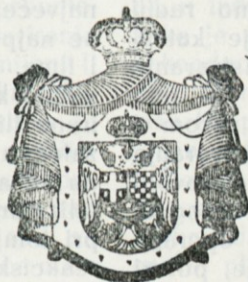


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (4)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Novembra 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8417

Dipl. ing. Grünstein Nathan, Frankfurt a./Main, Nemačka.

Postupak za zgotavljanje ugljika i vodika.

Prijava od 2. oktobra 1930.

Važi od 1. marta 1931.

Traženo pravo prvenstva od 3. oktobra 1929. (Nemačka).

Zgotavljanje ugljika i vodika iz ugljikovodika ili ugljikovodike sadržavajućih plinova, kao n. pr. methana i njegovih homologa, moguće je samo iznad temperature rastvaranja tih spojeva. Poznato je, da se n. pr. methan u prisuću katalizatora, kao nikla, kobalta, željeza i t. d., ispod svoje temperature rastvaranja raspada u ugljik i vodik; unatoč tomu ne bijaše moguće, da se iz methana itd. u prisuću katalizatora tehnički dobivaju ugljik i vodik. Vodi li se n. pr. methan kod 400—800° preko, sa niklovim katalizatorom natopljenih glinenih krhotina, to nastaje cijepanje methana u ugljik i vodik, nu ugljik prodire u pore gline, glina se raspadne, stvara se mješavina od fino razdijeljene gline i ugljena te nije moguće dobiti čisti ugljik. Slično je i kod drugih katalizatora i nosača katalizatora.

Sada se je pronašlo, da je moguće, taj tehnički tako važni postupak provesti ispod rastvaranja ugljikovodika, ako se upotrebe katalizatori ili mješavine katalizatora te kao nosač katalizatora fino razdijeljena čađa, drveni ugljen i t. d. Upotrebi li se na ime mješavina od fino razdijeljene čađe ili briketirane čađe i nikla, ili čađe i željeza itd, ili mješavina katalizatora sa tim nosačima, to nastaje intenzivno cijepanje methana itd. u fino razdijeljeni ugljik i vodik ispod temperature rastvaranja. Dobiva se jedinstveni produkt, koji se nakon odstranjenja katalizatora može uspješno upotrebiti za razne svrhe. Umjesto fino razdijeljenog ili brike-

iranog ugljika može se upotrebiti svrsishodno predobrađeni drveni ugljen i u obliku komada. Rastavljanje nastalog ugljika ne stvara pri tome nikakvu poteškoću.

Pronašlo se je nadalje, da je moguće kao nosače upotrebiti spojeve, koji se od ugljena mehanički lahko rastavljaju ili izlučuju. Upotrebi li se na pr. magnezij oksid kao nosač katalizatora, to se magnezij-oksidi dade u kiselini otopiti i rastvoriti od nastalog ugljena. Kod upotrebe čađe i t. d. kao nosač uputno je, da se nikel, željezo i t. d. kao formiat, acetat i t. d. ili kao svježe oboreni hidroksid obori na čađu odnosno s istom pomiješa, zatim rastvara i sa vodikom reducira u kovinu. Svrsishodno je postupak provesti tako, da ugljikovodici, kao methan i t. d., pasiraju katalizator i na svome putu moraju doći u tijesni doticaj sa katalizatorom, što se jošje pojačava svrsishodnim miješanjem, trašnjom i t. d. Pri tome nastaje intenzivno cijepanje ugljikovodika.

Budući da se reakciska smjesa neprestano razređuje sa novo nastajućim ugljikom, to je uputno postupati na taj način, da se periodički ili kontinuirano dodaje svježi katalizator u svrhu, da se može jednoliko raditi sa vrlo aktivnim katalizatorom. Upotrebe li se karbonili, kao željezni, nikaljni karbonil i t. d., to se odgovarajuće kovine ili kovinski spojevi mogu na nosačima, kao čađi, drvenom ugljenu i t. d., oboriti i rastvarati i zatim za vrijeme postupka konti-

nuirano ili periodički u obliku plina uvađati sa metanom i t. d. Za postupak je od velike važnosti, da se može povoljno raditi u širokim granicama koncentracije katalizatora. Valja nastojati, da se rastvaranje metana ili drugih ugljikovodika što potpunije provede. Ne pođe li to za rukom u jednom aparatu, to se produkt rastvaranja vodi kroz jedan drugi aparat ili se provodi kroz više aparata, u svrhu, da se omogući dobivanje čistog vodika jednom operacijom. Kod svrsishodne konstrukcije polazi za rukom, da se može izaći na kraj sa jednim aparatom.

