

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Februara 1930.

PATENTNI SPIS BR. 6749

Profesor Fischer Dr. Franz i Pichler Helmut, Mühlheim-Ruhr, Nemačka.

Postupak za dobijanje ugljovodonika, koji sadrže više ugljenika, zagrevanjem metana.

Prijava od 3. aprila 1929.

Važi od 1. avgusta 1929.

Traženo pravo prvenstva od 23. jula 1928. (Nemačka).

Dobijanje ugljo-vodonika, koji sadrže više ugljenika, zagrevanjem metana, kao takvog, već je poznato. Pri tome se uopšte postupalo tako, da je metan sprovedjen kroz cevi, koje su spolja zagrevane, i to eventualno pod višim pritiskom i primenom katalizatora, kao i primenjivanjem povišene brzine strujanja. Ali prema svim do sad poznatim metodama nije bilo moguće ekonomično spravljanje ugljo-vodonika, koji sadrže više ugljenika, naročito i cikličnih ugljovodonika, zagrevanjem metana. Mnogi su pretpostavljali da bi se metan, pri temperaturama iznad crvenog usijanja, u glavnom raspao u svoje sastojke ugljenik i vodonik.

Sad se je pak pokazalo da se to raspadanje metana u njegove elemente može još sprečiti čak i kod temperatura oko 1000° C i viših, i da se dobijaju naročito aromatični ugljovodonici pri tom rastavljanju metana, kad se samo vrlo mnogo skрати trajanje usijanja. Pri tome se moraju izbegavati takvi katalizatori kao železo, nikel, kobalt i slično, koji potpomažu odvajanje ugljenika, jer oni mogu obrazovati karbide. U glavnom se pokazala kao nepotrebna primena katalizatora uopšte. Šta više za postupak prema ovom pronalasku, važno je, da se doduše metan ili gasna mešavina, koja sadrži metana, usija tako jako, da metanov molekul počne da se raspada, ali da se pri tome raspadanju ne da toliko vremena, da se sva četiri vodonička atoma mognu odvojiti od ugljenika. U tom je smislu pronadjeno, da se ne sme duže od jednog sekunda usijavati na

temperature preko 1000° C, kad se hoće da dobiju znatne, praktično važne, količine nezasićenih i aromatičnih ugljovodonika. U koliko je kraće trajanje usijavanja, u toliko su uopšte bolji rezultati ovog postupka. Ako trajanje usijavanja ostane ispod jednog sekunda, onda se pri temperaturama od 1000° C i višim, ne odvaja skoro nikakav slobodan ugljenik. Pri temperaturama, koje leže znatno ispod 1000° C, takodje se slabo iskorišćavaju naročito aromatični ugljovodonici.

Radi primera može se kod izvodjenja postupka prema ovom pronalasku raditi na ovaj način:

Sprovodi se metan kroz uzane cevi od 3—5 mm. šupljine pri temperaturi od 1000 do 1100° C takvim brzinom, da trajanje usijavanja na tu visoku temperaturu iznosi samo $\frac{1}{2}$ do $\frac{1}{20}$ deo jednog sekunda. Onda izlaze iz izlaznih otvora tih cevi guste bele ili blede žuto-mrke magle, iz kojih se da lako izdvojiti benzol i aromatični ugljovodonici, sa višom tačkom vrenja. Tako se pri jednom prolasu gasa pretvara u te aromatične ugljovodonike 10 do 20% od težine metana. Pri tome se ne odvaja skoro nikakav slobodni ugljenik.

Kad se radi u većoj srazmeri, gde se kroz cev oko 16 mm šupljine, koja je usijana na 11000° C, sprovodi metan-gas sa brzinom od 60 do 70 litara na sat, dobija se pored lakog ulja, koje se sastoji u glavnom iz benzola i pored malih količina nezasićenih ugljovodonika, pa pored toluola, ksilole i naptalina, dobija se jedan mrco-črn, prilično ži-

dak katran, koji ne sadrži skoro nikakav slobodan ugljenik, a iz kog se pri destilaciji daju izolovati naftalini, jedno žuto-mrko, zeleno fluorescirano ulje, pa i čvrsti ciklični ugljovodonici, naročito antracen i fenatren.

Ako se kod ovog postupka temperatura povisi znatno preko 1200°C, onda nastaje jako odvajanje ugljenika, pa i kad se primeni vrlo velika brzina strujanja (do 70 litara na sat), ako se upotrebljava čist metan. Ali ako se metan jače razblaži inertnim gasovima, onda se može odgovarajući povisiti temperatura.

Uopšte se ne rastavlja sav sproveden metan, ali se pored malih količina nezasićenih gasnih ugljovodonika obrazuje i slobodan vodonik. Mešavina metana i vodonika, koja se obrazuje na ovaj način, može se još više puta podvrgnuti istom procesu pretvaranja.

Ipak postoji i ta mogućnost, da se slobodan vodonik, koji nastaje istovremeno sa obrazovanjem ugljovodonika sa većom sadržinom ugljenika, opet spoji sa ugljenikom, t. j. da se sasvim ili delimično opet pretvori u metan, tako, da se radi primera, izlaznim gasovima, koji su odvojeni od obrazovanih ugljovodonika sa većom sadržinom ugljenika, dodaje ugljeni oksid, ili ugljena kiselina, ili vodeni gas, pa da se vodonik upotrebi katalizom za hidriranje ugljenik oksida. Pri tome se može niklenim katalizatorom spravljati metan, pa da se ovaj opet, na napred opisan način, podvrgne termičnom rastavljanju metana i t. d. Zatim se može sa drugim katalizatorima, pod zato potrebnim uslovima, priključiti kataliza sinteze zemljanog ulja, čiji se krajuji gas, koji ima više metana opet podvrgava termičnom rastavljanju metana prema ovom pronalasku i t. d.

Pošto kod ovde opisanog termičnog rastavljanja metana nastaju nezasićeni i aromatični ugljovodonici, to se može reakcioni gas, koji sadrži vodonika, upotrebiti i za to,

da se radi primera hidriraju aromatišni ugljovodonici, čime pomenuti reakcioni gas izgubi izvesnu sadržinu vodonika, pa time dobije relativno više metana, tako, da je on podesniji za ponovno termično rastavljanje, Kao sirov materijal za postupak prema ovom pronalasku može se primeniti čist metan ili metan razblažen drugim gasovima ili parama, npr. gas od suve destilacije, ali je ipak zato najbolji čist metan.

Primena ovog novog postupka može se izvesti pri običnom ili pak pri smanjenom pritisku.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje ugljovodonika, koji sadrže više ugljenika, termičnim rastavljanjem metana, naznačen time, što se metan odn. gas, koji sadrže metana, usijava na temperaturu od 1000°C i na više temperature, za vreme trajanja najviše od jednog sekunda.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se slobodan vodonik, koji nastaje pri rastavljanju metana, opet sasvim ili delimično spaja sa ugljenikom, posle čega se tako ponovno dobijen metan, ponovno podvrgava termičnom rastavljanju.

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se reakcioni gas, koji sadrži vodonika meša se oksidima ugljenika ili sa gasovima, koji sadrže ugljenika, pa se upotrebljava za katalitičnu sintezu zemljanog ulja, posle čega se tako nastali krajni gas, koji sadrži više metana opet podvrgava termičnom rastavljanju metana.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se slobodan vodonik, koji nastaje pri rastavljanju metana, upotrebljava sasvim ili delimično za hidriranje nezasićenih ili aromatičnih ugljovodonika, koji su nastali pri termičnom rastavljanju metana.