



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00297**

(22) Data de depozit: **02.05.2007**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2012 BOPI nr. 8/2012

(71) Solicitant:
• **TEODORESCU MIHAI**,
BD. TIMIȘOARA 35B, BL. 229BIS, ET. 2,
AP. 30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **TEODORESCU MIHAI**,
BD. TIMIȘOARA NR. 35B, BL. 229BIS, ET. 2,
AP. 30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU ECONOMIC DE SINTEZĂ A GAZULUI METAN ȘI
A ALTOR HIDROCARBURI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrocarburi. Procedeu conform invenției constă din hidrogenarea, în prezență de hidrogen sulfurat la o temperatură de 370°C și la o presiune de 260 atm, a unor surse carbonice, solide, de tip lignit și cărbune brun, și gazoase, de tip bioxid de carbon, în amestec cu

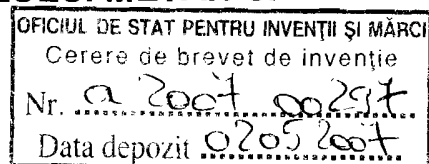
catalizatori, sulfură de wolfram asociată cu hidroxiizi de fier, din care rezultă hidrocarburi C₁-C₆, apă și sulf lichid, care în continuare sunt separate direct sau prin distilare fracționată.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).



PROCEDEU ECONOMIC DE SINTEZA A GAZULUI METAN SI A ALTOR HIDROCARBURI



Inventia se refera la un procedeu economic de obtinere a gazului metan si a altor hidrocarburi din resurse abundente in natura si printr-un procedeu simplu si usor de realizat.

Pentru obtinerea lor sunt cunoscute diverse procedee, prin care :

- **Din distilarea titelului si a gazelor de sonda (in vid sau la presiune atmosferica)**, care se refera la separarea hidrocarburilor existente in natura, in straturile subterane ale Terei.
- **Prin hidrogenarea carbunelui** – procedeu ce este folosit si la descompunerea compusilor organici alifatici si ciclici sau aromatici cat si la compusii cu sulf cu rezultare de parafine si hidrogen sulfurat (H_2S). Procedeu apeleaza la presiuni de 200 – 300 atm pentru hidrogenarea carbunelui bogat in gudron si de 500-700 atm pentru reziduurile de cracare. Procedeeul efectuandu-se in doua stadii. :

- o **STADIUL I** – De transformare a carbunelui in ulei mediu cu reactii **in faza lichida** si operandu-se la temperaturi de 400-500 °C
- o **STADIUL II** – Faza gazoasa(vapori). Pentru destructurarea uleiului mediu in benzine si gaze, ridicand temperatura la cca. 500 °C. In process apelandu-se la catalizatori in suspensie – pentru faza lichida si in strat fix (granule, pastile) pentru faza gazoasa (vapori). Folosindu-se ca substante catalizatoare : Sulfuri de molibden (MoS_2) sau sulfuri de wolfram (WS_2), in asociatie cu hidroxid de fier sau aluminiu, in functie de scopurile urmarite (ruperea catenelor, isomerizare, cifra octanica, stabilitatea chimica a benzinei etc.). In final :

IN PRIMUL STADIU – obtinandu-se (85-96 %) un amestec de ulei, gaze, apa si catalizatori sub forma de pasta. Separandu-se gazele si apoi uleiul ramane partea solida (cocs, smoala, catalizator). Uleiul separat este distilat fractionat si **uleiul usor** (punct final 350 °C) este trecut in (Stadiul II) faza gazoasa iar

uleiul greu, este amestecat cu carbunele proaspat si trimis spre reciclare (Stadiul I). Ca sursa de hidrogen necesar (4 -10%din materia prima) se apeleaza **gazul de generator** ($\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2+4\text{H}_2$) Obtinandu-se (H_2) prin separarea oxizilor de carbon de hidrogen. Ambele rezultate pe aceste cai.

- **Folosind gazul de generator (procedeul Fischer-Topsch),(CO+H₂)**

Se deosebeste prin procedeul mai inainte relatat prin faptul ca :

- o Foloseste temperaturi mai scazute (180-515 °C) si presiuni relativ mai reduse (5-20 atm).
- o Foloseste ca materie prima gazul de generator (40 % CO, 50 % H₂ si 4 % aer + CH₄), desulfurat in prealabil pentru a nu uza catalizatorul –trecand gazul spre desulfurare printr-un strat de **oxid de fier si hidroxid de sodiu** Precedeul foloseste drept catalizatori, pulbere de Cobalt in amestec cu Toriu precipitat pe Kiselgur. Pentru reactiile speciale de marire a moleculelor prin care se produc cerezine superioare cu greutate moleculare de pana la 1600 – se folosesc drept catalizatori (Co+Th+Mg sau Co+Th+Ru)

