

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (4)

Izdan 1 maja 1935.

## PATENTNI SPIS BR. 11562

„L' Air Liquide“ Société Anonyme pour l' Etude et l' Exploitation  
des Procédés Georges Claude, Paris, Francuska.

Postupak za dobivanje kriptona i ksenona iz atmosferskog zraka.

Prijava od 8 februara 1934.

Važi od 1 jula 1934.

Traženo pravo prvenstva od 9 februara 1933 (Nemačka).

Kripton i ksenon, koji se nalaze u vrlo malim količinama u atmosferskom zraku, su — kako je poznato — najmanje hlapljivi od svih drugih sastojina zraka. Radi toga se oni sabiru u kisiku, kada se atmosferski zrak preradjuje likvefakcijom i rektifikacijom u cilju, da se u njemu sadržani kisik dobije u više ili manje čistom stanju. Dosad su ova oba plina dobivala jedino i samo iz ovoga kisika, koji sadrži kripton i ksenon. Ovako dobivene količine kriptona i ksenona su svakako malene i ne mogu dostajati za sve svrhe upotrebe, za koje se ovi plinovi radi svojih posebnih svojstava upotrebljavaju, na pr. za žarulje punjene plinom.

Kod postupka prema pronalasku oduzima se kripton i ksenon neposredno atmosferskom zraku, a de se ovaj ne podvrgava predhodnom dijeljenju. Ovaj se postupak sastoji u tome, da se najprije do blizu ledišta ohladjeni atmosferski zrak podvrgne neposredno rektifikaciji posredstvom jedne tekućine za ispiranje, koja se sastoji iz nekog tekućeg plina, koji je hlapljiviji od kriptona, ili je pak sastavljena iz smjese takvih tekućih plinova. Tekućina za ispiranje upotrebljava se svrsishodno u tolikoj količini, koja je dovoljna, da praktički sadrži ukupnu količinu kriptona i ksenona, ali je ipak malena obzirom na obradivani zrak. Nakon toga se zasili tekućina za ispiranje

još više sa kriptonom i ksenonom, pošto se ona skoro potpuno ispari.

Tekućina za ispiranje sastoji se najprikladnije iz zraka, iz kojega se prije izvukao kripton (radi jedostavnosti biće u slijedećim tekstu izostavljan ksenon); ali se ona takodjer može sastojati iz smjese dušika i kisika u bilo kojem omjeru. Obzirom na njezinu količinu može tekućina za ispiranje iznositi manje od desetog dijela obradivanog zraka. Ako tekućina za ispiranje ne sadrži kripton, to se zrak može isprati da bude potpuno bez kriptona.

Dovodjanje potrebne topline za isparivanje tekućine, koja sadrži kripton, izvodi se na poznati način posredstvom skoro ekvivalentne množine nekog hladnog plina, koji se pretvara u tekućinu srazmjerno, kako tekućina isparuje, a koji se tako odabere, da tekućina, koja iz njega nastane, može da služi kao tekućina za ispiranje za obradivani zrak. Spomenuti hladni plin može se sastojati iz jednog dijela zraka, koji je bio podvrgnut rektifikaciji.

Ako je poželjno, može se istovremeno sa kriptonom dobivati plin bogat kisikom, koji praktički može biti čisti kisik, predpostavivši, da tekućina za ispiranje ne sadrži znatan dio sastojina, koje su manje hlapljive od kisika, što će redovno biti slučaj. U tu svrhu dovoljno je, da se između stupa za ispiranje i isparivača

smjesti na zajedničkom putu tekućine i plina nekoliko destilacionih pladnjeva i da se plin oduzimlje na nekoj prikladnoj visini. Ako se neoduzeti plin pridoda obradljivom zraku, iza kako je rektificirao tekućinu, koju treba ispariti, tada se svakako gubi mala količina kriptona, koju povuče sa sobom oduzeti plin. Nije li naprosto stalo do istovremenog dobivanja kisika sa kriptonom, to će se svrsishodno pridodati sav ispareni plin zraku, koji treba obraditi.

Namjesto da se tekućina za ispiranje dobiva u kondenzatorskom isparivaču u postupku, koji je odijeljen od samog procesa rektifikacije, može se ona također dobivati u toku samog procesa rektifikacije. U tu svrhu dovoljno je, da se pušta da struji zrak pod potrebnim tlakom u snop cijevi za neprestanu likvefakciju sa protustrujanjem tekućine. Ovaj snop se hladi izvana isparivanjem — pod nižim tlakom — većeg dijela tekućine, koja potječe iz natražnog toka tekućine i kojoj se pridoda potrebna mala količina dodatne tekućine.

