

3 lutego 1930 r.

C 10g 5/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 11114.

Kl. 12 o 1.

Curt Epner
(Heidelberg, Niemcy).

Sposób otrzymywania płynnych związków z gazów.

Zgłoszono 14 maja 1928 r.

Udzielono 12 października 1929 r.

Pierwszeństwo: 16 lipca 1927 r. dla zastrz. 8; 18 sierpnia 1927 r. dla zastrz. 4, 5;
23 sierpnia 1927 r. dla zastrz. 11 (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania płynów, które zwłaszcza wchodzi w rachubę jako materiały napędowe, z gazów ziemnych, gazów z pieców koksowych, gazów z tlenu lub rozszczepiania lub innych, zawierające obok wodoru zwłaszcza metan i homologii, oraz etylen i homologii, oraz inne gazy lub węglowodory lotne. Już Berthold rozłożył cząsteczki takich gazów zapomocą prądu elektrycznego drogą syntetyczną na płyny. Reakcję tę badano później dalej bez opracowania metody dla przeróbki wielkich ilości przemysłowych (porównaj Berichte d. D. chem. Ges. tom 7, str. 357, tom 30, str. 138; tom 40, str. 4399). Przyczyną tego niepowodzenia przy dotych-

czasowych badaniach było to, że dotychczas traktowano gazy wprawdzie wyładowaniami o wysokim napięciu, lecz zawsze o małej częstotliwości. Częstotliwość w dotychczasowych pracach przekracza pewno ponad 300 okresów na sekundę. W takich warunkach działanie wyładowań wpływowych następuje tak powoli, że chcąc metan przeprowadzić w płyn, trzeba traktować gaz w stanie spoczynku. Ponieważ poza tem wydajność w takich warunkach jest bardzo mała, techniczne zużytkowanie powyższych badań było niemożliwe. Celem zastosowania strumienia gazu traktowano gazy wyładowaniami iskrowymi, zużytkowując zupełnie inną reakcję. Wynik takiego sposobu traktowa-

nia polega głównie na tem, że pod wpływem wysokiej temperatury iskry tworzy się pierwotnie acetylen, który się potem w znany sposób dalej na płyn kondensuje (porównaj francuskie patenty Nr 593 626 i 574 173). Wspomniane francuskie patenty twierdzą wprawdzie, że wyładowania upływowe współdziałają także w tworzeniu płynnych węglowodorów, jest to jednak zupełnie nieuzasadnione i zupełnie nieprawdopodobne; temperatura łuku świetlnego względnie iskry jest tak wysoka, że wyższe węglowodory, które mogłyby być wytworzone, ewentualnie musiałyby się natychmiast rozszczepić. W każdym razie wszystkie te warunki jeszcze nie zostały dostatecznie poznane i zużytkowane, tak aby dostarczyć wynik dający się przemysłowo zastosować, zwłaszcza więc znaczna ilość płynu w stosunku do zużytego gazu. Ciągłość ruchu osiąga się wtenczas, gdy na płynące gazy można oddziaływać w komorze albo przewodzie.

Zauważono obecnie, że podwyższenie częstotliwości zmiennych prądów, które w już znany sposób przechodzą przez dielektryk, tworzący równocześnie przewod dla płynącego gazu, jest głównym warunkiem sukcesu. Prądy zmienne o częstotliwości 8 000 okresów na sekundę i powyżej okazały się zupełnie użytecznymi. Drugim warunkiem jest to, że temperatura nie może osiągnąć takiej wysokości, która jest nieunikniona przy wyładowaniu iskiei, ponieważ przez to przeszkadza się tworzeniu syntetycznych przetworów lub się je niszczy; z drugiej strony podtrzymanie pewnej temperatury do otrzymania tych przetworów jest pożyteczne.