Prin aplicarea procedeului **Fischer-Topsch** se pot obtine :

- Hidrocarburi saturate (benzine,parafine solide)
- Metan + omologi
- **Hidrocarburi isoparafine** (benzine predominant C₄-C₅ cu 90 % isoparafine, alcooli, olefine)
- **Hidrocarburi aromatice** (benzine predominant 50 % aromate, alcooli, olefine, aromate)

Aceste procedee binecunoscute si prezentate au o serie de dezavantaje :

- **In procedeul de hidrogenare al carbonului** spre a se obtine ca sursa de materie prima (H_2) se folosesc **combustibili** (carbune energetic) in obtinerea gazului de generator sau a hidrogenului, prin descompunerea metanului.
- **In procesul de sinteza din procedeul Fischer-Topsch** de asemenea foloseste **combustibil** , in obtinerea gazului de generator ale carui produse ($\text{CO} + \text{H}_2$) sunt folosite ca materie prima.

- **In ambele procedee** - se folosesc **combustibili** din resursele epuizabile in vederea obtinerii caldurii si a temperaturii (180-515°C) necesare efectuării proceselor.
- **In procedeul de hidrogenare a carbunelui** se opteaza cu precadere la huile si in mai mica masura la carbunele inferior (lignit, carbune brun).
- **In cadrul proceselor cunoscute** nu se are in vedere recuperarea efectiva a resurselor calorice declansate in timpul proceselor.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia propusa consta in :

- Folosirea ca sursa de hidrogenare a unei substante relativ ieftine si abundente existente deja in oceanul planetar.
- Folosirea ca sursa carbonica (materie prima) a resurselor, deasemeni **relativ ieftine si inca abundente**, (resurse vegetale, carbune inferior-lignit, carbune brun si CO₂).
- Folosirea ca sursa calorica necesara proceselor si la nivelul temperaturilor solicitate, a imenselor resurse marine apeland la pompele de caldura.

Procedeul, conform inventiei, inlatura dezavantajele mai sus mentionate prin aceea ca :

- **Se foloseste ca sursa de hidrogenare hidrogenul sulfurat (H₂S)**, relativ abundant in zonele abisale si hadesice ale oceanului planetare si cu precadere, ale Marii Negre – existent si comprimat la 260 atm printr-un proces, initial politropic pana la presiunea de 18-25 atm, cu ajutorul caruia i se ridica temperatura pana la 633 – 673 °K (~ 370 – 400 °C) continuandu-se apoi intr-un timp de lucru izoterm intr-un schimbator de caldura (SC2) pana se ajunge la o presiune de 260 atm necesara reactiilor chimice.
- **Se foloseste ca sursa carbonica gazoasa si ca agent de mentinere a reactiilor chimice exoterme – dioxidul de carbon (CO₂)** din aerul preluat din mediu, comprimat izoterm, la temperatura mediului (~ 15 °C) pana se ajunge la 80 atm. , adica peste **presiunea critica** (P_c=72.9 atm) si sub **temperatura critica** (T_c=31°C=304°K) spre a fi separat din aerul comprimat, prin lichefiere sub valorile critice ale parametrilor (P_c,T_c). Spre a se mentine aceasta temperatura in perioada de lucru izoterm, se necesita o sursa rece de preluare a caldurii necesara de evacuat - **suficienta si rapida**. Dioxidul de carbon, separat, in cadrul coloanelor de distilare fractionata (F.R.1), de aer- prin lichefiere, este comprimat in continuare in

compresorul C2 pana la 260 atm ridicandu-i-se temperatura pana la 130.54 °C~403,80°K si incalzit apoi prin preluarea caldurii de la H₂S deasemeni comprimat in compresorul C1, ambele substante fiind introduse in schimbatorul de caldura SC2 de unde vor iesi cu o temperatura de 370 °C si o presiune de 260 atm.

- **Foloseste ca sursa carbonica** substantele organice existente ca resturi vegetale sau carbune inferiori :
 - o **Lignit** = C_{50/60}H_{4/5}O_{25/30}
 - o **Carbune Brun** = C_{65/70}H_{5.5/6}O_{20/25} fainate prin macinare.

In calculul proceselor vom lua ca exemplificare resturile vegetale ce contin diverse substante organice (Celuloze, Hemiceluloze, Taninuri, Flavone, Lignina, etc.) si din ele, ca exemplificare vom lua doar celuloza si lignina, ce se afla cu structuri si raporturi procentuale diferite, functie de conditiile de dezvoltare si de gena vegetala a masei organice de provenienta.