U obradljivom zraku sadržani kripton nalazi se u tekućini, koja potječe od neprekidne likvefakcije, i sadržan je većim dijelom u maloj količini tekućine okolo svežnja cijevi, koja se ponovno ne isparuje, te je dakle oduzeta aparatu za natražni tok tekućine. Isto se tako može zrak voditi u kolonu za rektifikaciju, na čijem se gornjem kraju nalazi kondenzatorski isparivač, koji se izvana opskrbljuje tekućinom, koja potječe od rektifikacije. Veći dio tekućine, kojoj je pridodana potrebna dodatna tekućina, isparuje se pod prikladnim tlakom koji naravno leži ispod tlaka obradljivog zraka u kondenzatorskom isparivaču, dok se neispareni dio, koji je bogat sa kriptonom oduzimlje. Međutim obe ove posljednje metode dobivanja tekućine za ispiranje imaju nedostatak da zahtijevaju posredno prenašanje hladnoće na ukupni obradivani zrak posredstvom velikih ploha, koje se ne mogu izostaviti kod ovakvog načina prenašanja hladnoće.

Postupak prema pronalasku zahtjeva samo male razlike tlakova barem za zrak, koji treba rektificirati, a koji do daljnega predstavlja pretežni dio obradivog plina. Može se na pr. stlačiti zrak na takav pritisak, koji je malo viši od atmosferskog, i nakon ohladjivanja može zrak da ekspandira uz stvaranje vanjske radnje, i to najbolje u jednoj turbini, koja bi djelimično ili potpuno dobavljala za provodjenje postupka potrebnu dodatnu tekućinu. Ova tekućina se može dobivati također na svaki poznati način. Ako se tekućina, koja sadrži kripton, ispari posredstvom

približno iste količine nekog hladnog plina, to taj plin može biti ekspandirani dio nekog plina, koji je bio podvrgnut poznatom kružnom procesu likvefakcije pod tlakom, dok dio, koji nije ekspandirao, daje dodatnu tekućinu. U tom se slučaju stlačuje hladni plin uz izmjenu topline između plina, koji treba stlačiti, i stlačenoga i nakon toga se dijeli u dva dijela. Jedan od ovih dvaju dijelova ekspandira uz davanje vanjske radnje sve do tlaka, koji dozvoljava njegovu likvefakciju u kupki tekućine, koja isparuje, a koja sadrži kripton, a u koju se taj dio uvodi; drugi dio prosledjuje svoj put u izmjeni topline sa hladnim plinom, koji treba stlačiti, kod čijeg dodira on se pretvara u tekućinu, te tim daje dodatnu tekućinu.

Nacrč prikazuje shematski kao primjer jedan oblik izvedbe postupka.

Zrak koji nije predhodno oslobođen od svog sadržaja ugljične kiseline, uvodi se kod temperature prostorije uz neki mali tlak, na primjer pod po prilici 1, 7 atm. aps., naizmjenice u oba regeneratore hladnoće  $A_1$  i  $A_2$ . Slika prikazuje put obradivog zraka kroz regenerator  $A_1$ . Kod izlaska iz tog regeneratora ima zrak temperaturu od kojih —  $185^\circ$ . On ekspandira skoro do atmosferskog tlaka uz predavanje vanjske radnje kod svog prolaza kroz turbinu B. Kod izlaska iz turbine ima zrak temperaturu od približno —  $190^\circ$ . Nato se uvodi zrak u donji dio stupa za rektifikaciju C, dok su tekući zrak bez kriptona u količini od približno jedne desetine obradivog zraka dovodi na gornji dio stupa. U donjem dijelu stupa skupljena tekućina ispari se skoro potpuno u isparivaču D, koji je smješten ispod stupa C, te se zagrijeva cijevnom spiralom I.

Da bi se isparivač D zagrijavao i istovremeno da bi se dobivala tekućina, koja služi za pranje zraka uz pridodavanje dodatne tekućine, postupa se na slijedeći način. U kompresoru E se stlači na po prilici 15 atm. približno jedna desetina zraka bez kriptona, koji izlazi iz stupa C i koji se pušta da struji po redu u izmjenjivač-likvefaktor G u protustruji prema jednom dijelu već zgusnutog istog zraka, a zatim u izmjenjivač F u protustruji prema ukupnom stlačenom zraku; dio stlačenog zraka, koji ne dolazi u izmjenjivač-likvefaktor G, ekspandira u ekspanzionom stroju H do tlaka od po prilici 2—3 atm. aps., koji dostaje za njegovu likvefakciju u zagrijevnoj spirali I isparivača D, u koji se on vodi. U spirali I stvoreni tekući zrak dovodi se uz dodatak tekućeg zraka, koji potječe iz likvefakcije dijela stlačenog zraka, koji je došao u izmjenjivač-likve-

faktor G, na gornji dio stupa za rektifikaciju C. Onaj dio zraka, koji je oslobođen od kriptona odlazi iz stupa C, a koji se više ne stlačuje, t j. nekih devet desetina ovog zraka, dolazi u regenerator A<sub>2</sub>, gdje predaje svoju hladnoću.