Katalizator, kao nikel i t. d., može se ponovno dobiti i u postupak uvesti na taj način, da se u gotovom produktu sadržani nikel i t. d. obradom s ugljenim oksidom uz nisku temperaturu prevede u nikelkarbonil i t. d. Ovaj se zatim vodi na svježe nosače odnosno na dobiveni produkt, koji još sadržaje katalizator, te se rastvara uz višu temperaturu i uz otcjepanje ugljenog oksida. Ugljeni se oksid svrsishodno u kružnom toku pod tlakom prepumpa, tako, da je moguće odstraniti nikel, željezo i t. d. sa malenim količinama ugljenog oksida. Pri tom je od važnosti, da se fino razdijeljena kovina prije obradbe s ugljenim oksidom reducira sa vodikom.

Kako se je pronašlo, može se i upotrebom glinenih krhotina i t. d. kao nosača uz jako obogaćenje tog nosača na ugljiku dobiti produkt, koji se može upotrebiti za više svrha, jer predleži koli ugljik, toli i glina u vanredno fino razdijeljenom obliku.

Nadalje se je pronašlo, da se taj postupak daje još dalje poboljšati i izgraditi time, što se postupak provodi po principu katalizatorske koncentracije. Može se naime varivanjem omjera množine katalizatora spram množina ugljika postići naročite učinke, koji kod drugih postupaka nisu mogući. Moguće je naime početi sa čistim nerazređenim katalizatorom, ugljikovodik skroz sprovesti i na taj način polagano zgotoviti čađu, koja služi kao nosač katalizatora, dok se pravi postupak počinje tek nakon izvjesnog zasićenja katalizatora sa čađom. Tako se može primijeniti čisti, nerazređeni katalizator, na pr. fina razdijeljeno, reducirano, iz s amonijakom oborenog željeznog hidroksida dobiveno željezo i t. d., metan, metan sadržavajući plinovi i t. d. ili drugi ugljikovodici mogu se kroz taj prah sprovesti, na taj se način može katalizator sve to više obogatiti na ugljiku i tada se može dulje vremena raditi u izvjesnim granicama katalizatorske koncentracije. Pri tom se lahko eksperimentalno utvrđuje najpovoljnija katalizatorska koncentracija i onda je moguće kroz dulje vremena providiti po-

stupak uz osobito povoljne uvjete i u danom aparatu u jedinici vremena cijepati najveće moguće količine ugljikovodika. Ta se najpovoljnija perioda može produžiti još i time, da se kod postignuća osobito povoljne katalizatorske koncentracije kontinuirano ili periodički pridodaje svježi katalizator, n. pr. u obliku karbonila i t. d. Mogu se ali i čvrsti ili masivni aktivirani katalizatori smjestiti u reakciskom prostoru, pri tom katalizator kontinuirano prelazi u reakciski produkt te djeluje protivno smanjenju katalizatorske koncentracije, koja je uvjetovana novo pridolazećim ugljikom.

Zatim se je pronašlo, da je probitačno raditi sa jednim sustavom aparata i to tako, da se glavni postupak provede u aparatima, koji imaju najpovoljniju katalizatorsku koncentraciju, nu da se svježi plin vodi najprije kroz aparate sa već manje delujućim katalizatorom i tek onda u aparate sa povoljnom katalizatorskom koncentracijom.

Na taj se način u tim aparatima katalizator dalje razređuje, dok se ne dobije produkt sa što manje katalizatora, koji može ili u ugljiku da ostane ili da se na poznati način iz njega ukloni. Kod tog se dakle načina rada s jedne strane metan i t. d. ili drugi ugljikovodici sasvim prevedu u ugljik i vodik, a istodobno se aparati osobito dobro iskoriste i osim toga se dobiva konačni produkt sa što manje katalizatora.

Kod primjene ne sasvim čistih ugljikovodika, n. pr. takovih, koji sadrže sumpora, probitačno je, da se ugljikovodici u obliku plina ponajprije provode kroz jednu naročitu napravu u svrhu uklonjenja sumpora, n. pr. kroz jedan sa željeznim prahom opskrbljeni aparat uz izvjesnu temperaturu ili pako kroz drugu koju poznatu napravu. Može se takođe pomoću izvjesnih dodataka katalizatoru, kao n. pr. alkalija i t. d., onečišćenje učiniti neškodljivim. Mogu se nadalje upotrebiti mješavine katalizatora, eventualno uz dodatak aktivatora.

Pronašlo se je zatim, da se rentabilnost postupka daje jako povećati sa osobito štedljivim gospodarenjem toplinom. Kako se je utvrdilo, osobito je probitačno, da se dobro izolirani aparati oblože sa tvrdom glinom i t. d. u svrhu, da se sakupe što veće količine topline i da se ugrijani plinovi provode kroz sustav aparata po mogućnosti bez gubitka na toplini uz iskorišćenje topline otpadnih plinova i da se dobivena čađa periodički ili kontinuirano ukloni iz aparata, a da se aparat ne ohladi.

