

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 12 (5)



INDUSTRISKE SVOJINE

IZDAN 1 APRILA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 13966

Ing. Fischer Edvard, Praha Smichov i Dr. Donath Bruno, Praha, Č. S. R.

Sinteza ugljovodonika pomoću ultra-pritiska.

Prijava od 15 februara 1937.

Važi od 1 oktobra 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 15 februara 1936 (Č. S. R.).

Dosadanje metode sintetičnog proizvodjenja tečnih ugljovodonika i stoga i hidriranje ugljenika osnivale su se na iskorijevanju hemiskog rada topote, pritiska i docnije u prisustvu različitih odgovarajućih katalizatora, naime metala, naročito plamenitih metala.

Bez obzira srazmerno malu ekonomičnost kvantitativnog iskoriščavanja takvih postupaka s jedne strane je potrebno, da se izvede obimni mašinski uredaj, s druge strane i velika vrednost katalizatora ima izvesnu ulogu, koja se u toliko brže iscrpi, u koliko se nepotpuniye oslobođe izlazeći gasovi sumpornih jedinjenja.

Dalji nedostatak je u tome, da se radi ne može voditi neprekidno, pošto katalizatori u toku postupka primaju različite nečistoće, usled čega sve više gube svoje prvočitno dejstvo, dok se posle izvesnog vremena moraju izbaciti iz rada i obnoviti. Ove okolnosti treba uzeti u prvoj liniji kao razlog visoke cene sintetičnog benzina i t.d.

Ovaj pronalazak otklanja sve ove nedostatke time, što se za sintezu upotrebljavaju ultra-pritisci, koji se postižu kompresijom, dakle čisto mehaničkim radom, koji se može lako regulisati. Pod ultrapritisima treba razumeti one krajnje pritiske, čija visina prelazi 1500 atm., dakle pritisci, sa kojima sa u tehničkoj praksi normalno ne radi.

Princip sinteze sa ultra-pritiskom osniva se na fizičkoj pojavi, da volumen gasa kod pritiska na pr. od 5000 atm., odgovara krajnjem pritisku sinteze, od pri-

like 0.001 prvobitnog valumena pri atmosferskom pritisku. Pod ovim okolnostima vazduh ima na pr. veću gustinu nego voda, ali ostaje gasovit, pošto je njegova temperatura iznad kritične. Gasna smeša pod ovim okolnostima je hemski neobično aktivna i gasovi reagiraju međusobno vrlo intenzivno.

Sama reakcija osniva se s jedne strane na visokoj temperaturi, koja postaje vrlo velikom kompresijom gasova, s druge strane na srazmerno intenzivnom približavanju molekila, koje se postiže ogromnim pritiskom, usled čega se znatno povećava hemijska srodnost, tako da nisu potrebni naročiti katalizatori. Najpovoljnije temperature ovde su više nego kod drugih sintetičkih metoda i kreću se između 800°C do 1000°C, pri čem pod pritiskom od 4500 atm. svaki materijal deluje kao katalizator, čak i materijal otporan na vatri, sa kojim je obložena reakciona komora sa krajnjim pritiskom od 5000 atm.

Tok sinteze sa ultra-pritiskom predstavljen je šematički primera radi na priложенom nacrtu.

Sa a je obeležen proizvodač sa sudom za vodu normalne vrste, u kome na roštilju r gori sloj gorivnog materijala, koji se dovodi kroz otvor k. Na donjem kraju proizvodača a priključen je vod pp za paru, kroz koji se u generator dovodi vodena para pod pritiskom.

Nepotpunim sagorevanjem gorivog materijala (ugalj, koks, ugljeni prah, drvo, treset, slama, drveni ugalj, lišće i t.d.) postaje gasna smeša, u kojoj se u glavnom

nalazi ugljen oksid, pored drugih gasova, kao što su azot, vodonik, metan, ugljen dioksid i t.d. Ako se preko usijanog goriva vodi vodena para, ova se cepta pomoću usijanog goriva i kiseonika, pri čem se jedan deo toplote oduzima gorivu. Sud sa vodom ima prosečan sastav = 40 zapreminskih %CO, 45 zapr. %H<sub>2</sub>, 0.5 zapr. %CH<sub>4</sub>, 5 zapr. %CO<sub>2</sub>, 9.5 azpr. %N<sub>2</sub> u slučaju, da se kao gorivo upotrebi koks, antracit ili drveni ugalj. Pri upotrebi kamenog ili mrkog uglja sadrži gas još tragove do 0.2 zapr. % nesasićenih ugljovodonika iz reda olefina po opštoj formuli C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, na pr. etilen.

