi u pojedinim stupnjima sinteze pritisak održava različito, to mogu u pojedinim stupnjima korisno biti upotrebljena i različita rastvorna sredstva sa različito visokim tačkama ključanja.

Postupak po pronalasku može biti i tako izmenjen, da se rastvornim sredstvima ne tretira celokupna kontaktna masa, već samo jedan deo ove, a da se drugi deo dovodi neposredno u dodir sa rastvornim sredstvom. Na primer se po pronalasku rastvornim sredstvima tretiraju samo oni delovi kontaktne mase, čija delatnost prema iskustvu najbrže popušta. Ovo su obično delovi kontaktne mase, koji u kontaktnom sudu ne leže u blizini ulaza za gas.

Pronalazak može biti ostvaren i na taj način, što se tretiranje katalizatora rastvornim sredstvima vrši samo povremeno, na pr. može se kod više jedna za drugom ili paralelno uključenih kontaktnih peći, koje u izvesnoj meri obrazuju jednu tehničku jedinicu, tako izvesti raspored, da se uvek samo jedna peć ili jedna grupa peći izlaže tretiranju rastvornim sredstvima po postupku po pronalasku. Podesno su ovo svagda najjače napregnute peći, čija je kontaktna masa bila najjače naprezana. Kad je njena delatnost ponovo dovedena na željenu visinu, to se tretiranje rastvornim sredstvima obustavlja i primenjuje se kod jedne druge peći ili jedne druge grupe pe-

ći. Kod vezivanja jedno za drugim više peći može pri tome uključivanje biti stalno menjano, na pr. tako, da izlazni gas ulazi u kontaktnu peć, koja se upravo tretira rastvornim sredstvima, i po tome struji kroz druge, koje mogu biti tako uključene, da peć sa najzad gotovo tretiranim kontaktom bude poslednja po redu. Može se primeniti i periodično tretiranje pri jednostupanjskoj ili višestupanjskoj sintezi, ako se samo poliva samo jedan deo kontakta.

Naravno da ništa ne stoji na putu, da se kod tretiranja rastvornim sredstvima po pronalasku predvidi na poznat način indirektno hlađenje kontaktnih masa, na primer pomoću hladnika sa lamelama ili t. sl. uredajima, koji rade pomoću podesnih sredstava za hlađenje. Ovo se hlađenje pojača postupkom po pronalasku do izvesnog stepena, pošto i delimično isparavanje rastvornog sredstva, koje obično nastupa kod postupka po pronalasku troši toplotu i u samom katalizatoru dejstvuje hladjeći do izvesnog stepena.

Rastvorno sredstvo može kod postupka po pronalasku biti vodeno u kružnom toku preko ili kroz katalizator. Pri tome se podesno u kružni tok uključuje čišćenje, pomoću kojeg se rastvornim sredstvom primljene materije ili jedan deo ovih stalno izdvajaju, ili se štetne materije čine neškodljivim pomoću hemijskog pretvaranja, na pr. kiselina neutralisanjem. Takođe mogu rastvornom sredstvu biti još davane materije, koje potpomažu katalitičko pretvaranje ili ga vode u izvesnom željenom smeru, na pr. alkalije, koje uzrokuju neutralisanje organskih kiselina koje se javljaju kao sporedni produkti, ili se upotrebljuju mešavine rastvornih sredstava, pri čemu se mešavina može sastavljati prema istim gledištima. Ove se mere mogu naravno takode upotrebiti, ako se odustane od vodenja rastvornog sredstva u kružnom toku.

Pritisak i temperatura se pri tome tako podešavaju, da ekstrakciono sredstvo ili veliki deo ovoga ostaje tečno. Ali se može raditi i sa znatno višim pritiskom. Ekstrakciono sredstvo može biti upotrebljeno i u kružnom toku, pri čemu može biti podesno, da se sve ili jedan deo ekstrahovanih materija uklanjaju pre ponovog uvođenja ekstrakcionog sredstva u kontaktnu masu. Dakle se može i u kružnom toku vodena tečnost više ili manje hladiti izvan kontaktne mase ili se i pomoću isparavanja i ponovnog kondenzovanja sastavljati od ekstrakta.