Pentru **Lignina** personal cunosc 3 structuri :

- **Formula liniara a lui Freudenberg (C₄₀H₄₂O₁₂)**
- **Formula cu structura in "Y" (C₅₀H₅₆O₁₆)**
- **Formula desfasurata complex (C₇₃H₇₈O₂₄).**

In procesul de hidrogenare a ligninei cu structura formulata de Freudenberg (C₄₀H₄₂O₁₂) va rezulta (pentru o molecula de lignina):

- 4 molecule de metan sau metanol , in cazul aplicarii unei presiuni de peste 260 atm.
- O molecula de gudron (C₃₆H₄₂) cu structura n-propil benzenica.

Legaturile propilice din structura gudronului (C₃₆H₄₂) avand o caldura de formare (ΔH°) redusa (0,52-1,87 sau 2,98 kcal/mol) nu vor rezista valorilor termice din reactor (R) si se vor rupe in tolueni (C₇H₈) sau etilbenzeni (C₈H₁₀) cu riscul de a se crea asocieri cu sulful sau chiar cu acidul sulfhidric.

Daca in procesul de hidrogenare se afla lignila cu structura in "Y" (C₅₀H₅₆O₁₆) se obtine pentru o molecula de lignina:

- 5 de molecule de metan sau metanol
- O molecula de n-propil benzen (C₉H₁₂)
- O molecula de (E)-prop-1-enilbenzen (C₉H₁₀)

- O molecula de (E) -1- (1-fenilpropan-2-il)-3-(prop-1-enil)benzen ($C_{18}H_{20}$).

Structura $C_{18}H_{20}$ isi va rupe lantul propilic prin cracarea ce se efectua in paralel cu hidrogenarea, ca urmare a conditiilor termice din reactor creandu-se, in cel mai fericit caz o molecula n-propilbenzenica (C_9H_{12}) si o molecula de (E)-prop-1-enilbenzen (C_9H_{10})

Daca in procesul de hidrogenare se afla lignina cu formula desfasurata complex ($C_{73}H_{78}O_{24}$) se obtine :

- 3 de molecule metanol
- O molecula benzen
- O molecula propan
- O molecula 1-metil-2-(2-(4-propilfenil)propil)benzen ($C_{19}H_{24}$)
- O molecula 5-(2-fenilpropil)-2-propil-bifenil ($C_{24}H_{26}$)

Si legaturile n-propil benzenice din structurile ($C_{24}H_{26}$) si ($C_{19}H_{24}$) isi vor rupe lanturile prin procesul de cracare mai sus amintit.

In procesul de hidrogenare a celulozei ($C_6H_{10}O_5$) se obtin:

- Metan sau metanol
- Pentan (C_5H_{12}) sau Hexan (C_6H_{14})

In procesul de hidrogenare a dioxidului de carbon se obtin :

- Metan sau metanol

In subsidiar se mai obtin :

- **Pentru fiecare structura moleculara a ligninei intrata in procesul de hidrogenare ($C_{40}H_{42}O_{12}$) :**
 - o 8 molecule H_2O
 - o 16 atomi de sulf (S) folosindu-se 16 molecule de hidrogen sulfurat.
- **In cazul celulozei ($C_6H_{10}O_5$) :**
 - o 4 molecule H_2O
 - o 7 atomi de sulf (S) folosindu-se 7 molecule de hidrogen sulfurat.
- **In cazul dioxidului de carbon :**
 - o O molecula H_2O
 - o 3 atomi de sulf (S) folosindu-se 3 molecule de hidrogen sulfurat.

De retinut este faptul ca toate reactiile de hidrogenare sunt **puternic exoterme**.

In fapt in reactori ,procesul de hidrogenare inseamna extragerea din structura moleculara a substantei carbonice, luata ca materie prima, a oxigenului existent ca

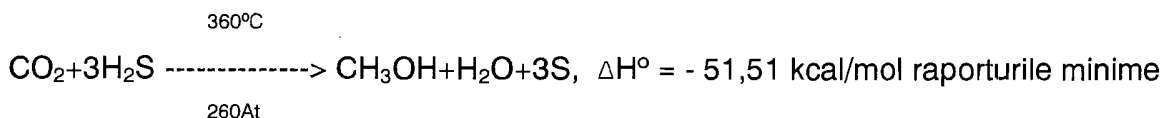
oxidril sau ca **legatura intre radicali**, prin hidrogenarea puternic acida a hidrogenului sulfurat si stabilizarea valentelor ramase libere cu atomii de hidrogeni din alt sau alte molecule de hidrogen sulfurat.