W niższej temperaturze płyny skraplają się na ściankach w stanie, który przeszkadza funkcji ścian dla utworzenia pola elektrycznego i poza tem także utrudnia jej usuwanie. Dłuższe, a przez charakter powstających przetworów ograniczone

działanie wyładowań upływowych można wprawdzie przeprowadzić w tym celu, by zagaścić pierwotnie powstające przetwory i nadać im specjalny charakter olejów smarowych. O ile jednak chce się uniknąć tworzenia się tych smarów, to można podnieść temperaturę aż do odparowania płynu bez rozkładu, a z powstających gazów można go otrzymać zpowrotem przez kondensację. Jeszcze w temperaturze 350° większa część płynu odparowuje bez znacznego rozkładu. Często atoli wystarcza rozrzedzenie olejów przez nieznaczne podgrzanie np. do 70 — 150°, by umożliwić łatwy odpływ z elektryzatora.

W pewnych przypadkach do reakcji mogą być zastosowane katalizatory, o których jeszcze później mowa będzie. Jako takie wchodzi w rachubę węgliki, tlenki metali, sole metali i inne znane jako kondensująco-działające substancje.

Sposób skraplania gazów można przeprowadzać w urządzeniach podobnych do rur ozonowych Siemens'a. O ile okłada się te rury ozonowe wewnątrz i zewnątrz cienko walcowanym metalem jako elektrodami, to wyładowania nie są regularne. Regularne wyładowanie osiąga się, jeżeli zamiast metalem otacza się rury wodą, w którą zanurzają się elektrody. Ilość zastosowanej wody ustala zakres temperatury, w którym działa wyładowywanie. Punkt wrzenia wody przeszkadza przy tej dobrze działającej aparaturze pracy w temperaturach ponad 100°C. Skala temperatury, w której ma działać wyładowanie, może być znacznie rozszerzona, o ile zamiast wody używa się wyżej wrzące płyny lub płynne albo nisko topiące się metale lub stopy.

Równocześnie zużytkowanie takich płynnych substancyj pozwala na odprowadzenie ciepła przez cyrkulację, a tem samem na utrzymanie na równym poziomie pewnej temperatury reakcji w przestrzeni wyładowań.

Sposób może być przeprowadzony w niższym i wyższym ciśnieniu od atmosferycznego, przyczem np. niższe ciśnienie wytwarza się przez zmniejszenie ciśnienia parcjalego przez rozrzedzenie gazów niewchodzących w reakcję. Przy pracach w wyższym ciśnieniu stawia się płyny elektrodowe także pod ciśnieniem, przez co wytwarza się wyrównanie ciśnień ścianek.

Ponieważ zwykłe szkło traci swe właściwości dielektryczne przy wyższej temperaturze, trzeba je zastąpić kwarcem lub innymi dielektrykami odpornymi na temperaturę.

Oczyszczony z przeróbki gazu koksowego pochodzący metan o zawartości metanu mniej więcej 85% przeprowadza się ponad gorącym alkalizowanym tlenkiem cynku, który wystawiony był na działanie prądu zmiennego o napięciu 80 000 Volt i częstotliwości 12 000 okresów na sekundę. W odbieralniku wydzielili się wnet krople płynu, a przekładany węgiel aktywny szybko przybrał na ciężarze. W jednym przebiegu przemieniło się ponad 60% zużytego metanu.

Proces kondensacji jest egzotermiczny, tak że także przy opisanem zimnem wyładowaniu może się okazać koniecznem chłodzenie celem utrzymania odpowiedniej temperatury.

Ochłodzenie lub skroplenie także np. przez węgiel aktywny i Silica-żel lub przez przepłókiwanie olejami wywołuje wydzielanie przetworu. Charakter przetworu może być spowodowany przy gazach, zawierających węglowodory także przez to, że dodaje się inne związki zdolne do reakcji, jak CO, CO₂, parę wodną, alkohol, fenole, ciężkie węglowodory, azot i t. p.

Odolejone gazy można ponownie podać procesowi celem podwyższenia wydajności; dla zmniejszenia objętości aparatury pracuje się celowo pod ciśnieniem. Przetwory reakcji przerabia się przez

frakcjonowaną destylację, a w razie potrzeby czyści.