Postupak po pronalasku ima osim toga korist, da se iz kontakta uklanjaju i

smoli slične materije, koje predstavljaju jedan od glavnih razloga kontaktnih oštećenja.

Oživljavanje prema ovom pronalasku obrađenih katalizatora vrši se prema ovom pronalasku obradom sa rastvornim sredstvima, koja sadrže kiseonik, kao što su acetoni, alkoholi, eter, ester ili sl. Sa do sada poznatim metodama ekstrakcije nije bilo moguće u dovoljnoj meri osloboditi kontakt od ovih materija. Navodi se u sledećim jedan primer za oživljavanje kontakta opterećen sa parafinom iznad 100 težinskih procenata.

Primer 1. — 265 gr. pri sintezi tečnih ugljovodonika iz ugljen oksida i vodonika iscrpljene kontaktne mase, odgovarajući količini od 100 gr. prvobitnog kontakta, je bilo ekstrahovano iscrpljujući sa lakim benzinom, pri čemu je po isparavanju ekstrakcionog sredstva dobiveno 153 gr. belog parafina. U priključku na benzinsko ekstrahovanje je kontaktna masa ekstrahovana acetonom pri temperaturi ključanja acetona. Pri tome se po isparavanju acetona dobilo 11 gr. mrke smolaste mase. Dok je kontaktna masa po benzinskom ekstrahovanju u svojoj katalitičkoj sposobnosti za učinak samo malo dobila, bio je učinak po ekstrahovanju acetonom praktično opet jednak učinku sveže kontaktne mase. Za ekstrahovanje po postupku po pronalasku može još naročito pri jako oštećenim katalizatorima sledovati tretiranje vodonikom pri povećanoj temperaturi, na pr. pri temperaturi sinteze ili i još višoj temperaturi, ili se radi na taj način, što se pre postupka po pronalasku ili zatim katalizator pri povećanoj temperaturi tretira najpre sa kiseonikom, na pr. produvanjem vazduha, a zatim vodonikom. I tretiranje katalizatora samim vodonikom može prethoditi ekstrahovanju.

Najjednostavnije se daje izvoditi polivanje kontaktnih masa na taj način, što se reakcioni gasovi upućuju kroz kontaktnu peć u pravcu odozdo prema gore, i što se u datom slučaju gasovi pre odvođenja iz peći parcijalno hlade. Na primer se gasovi, koji izlaze pri reakcionoj temperaturi od 200° hlade na 100° do 150°, pri čemu se kondenzuju samo viši ugljovodonici i teku nazad na kontaktnu masu, dok se vodena para i benzinska para odvede. Nazad dotičuća ulja izvode sa svoje strane trajno ekstrahovanje u kontaktnoj masi obrazovanog parafina, koji dole, t. j. dakle nasuprot gasnoj struji, izlazi tečan. Ovim se koncentrisanje parafina u masi održava manjim i stoga se težnja za obrazovanjem parafina održava visokom. S druge strane ulja, koja dotiču nazad u kontaktnu masu

prouzrokuju dopunsko obrazovanje parafina. Ova dugotrajna ekstrakcija potpomaže se celishodno polivanjem. Pri tome se temperatura kontakta povećava sa približno 10—50° C u zavisnosti od primenjene količine polivanja, no što bi bila potrebna bez polivanja.

U normalnom radu bez dopunskog napanja ili polivanja koritaktne mase se masa veoma brzo puni parafinom za 100% do 300% svoje težine, koji ima tačku topljenja od preko 50° C. Po pronalasku se postiže maksimalna dobit parafina tada, kad se stara o tome, da se kontaktna masa u radu puni ne preko 80%, korisno ne preko 50%, podesno ispod 20% parafina. Da bi ostalo ispod 100% parafina, celishodno je količinu materije za polivanje održati najmanje u istoj količini produciranih ugljovodonika, pri čemu se u datom slučaju održava trostruka ili četverostruka količina, a ne iznad deseterostruke količine.