Za proizvodnje generatorskog gasa (voda ili mešani gas) mogu se korisno upotrebiti karburatorske komore horizontalnog ili vertikalnog izvođenja. Retorte se mogu postaviti za neprekidan prolaz goriva, tako da rad ostaje neprekidan. Ova okolnost omogućava s jedne strane ograničavanje gubitaka u toploti na minimum, s druge strane održavanje jednakog sastava sirove gasne smeše.

Retorta za gas ima dalje preim秉tvo, da se može dovesti od priliike 40% količine toplote, koja služi za rastavljanje vodene pare i za zamenu gubitaka spolja, tako da rad ostaje neprekidan, a da se ne menja sastav gasa za vreme provetrvanja, kao što je slučaj kod normalnih proizvoda.

Sirovi gas, odnosno generatorska gasna smeša, usisava se usisavačem i dovodi gasnom prečišćavaču b. Gasni prečišćavač je stojeći kotao iz gvozdenog lima, koji na izvesnoj visini iznad dna ima roštilj. Na roštilju leži visok sloj komadastog materijala sa velikom površinom, kao na pr. koks, Raschig-prstenovi ili tome sl., tako da gas, koji struji kroz ove slojeve ispušne, nema suviše visok pritisak. Gas ulazi u prečišćavač odozdo ispod roštilja i kroz gasni vod p neposredno iz gasnog proizvoda a i struji kroz sloj ispušne. Protiv gasne struje prska voda na niže preko sloja ispušne, koja se raspodeljuje rešetkom. Gas se hlađi u prečišćavaču i istovremeno oslobada grubih nečistoća, koje gasna struja uzima iz proizvoda. Ove nečistoće sastoje se mahom iz flesagorenog gorivog materijala, pepela, mineralne prašine itd. Iza prečišćavača b nalazi se još jedan fini prečišćavač d, d ne bi oštra strana tela mogla utići u kompresioni uredaj. Ova mala tela mogla bi vrlo lako oštetiti unutarnje glatke površine kompresora.

Prečišćeni gas spravlja se u svom sastavu u aparatu 1 za mešanje dodavanjem odgovarajućih gasova tako, da njegovi sastojci što je moguće tačnije odgovaraju željenom proizvodu-tečniom ugljovodoniku i usisava se kompresionim uredajem.

Ako je otpor celog dela za prečišćavanje suviše veliki, onda se između prečišćavača b i d, odnosno iza prečišćavača d ili iza aparata 1 za mešanje umeću još jedan ili više izjednačujućih kompresora, tako da prvi stupanj kompresionog uredaja usisava gasove bar pod atmosferskim pritiskom.

Kompresioni uredaj komprimuje prečišćeni gas, koji je u svom sastavu odgovarajuće pripremljen, odnosno izjednačujućim kompresorima regulisani početni pritisak stupnja do ultra-pritiska, krajnjeg pritiska od 5000 atm. Ovaj ceo kompresioni uredaj podeljen je iz tehničkih razloga u pet kompresionih stupnjeva, čiji su odnosi 1 : 8, 1 : 5, 1 : 5, 1 : 5, 1 : 5.

Krajnji pritisci pojedinih stupnjeva, pod pretpostavkom da prvi stupanj usisava pod atmosferskim pritiskom, jesu: 40 atm, 200 atm, 1000 atm i 5000 atm.

Podela celog kompresionog uredaja u više stupnjeva ima prednosti u štede u sili i omogućava da se postigne što je moguće veće povećanje pritiska kod malih cilindarskih šupljina kompresora poslednjeg stupnja.

I izbor materijala za izradu za kompresore upravlja se prema dotičnom stupnju, tako da se vrlo mnogo može uštedeti konstrukcijskog materijala za poslednje kompresione stupnjeve.

Način rada kompresionog uredaja vidi se iz šeme na nacrtu.

Prvi stupanj I, koji usisava gasove iz prečišćavača a i b i uredaja 1 za mešanje, komprimuje ove na 8 atm. i pritisaku ih u vod pod pritiskom. To je u stvari naročiti više cilindrični kompresor sa vrlo aktivnim omotačem za vodu, tako da se kompresioni postupak približava što je moguće tačnije izotermičkoj kompresiji. U prvom stupnju komprimovani gasovi hlađe se u jednom vodu, koji se sastoji iz jednog niza rebrastih cevi, koji ima odgovarajuću zapreminu i obrazuje prijemnik za drugi stupanj.

Kompresor drugog stupnja II raspoređen je sličan kao i onaj prvog stupnja i komprimuje na 40 atm. Komprimovani gas vodi se u vijugavu čeličnu cev, koja je raspoređena u ekonomozitatu e u kome se voda zagreva.