Namjesto da zrak prije svoje rektifikacije ekspandira, može se on također poslije ove dovesti do ekspanzije i to neposredno prije njegovog ulaska u regenerator A<sub>2</sub>.

Mala količina tekućine, koja ne ispari u isparivaču D, nanosi se na gornji dio pomoćnog stupa za rektifikaciju K; na donjem dijelu ovoga stupa ispari se veći dio nanešene tekućine i to posredstvom zagrijevne spirale L, koja se snabdjeva jednim dijelom stlačenog hladnog zraka, koji potječe iz izmjenjivača F. U spirali L stvorena tekućina sjedinjuje se s onom tekućinom, koja se stvara u spirali I. Plin, koji izlazi na gornjem dijelu stupa K i sadrži malo kriptona, sjedinjava se pomoću voda M sa plinom, koji se uzdižu gore iz isparivača D. Tekućina, koja se u malim količinama oduzima na donjem dijelu stupa K, bogata je sa kriptonom. Iz nje se može dobiti skoro čisti kripton na poznati način predhodnim čišćenjem fizikalnim ili kemijskim putem.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobivanje kriptona i ksenona iz atmosferskog zraka likvefakcijom i rektifikacijom, naznačen time, što se zrak pod malim pritiskom, predhodno ohladjeni do približno svog leđišta, podvrgava neposredno rektifikaciji pomoću tekućine za ispiranje, koja se sastoji iz tekućeg plina, koji lakše hlapi od kriptona, ili pak iz smjese takvih tekućih plinova, pri čem se najbolje uzima tekućina za ispiranje u tolikoj količini, kolika je praktično dovoljna za potpuno zadržavanje kriptona i ksenona, ali je u odnosu prema množini obradivanog zraka malena, i što

se skoro potpunim isparivanjem tekućine, koja potječe od rektifikacije, poveća njezin sadržaj na kriptonu i ksenonu.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se plin, koji potječe od isparivanja tekućine, koja sadrži kripton, sjedinjuje sa obradivanim zrakom.

3. Postupak po zahtjevu 1 i 2, naznačen time, što se isparivanje tekućine, koja sadrži kripton, te potječe od rektifikacije, obavlja posredstvom skoro ekvivalentne množine nekog hladnog plina, koji se pretvara u tekućini za vrijeme dok ona tekućina isparuje, i što ovako dobivena tekućina služi za rektifikaciju obradivanog zraka.

4. Postupak po zahtjevu 3, naznačen time, što hladni plin čini jedan dio obradivanog zraka, koji se stlačuje i pomoću izmjene topline se hladi sa istim zrakom, koji treba stlačiti.

5. Postupak po zahtjevu 3 i 4, naznačen time, što se hladni plin, koji je potreban za dobivanje tekućine za pranje zraka, a koji sadrži kripton i ksenon samo u malim količinama ili ih uopće ne sadrži, komprimira nakon zagrijavanja u likvefaktoru (G) i izmjenjivaču topline (F) u kompresoru (E), nakon čega se stlačeni plin poslije strujanja unatrag kroz izmjenjivač topline (F) dijeli u dva dijela, od kojih jedan dio djelomično ekspandira u nekom ekspanzionom stroju (H), a zatim likvefacira u kondenzatorskom isparivaču (I) imenom topline sa tekućinom, koja sadrži kripton te potječe od rektifikacije, dok preostali dio stlačenog plina struji dalje kroz likvefaktor (G) i u njemu se pretvara u tekućinu, koja se pridodaje tekućini, koja je nastala u kondenzatorskom isparivaču (I).

6. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se tekućina, koja sadrži kripton, te treba da ispari, rektificira pomoću para, koje potječu od isparivanja tekućine, i što se oduzima, plin koji se nalazi u toku rektificiranja, dok se neoduzeti plin pridodaje obradivanom zraku, iza kako je rektificirao tekućinu, koja treba da ispari.