Kod uvođenja reakcionih gasova u pravcu odozgo prema gore u kontaktnu peć, javljaju se na strani ulaza gasa najpre iste reakcije kao kod do sada poznatog načina rada u pravcu odozgo prema dole.

Ovi produkti ipak otiču prema dole, nemajući mogućnosti, da dalje kompaktno mase oštete. Prema gore mogu uglavnom dospeti samo takvi reakcioni produkti, koji su pri reakcionoj temperaturi u vidu pare. Po kratkom vremenu po ulaženju ima se tada kontakt, kod kojeg su najviši za fini rad potrebni slojevi još uvek veoma aktivni, dok oštećenje kontaktnih masa napreduje sasvim lagano u pravcu odozdo prema gore.

Stoga se postiže bolje iskorišćenje gasova i viša dobit tečnih produkata na svaki m³ gasa za sintezu. Ovo se dejstvo još pojačava time, što veoma koncentrisani ulazni gas dospeva u dodir sa najjače oštećenim kontaktom, dok već dalekosežno preradeni i reakcionim produktima prožeti gas u gornjem delu kontaktne peći dolazi u vezu sa veoma aktivnim kontaktom. Reakcija se dakle izvodi ravnomernije i pojave pregrevanja, koje su uvek vezane sa obrazovanjem sporednih proizvoda i sa kontaktnim oštećenjima, smanjuju se na najmanju meru.

Naročita se koristi kod načina rada po pronalasku postiže tada, kad se reakcioni gasovi upotrebljuju pod povećanim pritiskom. Dok kod vođenja gasa odozgo prema dole pod pritiskom kontaktno oštećenje tako brzo napreduje, da se do sada smatralo skoro kao nemoguće ekonomno primenjivanje pritiska, postupak po pronalasku omogućuje naročito dobru prime-

nu pritiska sa svima njenim koristima, kao što su povećana reakciona brzina, manja aparatura itd.

Dalja znatna korist u načinu rada po pronalasku leži u tome, što se sada pri s vremena na vreme potrebnom regenerisanju kontaktnih masa u kontaktnoj peći provodenjem vodene pare, vodonika, azota, kiseonika ili drugih gasova, odnosno pri polivanju rastvornim sredstvima može lako upotrebiti princip protivnog strujanja. Do sada se bilo prinudeno, da se ovo regeneraciono tretiranje izvodi odozgo prema dole, dakle u istom strujanju sa normalnim, do sada uobičajenim smerom strujanja gasa, pošto materije koje treba da se izgone, i koje su najvećim delom tečne, samo na ovaj način kaplju iz kontaktno mase. Dejstvo ovog regeneracionog tretiranja je stoga moralo biti potpuno, ako se nisu primenjivale neekonomne velike količine regeneracionih sredstava. Pošto se po pronalasku normalno kretanje reakcionog gasa vrši odozdo prema gore, i oštećenje kontakta isto tako napreduje odozdo prema gore, to je zadržavanjem do sada uobičajenog pravca regeneracionog rada odozgo prema dole moguće, da se radi u suprotnom strujanju i pri tome da se ne samo znatno štedi na regeneracionim sredstvima, već i da se poboljša kvalitet regenerisanog kontakta.