Postupak se najbolje proveda kod 400—700°, ali je pod izvjesnim okolnostima uputna i primjena viših temperatura, n. pr. po po prilici kod 850°, n. pr. kod metana.

U tom slučaju nastupa intenzivnija reakcija.

Pronašlo se je nadalje, da taj pronalazak osim toga daje mogućnost variranja finoće čađe. Već prema tomu, primijeni li se više ili manje fino razdijeljeni katalizator, različita je i finoća čađe. Uputno je stoga, da se upotrebi sasvim fino razdijeljeni nosač katalizatora i da se kod primjene na pr. fino razdijeljenog željeza kao katalizatora ovaj ispočetka pomiješa sa gotovom čađom, uslijed čega se jače utiče na reakciju. Pomiješa li se željezni hidroksid prije redukcije sa vodikom sa finom čađom, to taj vanredno na finoj čađi kao nosač fino razdijeljeni katalizator pomaže izlučenje osobito fine čađe.

Katalizator se na poznati način odstrani iz konačnog produkta, u koliko je poželjan od kovine slobodni ugljik, na pr. pomoću obrade s ugljenim oksidom svrsishodno pod tlakom u obliku kovnog karbonila, pomoću obrade sa kiselinama ili mehaničkim putem. Kod odstranjenja željeza kao karbonila preostaje kadkada još željezni karbid, koji se svrsishodno rastvara pomoću kiselina. Prisutnost malenih količina katalizatora, kao na pr. željeza u čađi, nije štetna za njegovu upotrebu na pr. za kaučuk.

Mogu se upotrebiti methan ili sa methanom zasićeni plinovi kao i razni drugi alifatični kao i aromatični ugljikovodici. Može se na pr. upotrebiti ethan, s ethilenom zasićeni methan ili ethan, pentan itd. kao i benzol, toluol itd. Umjesto pojedinih katalizatora mogu se također upotrebiti mješavine.

Od naročitog je značenja upotreba tekućih alifatičnih i aromatičnih ugljikovodika ili mješavina ugljikovodika, kao petroleja itd., koji djelomično stoje na raspoloženju u velikim količinama kao otpadni produkti. Cijepanje tih ugljika vrši se vanredno energično, zato se mogu sa malenim aparatima dobiti velike količine čađe i ugljika i istodobno jedan dragocjeni plin u glavnom vodik.

Valja posebno naglasiti, da se viši alifatični i aromatični ugljikovodici dadu mnogo laglje cijepati, nego li methan. Cijepanje methana stavlja vanredne zahtjeve koli obzirom na visinu temperatura, toli i na osjetljivost i aktivnost katalizatora. Nasuprot tomu moguće je, kako se ustanovilo, da se viši ugljikovodici, na pr. petrolej, koji su dapače sa sumporom jako onečišćeni, pomoću željeza ili drugih na ugljik oborenih katalizatora glatko cijepaju uz nižu temperaturu, nego li je ona methana, i da se pri tom dobiva vrlo dragocjena čađa.

Dobiveni ugljik imaće izvrsna svojstva. On se može kao čađa itd. upotrebiti na pr. u industriji kaučuka. Moguće je ali, kako je utvrđeno, da se ugljiku naročitom naknadnom obradom podaju izvjesna svojstva. Obradom s ugljičnom kiselinom uz višu temperaturu može se na pr. zgotoviti jedan aktivni ili razbojadišući ugljen.

Pod izvjesnim okolnostima je probitačno, da se kod cijepanja methana ili drugih ugljikovodika dobiveni plin upotrebi kao ogrevni plin za postupak.

1. primer:

100 dijelova čađe valja sa koncentriranom otopinom nikaljnog acetata, odgovarajući 20 dijelovima metaličkog nikela, pomiješati, osušiti, zatim rastvoriti u električno grijanoj željeznoj cijevi u struji dušika i zatim pri kojih 250—325° sa vodikom reducirati. Nakon svršene redukcije provede se skroz methan ili sa methanom zasićeni plin uz 600—850°, a najbolje uz 700—750°. Plin se može utisnuti ili skroz prosisati. Svrsishodno se valja pobrinuti za to, da methan intenzivno dođe u doticaj sa katalizatorom. To se postizava pomoću prikladno konstruiranih miješala ili trešnjom itd. Sa naročitom prednošću upotrebljavaju se okomiti aparati. Nastaje cijepanje methana u ugljiku i vodik, a u reakcijskoj cijevi se sabire fino razdijeljeni ugljik. Sadržaje li plin nakon izlaska iz aparata za rastvaranje još methana, valja ga prema principu protustruje voditi u jedan drugi aparat do potpunog rastvaranja methana. Na taj se način uz ugljik dobiva od methana prosti vodik. Svježiji plin prigrijava se uz iskorišćenje topline odilazećih plinova. Osim toga mogu se plinovi prije unilaženja u prostor za rastvaranje svrsishodnog ugrijati.