O ile przy wymianie tworzą się ciała zawierające tlen, jak CO₂, CO, para wodna i t. d., można je wodorem pod ciśnieniem zredukować w obecności odpowiednich katalizatorów na węglowodory. Także te węglowodory, powstające z wykluczeniem tlenu mogą być, jako częściowo nienasycone, poddane uwodornieniu. Celowo przeprowadza się uwodornienie równocześnie z tworzeniem się przetworów w sposób ciągły.

W analogiczny sposób jak metan można przeprowadzić także etan i etylen oraz wszystkie gazowe i znajdujące się w stanie pary węglowodory na płynne węglowodory zapomocą pola elektrycznego o wysokiem napięciu i wielkiej częstotliwości.

Przy działaniu na etylen np. okazało się, że sposób nie tylko o wiele łatwiej przebiega niż przy metanie także przy częstotliwości znacznie poniżej wielkiej częstotliwości podanej przy metanie, lecz że przetwór wykazuje także dogodne właściwości ze względu na dalszą przeróbkę na substancje napędne do motorów oraz smar nieżywicujący. Przetwór ten można bowiem łatwo przez frakcjonowaną destylację bez powtórnego czyszczenia rozdzielić na dobry środek pędny do motorów oraz nieżywicujący się smar.

Zależnie od temperatur reakcji i czasu trwania wyładowań otrzymuje się mniej lub więcej ciężkopłynne oleje, które można podług znanych sposobów dalej rafinować i pozbawić zapachu. Ulatniający się gaz zawierał przy użyciu gazów olefinowych prócz wodoru także metan i etan, których powstawanie nastąpiło z powodu reakcji ubocznej. Takie reakcje powodujące straty dla wytkniętej sobie wytwórczości oleju można ominąć względnie zmniejszyć przez użycie odpowiednich katalizatorów, podanych przy metanie,

ponieważ przez te katalizatory szybkość polimeryzacji resztek olefinów zostaje tak podwyższona, że zostają odciągnięte reakcjom ubocznym. Nienasycone związki można przez uwodornianie przeprowadzić w nasycone przez to, że oleje traktuje się podgrzewając z katalizatorami jednocześnie pozostałym gazem, składającym się głównie z wodoru.

Jak już wykazano, temperatura reakcji, częstotliwość i wysokie napięcie wyładowań wpływają na skład przetworu, które dają możliwość podwyższyć przez odpowiednią zmianę tych wielkości ilość łatwo albo wyżej wrzającego oleju.

Okazało się dalej, że wybitny wpływ na skład wytworzonego przetworu ma także czas działania tych wyładowań.

Np. wystawiając metan lub zawierające metan gazy na dłuższe działanie elektrycznego pola prądu zmiennego, któremu nadaje się celowo większą częstotliwość i wyższe napięcie, otrzymuje się oleje o wysokiej wiskozie. Oleje są częściowo nienasycone i mogą być przemienione przez następujące uwodornianie na przetwory nasycone znanym sposobem.

Oleje te, otrzymane z metanu, wykazują właściwości dobrych smarów. Przy tej reakcji unika się powstawania przetworów żywicowatych, o ile wychodzi się z gazu wolnego od tlenu.

Podobne oleje otrzymuje się, gdy tym samym sposobem elektryczne wyładowania działają na inne gazowe węglowodory jak gazy otrzymywane przy traktowaniu lub etan i etylen otrzymane z gazów z pieców koksowych.

Ponieważ wrażliwe olefiny reagują silniej na o wiele niższe częstotliwości niż trwałe parafiny, to można traktować gaz, zawierający obydwa składniki w ten sposób, że najpierw poddaje się gaz działaniu pola elektrycznego o częstotliwości np. 500 okresów na sekundę, przyczem wydzielają się olefiny, poczem uchodzący

gaz, zawierający parafiny, wystawia się na działanie wyładowań, o częstotliwości wysokiego napięcia 10 000 okresów na sekundę, zatem przepuszczając gaz kolejno przez dwie przestrzenie o wysokim napięciu i różnej częstotliwości.