Primer 2. — U jednu 3 m visoku kontaktnu peć, koja na poznat način sadrži mnogobrojne elemente za hlađenje usipa se 100 kgr. kontaktno mase, koja se sastoji iz 33% metalnog kobalta, 6% torium oksida (ThO_2) i 61% infuzorne zemlje, 90%-ni gas za sintezu, koji sadrži ugljen oksid i vodonik u odnosu 1:2, se sa 300 normalnih kubnih metara, proračunat na gas, koji sadrži 100% Co i H na čas vodi odozgo prema dole kroz peć, pri čemu se u peći održava temperatura od 180° C i pritisak od 12 atmosfera. Pri ovim radnim uslovima se obrazuje 130 gr. viših ugljovodonika na svaki normalni kubni metar, koji se raspodeljuju sa 30 gr. na benzin, 50 gr. na ulje i 50 gr. na čvrst parafin. Ako se prema jednoj odlici pronalaska ista količina gasa vodi odozdo prema gore kroz kontaktnu peć pri 185° i pritiscima, to na svaki normalni kubni metar obrazovana količina tečnih ugljovodonika od 130 gr. ostaje nepromenjena, ali se ipak povećava udeo čvrstog parafina na 65 gr. uz odgovarajuće smanjenje ostalih produkata. Ako se sad izlazni gas hladi na najvišem kraju peći na 125° C, to se kondenzuju ugljovodonici sa višom tačkom ključanja, teku nazad u peć i ekstrahuju po pronalasku u pojačanoj meri kontakt do prosečnog opterećenja

parafinom od približno 50% težine kontaktno mase. Pri tome se održava veća temperatura od 195° C. Ovim se ekstrahovanjem smanjuje štetno posedanje aktivnog mesta kontakta, tako, da nastupa jače obrazovanje čvrstog parafina po pronalasku. Naime postaje pri istoj ukupnoj dobiti sada približno 78 gr. čvrstog parafina po svakom normalnom kubnom metru gasa. Ako se osim povratnog hlađenja, odn. kondenzacije ugljovodonika izvrši još jedno dopunsko polivanje sa 100 kgr. teškog benzina za čas, uz održavanje temperature od 200° C, onda nastaju kod istog ukupnog iskorišćenja 88 gr. čvrstog parafina u svakom normalnom m³ gasa (proračunat na 100%-ni gas za sintezu).

Primer 3. — Ako se ista kontaktna peć sa istim katalizatorom i istom količinom gasa kao i u primeru 2 napaja odozgo na niže gasom i jednovremeno se katalizator poliva sa kakvim uljem, koje ključa između 150 i 250° C, sa količinom od 150 kgr. na čas, pri temperaturi od 195° C, to se dobiva na svaki normalni kubni metar gasa 70 gr. parafina i 60 gr. ulja i benzina, koji se moraju destilisanjem uklanjati iz ulja za prelivanje. Ako se poveća prelivanje katalizatora sa pomenutim uljem na 150 kgr. na čas pri istoj količini gasa od 300 kubnih metara na čas i pri temperaturi od 202° C, to se dobija 80 gr. parafina i 50 gr. benzina i ulja, dakle ukupno opet 130 gr. na svaki normalni kubni metar gasa.

Sad je nadeno, da se odstupajući od do sada poznatog načina rada može postići izvrsna dobit parafina bez znatnijih oštećenja kontakta. Pri tome su merodavni sledeći uslovi:

- 1) Reakciona se temperatura održava ispod 170° C, korisno ispod 155° C.
- 2) Radni pritisak se bira višim od 5 atm. podesno na 10—100 atm. i preko toga.
- 3) Provođenje gasa se pri pritisku p održava manjim od 0,2p korisno ispod 0,1p normalnog litra na čas na jedan gram metala u kontaktnoj masi. Pri tome pod normalnim litrom treba razumeti količinu na 760 mm Hg i 0° C odnosećeg se ugljen monoksida i vodonika (približno u razmeri 1:2) u radnom gasu, čiji se drugi sastojci dakle pri sračunavanju ukupne zapremine oduzimaju.