Opada li sposobnost reakcije uslijed razređivanja katalizatora pomoću stvorenog ugljika, to se može sa methanom uvesti nikaljni karbonil. Nikel se uključuje u fino razdijeljenom, katalitički djelujućem obliku. Nikaljni karbonil može se i kontinuirano u malenim množinama privađati methanu, isto tako mogu se privesti i čvrsti katalizatori.

Od vremena do vremena odstrani se iz reakcijskog prostora jedan dio sadržine. Odstranjenje nastalog ugljika može se ali izvršiti i kontinuirano na pr. sa samim odilazećim plinom.

U dobivenom ugljiku još preostali katalizator može se izlučenjem ili kao karbonil odstraniti opet u postupak uvesti.

Umjesto methana može se sa dobrim uspjehom upotrebiti ethan, pentan ili benzol itd.

2. primjer:

U istoj aparaturi, kao u 1. primjeru, upotrebi se čađa kao nosač katalizatora i njoj se pridoda toliko željeznog oksalata ili svježe oborenog željeznog oksida, da produkt nakon rastvaranja i redukcije sa vodikom sadržaje kojih 30 dijelova metaličkog željeza. Kod 600—850° provodi se skroz methan ili sa methanom zasićeni plin. Pri tome nastaje intenzivno cijepanje methana u vodik i fino razdijeljenom ugljiku. Kada reakcija popusti, uvede se novi katalizator na pr. u obliku željeznog karbonila. To se može provoditi periodički ili pako kontinuirano.

Umjesto željeznog oksalata ili željeznog hidroksida može se ispočetka upotrebiti željezni karbonil kao katalizator ili smjese od raznih katalizatora.

3. primjer:

Upotrebi se ista aparatura i isti katalizator kao kod 2. primjera. Kroz prokapni lijevak uvede se pentan. Pri tom nastupa kod kojih 600—700° glatko cijepanje u vodik i vrlo fino razdijeljenom ugljiku.

4. primjer:

Pokus se provede kao gore pri kojih 600—700°. Kao katalizator se upotrebi nikel, oboren na drveni ugljen ili čađu, a kroz prokapni lijevak uvede se benzol. Benzol se cijepa u fino razdijeljeni ugljik i u vodik, međutimno se pojavljuju znatne množine methana.

Umjesto benzola mogu se upotrebiti drugi aromatični ugljikovodici.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za zgotavljanje ugljika i vodika iz tekućih i plinovitih ugljikovodika na pr. methana i iz plinova, koji sadrže ugljike, naznačen time, što se ugljikovodike ispod njihove temperature rastvaranja pomoću katalizatora kao željeza, nikela, itd.

cijepa, koji su oboreni na nosačima, koji se kao na pr. ugljen ostavljaju bez štete u konačnom produktu ili se mogu odaliti mehanički ukloniti ili kao magnezij-oksidi itd. kemički izlučiti.

2. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1, naznačen time, što se kao nosač upotrebi čađa.

3. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1 i 2, naznačen time, što se kao katalizatori upotrebe kovine željezne grupe, koje su iz karbonila oborene na nosač katalizatora.

4. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1 do 3, naznačen time, što se ponajprije primijeni čisti katalizator, istoga se sa stvorenim ugljikom postepeno razrijedi i za vrijeme glavnog trajanja postupka uzdrži osobito povoljna katalizatorska koncentracija.

5. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 4, naznačen time, što se osobito povoljna katalizatorska koncentracija podržava time, da se uslijed novo pridolazećeg ugljika nastupajuće razređenje izjednači privađanjem svježeg katalizatora.

6. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1 do 5, naznačen time, što se katalizator u najfinijem razdijeljenju obara na osobito fino razdijeljene nosače u svrhu dobivanja osobito fino razdijeljene čađe.

7. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1 do 6, naznačen time, što se cijepanje ugljovodika provede u uzastopce smještenim aparatima ili u jednom sastavu aparata tako, da se sveži plin ponajprije provodi kroz aparate sa uslijed stvorene čađe jako razređenom katalizatorskom koncentracijom, a zatim kroz aparate sa visokom katalizatorskom koncentracijom.

8. Oblik izvedbe postupka po zahtjevu 1 do 7, naznačen time, što se dobiveni ugljik naknadnom obradom prevede u osobito voluminozni ili aktivni oblik.