Po traktowaniu gazów, np. gazu z pieca koksowego, jak powyżej i po oddzieleniu wytworzonych płynnych przetworów, pozostały gaz zawiera obok niewielkich zanieczyszczeń tylko jeszcze azot a głównie wodor, zatem mieszanke, która po doprowadzeniu odpowiedniej ilości azotu może być wprost użyta do syntezy amonjaku podług znanego sposobu.

Zależnie od warunków pracy można osiągnąć gazy ostateczne o większej lub mniejszej zawartości wodoru. Otrzymano np. przy zastosowaniu wyładowań wpływowych o napięciu 8 — 15 000 Volt i częstotliwości 10 000 okresów na sekundę, stosując gaz z pieców koksowych, który zawierał tylko 46,5% H_2 i 6,1% N_2 gaz o wartości 91,7% H_2 i 8,3% azotu. Lecz można także użyć niższe i wyższe częstotliwości i napięcie, których wybór zależy naturalnie także od pożądaných ostatecznie przetworów kondensacji, w które przechodzą wszystkie części składowe zawierające C i O oraz niewielką część azotu gazu koksowego. Reszta gazu, składająca się tylko z azotu i wodoru, może być zużyta jako domieszka do jednego z dwóch składników do syntezy amonjaku podług jednego z znanych sposobów o wysokim ciśnieniu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania płynnych materiałów napędowych z metanu, etanu, etylenu, gazowych olefinów, gazów otrzymywanych przy krakowaniu i z pieców koksowych oraz podobnych gazów oraz gazów ziemnych w polach prądu zmiennego, znamienny tem, że gaz przeprowadza

się przez pola prądu zmiennego o wysokim napięciu i częstotliwości powyżej 500, najwłaściwiej w wysokości mniej więcej 10 000 okresów tak przy zwykłej temperaturze jak i w podwyższonej, które celowo, o ile potrzeba, mogą być utrzymane właśnie ponad punktem wrzenia wytworzonego przetworu, przyczem w obecności katalizatorów, sprzyjających kondensacji lub bez nich powstają przetwory lekko płynne.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że używa się częstotliwości ponad 10 000 okresów, zależnie od stosowanego gazu i wymaganego ostatecznego produktu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że końcowy płynny przetwó-
rozkłada się przez frakcjonowanie.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-
mienny tem, że końcowe oleje uwodornia
się znaną metodą kataliczną.

5. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, zna-
mienny tem, że uwodornianie i polimery-
zacja olejów odbywa się jednocześnie.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-
mienny tem, że niepożądane reakcje ubo-
czne prowadzące przy gazach, zawierają-
cych olefiny, do tworzenia się metanu i
etanu, usuwa się odpowiednimi kataliza-
torami.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-

mienny tem, że ma charakter powstające-
go oleju celowo wpływa się przez zmianę
wysokiego napięcia i wysokiej częstotliwo-
ści.

8. Sposób według zastrz. 2, znamien-
ny tem, że gazy wystawia się na dłuższe
działanie pola elektrycznego i otrzymuje
oleje o wysokiej lepkości.

9. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-
mienny tem, że kształtuje się warunki
elektryczne wysokiego napięcia i wysokiej
częstotliwości tak, że po wydzieleniu płyn-
nych substancyj powstaje gaz składający
się tylko z wodoru i azotu, nadający się do
syntezy amoniaku.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, zna-
mienny tem, że stosuje się ciśnienie niższe
lub wyższe od atmosferycznego.

11. Sposób otrzymywania płynnych
materiałów napędowych, znamien-ny tem,
że otacza się rury elektryzatorowe celem
regulacji temperatury reakcji i równo-
miernego wyładowywania wodą, wyżej
wrzącymi płynami lub płynnymi albo ni-
sko topiącymi się metalami lub stopami, w
które zanurzają się elektrody.

Curt Epner.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.