Primer: — Na 1 kgr kontaktno mase, koja se sastoji iz 40% metalnog kobalta, 6% torium oksida i 54% noseće mase, se u kakvom kontaktnom prostoru, koji je snabdeven sistemima za hlađenje, pri temperaturi od 152° C i pritisku od 40 atm, dodaje 400 nlr mešavine ugljen oksida i

vodonika. Obrazuje se na čas 60 gr parafina, koji velikim delom kaplje napolje iz kontakta i stvrdnjava se već pri 75° C. Pored toga postaju male količine ulja, benzina, dok obrazovanje gazola skoro potpuno iščezava. Po dužem trajanju rada kontaktna masa popušta u svome dejstvu. Ako se ona tada ekstrahuje kakvim sredstvom za rastvaranje parafina podesno pod pritiskom, to se dobija još 3—4 kg parafina sa tačkom topljenja od preko 100° C. Ekstrahovana kontaktna masa može na ovaj način biti često ponovo oživljavana i tako dugo vremena biti ponovo upotrebljavana. U mnogim slučajevima može biti korisno, da se u priključku na ekstrahovanje bez tretiranja kontaktne mase vodonikom isključi tretiranje kontaktne mase vodonikom, koje se ipak korisno sprovodi pri višoj temperaturi, no sama sinteza.

Po pronalasku se sad sinteza pod pritiskom tako vodi, da parcijalni pritisak ugljovodoničnih jedinjenja, koja se pri reakcionoj temperaturi daju kondenzovati (čija se dakle kritična temperatura nalazi iznad reakcione temperature), u gasu koji je prisutan u kontaktnoj peći ostaje tako nizak, da se znatno smanjuje delimično pretvaranje ovih proizvoda u tečno stanje pri radnoj temperaturi kontaktne peći.

Naravno da na količinu ugljovodoničnih jedinjenja, koja se za vreme sintezne reakcije pretvaraju u tečno stanje i koja usled toga, kao i usled sporednih reakcija, polimerizovanja i t. sl. štete kontaktnu masu u njenom dejstvu, utiču radni pritisak, radna temperatura i opadanje zapremine gasa, koji su uslovljeni reakcijom. Prema tome pošto se i pri promeni radnog pritiska dalje menja rastvorljivost gasova u kontaktu, koji je prožet tečnim materijama, sniženje po pronalasku parcijalnog pritiska ugljovodoničnih jedinjenja, koja se daju pri reakcionoj temperaturi pretvoriti u tečno stanje, nije konstantno za sve radne prilike. Ono takođe nije proporcionalno pritisku, koji se upotrebljava pri sintezi, jer se parcijalnim pritiskom utiče i reakcioni položaj.

Šta više je mnogobrojnim ogledima nadeno, da za sniženje parcijalnog pritiska postoji nelinearna zavisnost od radnog pritiska, koja se sa dobrom približnošću daje izraziti korenskim odnosom prema radnom pritisku. U ovom se smislu po pronalasku parcijalni pritisak ugljovodoničnih jedinjenja, koja se pri reakcionoj temperaturi daju pretvoriti u tečno stanje, u vrelom gasu koji izlazi iz kontaktne peći održava nižim no $0,2 \sqrt{p}$, korisno nižim no $0,08 \sqrt{p}$, pri čemu je p radni pritisak izražen u atm. nadpritisku.