Gas ulazi sada u kompresor trećeg stupnja III, koji već mora imati drugojačije izvođenje, pošto krajnji pritisak dođe 200 atm, i slično je konstruisan, kao obični kompresori za hlađenje za visoke pritiske, na pr. mašina sa CO<sub>2</sub> ili kompresor za utečnjavanje gasa. Hlađenje cilindra mora se vrlo brižljivo rešiti, pošto bi visoka temperatura kompresije mogla vrlo nepovoljno delovati na podmazivanje ci-

lindra i čisto adiabatska kompresija značila bi znatne gubitke u sili. Na 200 atm. zbijeni gas ulazi u vod ekonomizatora f, koji je izведен kao hladnjak sa suprotnom strujom, da bi se dobro iskoristila toplota gasova. Odatle se gas usisava kompresorom četvrtog stupnja IV, koji se već mora sa svim naročito izvesti. Potrebno je upotrebiti nove konstrukcijske elemente, da bi se mogli dostići vrlo veliki pritisci od 1000 atm. Hladjenje cilindra vrši se kruženjem ulja pod pritiskom od 50 do 100 atm, koji ima prisani kontakt između površine cilindra i ulja za hladjenje i stoga osigurava najbolji prenos toplote. Ulju za hladjenje oduzima se toplota u aparatu sa suprotnom strujom pomoću vode, odnosno pomoću drugog podesnog sredstva za hladjenje.

Gas najzad preduizma peti stupanj V radi kompresije na ultra-pritisak od 5000 atm. Ovaj kompresor, koji ima da proizvede ove velike pritiske, koji su potrebni za reakciju, mora biti sasvim naročito konstruisan i u mnogome odstupa od normalnih konstrukcija kompresora. Hladjenje cilindra uljem ima nadpritisak bar od 100 atm i njegovo hladjenje biva na sličan način kao kod četvrtog stupnja. Toplota ulja upotrebljava se za proizvodnju vodene pare za gasni proizvodač.

Hladjenje cilindra pomoću ulja izabran je zato, pošto be voda kod visokih temperatura najvećim delom ostala u pari i srazmerno mala površina omotača ne bi mogla pružiti sigurnost za potpuno prenošenje toplote. Hladnjak sa uljem, koji služi kao parni kotao, može imati odgovarajuće veliku površinu zagrevanja, tako da ravnomerno može nastati prenos toplote od ulja na vodu.

Ali pošto ulje može primiti od priliike samo 40% toplote, koja se prenosi istom količinom vode, mora se računati sa ovom okolnošću pri izboru brzine proticanja u-

lja za hladjenje kao i pri utvrđivanju kružće količine.

Iz poslednjeg kompresionog stupnja dolazi sintetički proizvod u aparat za frakcionirano kondenzovanje h, gde se deli na pojedine frakcije, prema tačkama ključanja.

Dalje se po sebi razume, da se proizvodi iz sinteze sa ultra-pritiskom, u glavnom gasoviti i sa visokom tačkom ključanja rakačije, mogu dalje preradivati i poboljšati, na pr. kraščavanjem, polimerizacijom, i t.d., sa ili bez upotrebe odgovarajućih katalizatora i to na benzin, ulja za podmazivanje, parafin, vazelin i dr.

#### Patentni zahtevi:

1.) Sinteza ugljovodonika iz gasova, koji sadrže ugljenik, kao ugljenoksid, metan, etan i drugi gasovi bogati ugljenikom i vodonikom, u jedinjenju sa vodonikom, naznačen time, što se pri tome upotrebljuju ultra-pritisici, t.j. pritisci velike visine preko 1500 atm, koji su podeljeni u više, bar pet kompresionih stupnjeva, koji povećavaju pritisak od atmosferskog polaznog pritiska do ultra-pritiska od 5000 atm.

2.) Sinteza po zahtevu 1, naznačena time, što se proizvodnje vrši u uredaju, koji ima gasni proizvodač za početne sirove gasove, gasni prečišćavač i aparat za mešanje, višestupnjašti kompresioni uredaj sa pojedinim stupnjastim kompresorima za pojedinačne pritiske, koji povećavaju od 1 do 8 atm, od 8 do 40 atm, od 40 do 200 atm, od 200 do 1000 atm i od 1000 do 5000 atm.

3.) Sinteza po zahtevu 1 i 2, naznačena time, što se izlazeći gasovi dobijaju nepotpunim sagorevanjem čvrstih kao i tečnih gasova, kao ugalj, drvo, treset, otpaci koji sadrže ugljenik, ulja, katran, koks, drveni ugalj i t.d. u jednom gasnom proizvodaču ili u jednoj retorti za gas u neprekidnom radu.