Sredstva koja služe tome, da se izvede spuštanje na parcijalni pritisak po pronalasku reakcionih proizvoda, koji se pri reakcionoj temperaturi mogu pretvoriti u tečno stanje, mogu biti izabrana različito. Na pr. neželjeno se kondenzovanje reakcionih proizvoda u kontaktnoj masi daje smanjiti na ne više štetnu meru odgovarajućim povećanjem provodenja gasa ili ograničenjem pretvaranja u kontaktnoj peći. U ovom cilju može biti upotrebljen kružni tok radnog gasa kroz kontaktnu peć na taj način, što pri prolazu kroz peć proizvodnje ugljovodoničnih jedinjenja koja se mogu pretvoriti u tečno stanje ostaje ispod granice po pronalasku. Pri izlasku iz peći se ugljovodonična jedinjenja, koja se mogu pretvoriti u tečno stanje izdvajaju iz gasa i gas kružnog toka u mešavini sa svežim gasom ponovo ulazi u kontaktnu peć. Pri tome se mogu iz gasa u kružnom toku izdvajati reakcioni proizvodi uključivo gazol i reakciona voda. Ali se može zadovoljiti i izdvajanjem onih ugljovodoničnih jedinjenja, koja bi se prema iskustvu taložila pri reakcionoj temperaturi već u kontaktu. U kružnom toku gasa ostaje tada toliko materija, koje se ne mogu pretvoriti u tečno stanje, da se reakcijom u kontaktnoj peći po pronalasku još dozvoljeni parcijalni pritisak reakcionih proizvoda, koji se mogu pretvoriti u tečno stanje više ne postiže. Ali se dobijaju kod udara otporniji proizvodi, ako se preduzme po sebi skuplje potpuno izdvajanje svih reakcionih proizvoda, dakle pored uljane pare i benzinska para, vodonik i gazol, i jedino nepretvoreni inertni gasovima obogaćeni gas za sintezu se ponovo dovodi reakciji.

Dalje je nadeno, da mere, koje vode ka pronalasku smanjenja parcijalnog pritiska u reakcionom gasu, prouzrokuju dalekosežnu promenu same sintezne reakcije. Tako se na pr. kad parcijalni pritisak gore definisanih produkata sinteze pri izvođenju sinteze pri nadpritisku od 10 atm iznosi preko 0,7 ata, pretežno postižu ugljovodonični sa visokom tačkom ključanja, dok se pri smanjenju parcijalnog pritiska ispod 0,7 ata, naročito ispod 0,3 ata, postiže veoma pojačano smanjenje ugljovodoničnih sa visokom tačkom ključanja u korist ugljovodoničnih benzinske vrste sa niskom tačkom ključanja. Kao važno sporedno dejstvo nastaje znatno poboljšanje otpornosti kod udara ovih pri radu po pronalasku dobijajućih se ugljovodoničnih sa niskom tačkom ključanja. Ovo dejstvo ne ide linearno sa smanjenjem parcijalnog pritiska reakcionih produkata, već progresivno tako, da je pri veoma malim parcijalnim pritisci-

ma u graničnom slučaju moguće, da se postižu skoro isključivo benzinski i gazolni ugljovodonici uz potpuno suzbijanje reakcionih produkata sa visokom tačkom ključanja.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za povećanje proizvode-nja parafina kod pretvaranja gasova, koji sadrže ugljenoksid i vodonik, pomoću po sebi poznatih katalizatora u više molekularne ugljovodonike, prvenstveno parafinske i olefinske prirode, pri atmosferskim ili višim pritiscima i pri temperaturama, koje su niže no temperature, koje su potrebne za isključivo obrazovanje metana, naznačen time, što se obogaćenje parafinom održava na ili u kontaktnoj masi ispod 100% težine kontaktne mase slobodne od parafina, podesno ispod 50% i prvenstveno ispod 20%.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se u kontaktu obrazovane količine parafina stalno odvođe pomoću kapilarnih sila (difuzijom), na primer pomoću poroznih štapova, cevi i tome slično.

3) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se kontaktna masa kontinualno ili periodično ekstrahuje, na primer pomoću podesnih ugljovodonika, organskih rastvornih sredstava itd.

4) Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se katalizator tretira rastvornim sredstvima, koja sadrže kiseonika, kao što su acetoni, alkoholi, eteri, esteri ili tome slično ili sa rastvornim sredstvima, koja sadrže azota, kao što su anilin, tečni amonijak, ili tome slično, ili rastvornim sredstvima, koja sadrže kiseonik i azot u molekulu, kao što su nitrobenzol, trietanolamin ili tome slično ili sa mešavinama ovih rastvornih sredstava pri normalnoj ili višoj temperaturi, u datom slučaju uz upotrebu pritiska, pri čemu rastvorno sredstvo ili jedan deo ovoga dejstvuje u tečnom stanju na katalizatore.

5) Postupak po zahtevu 3 i 4, naznačen time, što se polivanje vrši u protivnom strujanju ili poprečnom strujanju prema pravcu strujanja reakcionog gasa.

6) Postupak po zahtevu 3 do 5, naznačen time, što se rastvornim sredstvima tretira samo deo kontaktne mase, koji se nalazi na strani ulaska gasa.

7) Postupak po zahtevu 3 do 6, naznačen time, što se kod više jedan za drugim uključenih kontakta naizmenično tretira rastvornim sredstvima samo jedan kontakt ili jedan deo kontakta, pri čemu se struja reakcionog gasa najpre vodi pre-

ko kontakta, koji se upravo izlaže tretiranju rastvornim sredstvima.

8) Postupak po zahtevu 3 do 7, naznačen time, što se kao rastvorno sredstvo upotrebljuju sami produkti koji se dobijaju pri sintezi ugljovodonika.

9) Postupak po zahtevu 3 do 8, naznačen time, što se reakciona temperatura povećava u zavisnosti od primenjene količine tečnosti za polivanje.

10) Postupak po zahtevu 3 do 9, naznačen time, što se rastvorno sredstvo vodi u kružnom toku, podesno uz uključenje kakvog čišćenja.

11) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se reakcioni gasovi vode kroz kontaktnu peć u pravcu odozdo prema gore a na gornjem kraju kontaktne peći izlazeći reakcioni gasovi se na taj način parcijalno hlade, što se obrazovani ugljovodonici sa višom tačkom ključanja vraćaju nazad u kontaktnu masu.

12) Postupak po zahtevu 1 do 11, naznačen time, što debljina kontaktnog sloja mereno od elementa za hlađenje do elementa za hlađenje agregata, koji odvođe toplotu iznosi više od 10 mm prvenstveno više od 20 mm.

13) Postupak po zahtevu 1 do 12, naznačen time, što kontaktna masa, računato u odnosu na gotovu kontaktnu masu, sadrži više od 40% hidrišući dejstvujućih metala.

14) Postupak po zahtevu 1 do 13, naznačen time, što se upotrebljuje kakav gas za sintezu, koji sadrži više no 1 deo ugljen oksida i 2 dela vodonika.

15) Postupak po zahtevu 1 do 14, naznačen time, što gas za sintezu sadrži više od 90% ugljen oksida i vodonika.

16) Postupak po zahtevu 1 do 15, naznačen periodičnom upotrebom vakuuma, u datom slučaju u prisustvu gasa vodonika ili vodene pare.

17) Postupak za spravljanje parafina katalitičkim pretvaranjem gasnih mešavina koje sadrže ugljen oksida i vodonika, po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se radi pri temperaturama od 170° C, podesno ispod 155° C pri pritiscima od preko 5 atm podesno 10—100 atm nadpritiska i preko toga i sa provodjenjima gasa, koja su pri pritisku p manja no 0,2p korisno ispod 0,1p normalnog litra na čas na jedan gram metala u kontaktnoj masi.

18) Postupak za katalitičko spravljanje ugljovodonika ili ugljovodoničnih jedinjenja naročito olefinskih ili parafinskih redova iz gasova, koji sadrže vodonika i ugljen okside po jednom od prethodnih zahteva, naznačen time, što se pri izvode-

nju sinteze pod povećanim pritiskom p od približno 2—100 atm i preko toga parcijalni pritisak ugljovodoničnih jedinjenja, koja se daju kondenzovati pri reakcionoj

temperaturi, održava u iz kontaktne materije izlazećem vrelom gasu ispod $0,2 \sqrt{p}$ podesno ispod $0,08 \sqrt{p}$ odgovarajućim razblažavanjem gasova.