In cazul extragerii oxigenului din legatura dintre radicali – valantele ramase libere se hidrogeneaza si in acest mod, imensa molecula a tesutului vegetal sau a carbunelui inferior (lignit, carbune brun) aproximativ asemanatoare , se rupe .

Oxigenul din oxidril - cu ajutorul hidrogenului sulfurat devine molecula a apei , cu un atom hidrogen iar valenta devenita libera se hidrogeneaza cu celalat hidrogen al acidului sulfhidric.

Prin complexitatea reactiilor din reactor – intrand in proces, ca materie prima si sursa carbonica, alaturi de dioxidul de carbon, structura vegetala cu precadere lemnoasa (pentoze,hexoze,taninuri,furanice,etc.) dar si lignina ,lignitul si carbunele brun- este imperios necesar a se tine cont de un minim de raporturi cantitative si de un procentaj, peste acest hidrogenul sulfurat mai sus amintit.**Teoretic :**

- pentru folosirea dioxidului de carbon, conform ecuatiei



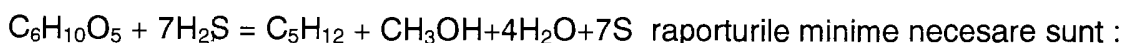
necesare sunt :

$$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2} = 2,3228357 ; \quad \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CH}_3\text{OH}} = 3,1904375$$

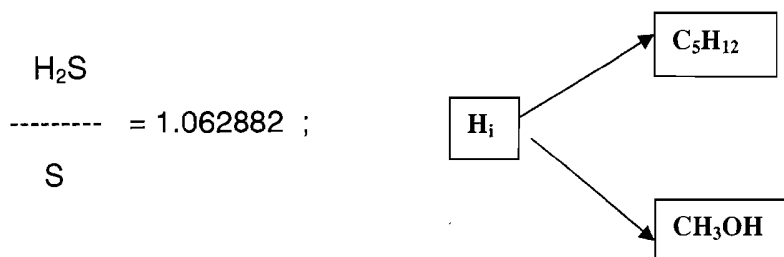
$$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{S}} = 1,062882 ; \quad \frac{\text{H}_i + \text{S}}{\text{H}_2\text{S}} = 1,2542747$$

(unde H_i =cantitatea de hidrocarbura rezultata din reactie)

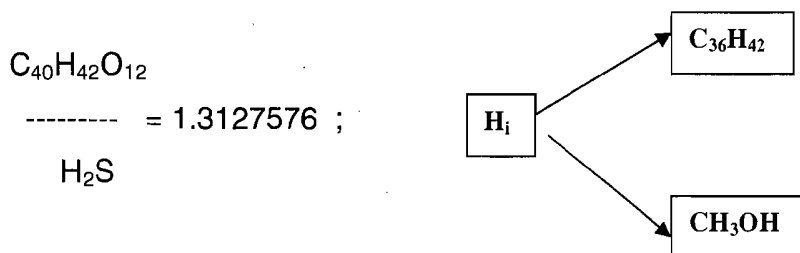
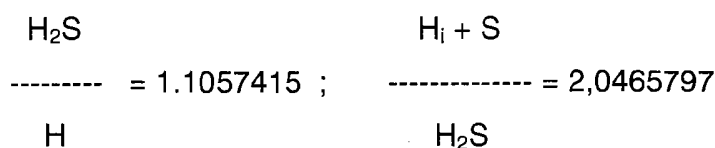
In cazul hidrogenarii celulozei conform ecuatiei :



$$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} = 1,4711483 ; \quad \frac{\text{H}_i + \text{S}}{\text{H}_2\text{S}} = 1,732491$$



In cazul hidrogenarii ligninei ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{O}_{12}$) conform ecuatiei



In functie de cantitatea de materie prima carbonica (CO_2 , resturi vegetale, carbune inferior) introdusa in reactor, tinand cont de raporturile cantitative teoretice, precizate, trebuie stabilita si cantitatea de hidrogen sulfurat necesara de introdus in reactor – inclusiv o marja de 25 % necesara pentru a se asigura continuitatea reactiilor - si care revine in proces dupa separarea fractionata a produselor rezultate (hidrocarburi, apa ...etc). Faptul mai sus explicat este urmare a complexitatii structurilor moleculare a materiei prime carbonice folosite, deoarece nu reactiile sunt de maxima complexitate ci pregatirea si respectiv prelucrarea produselor rezultate (hidrocarburi, apa, sulf etc) , pregatire ce necesita sa se efectueze in trei mari etape :

- **Etapa PREGATITOARE**
- **Etapa EFECTIVA**
- **Etapa de PRELUCRARE.**

Deoarece procedeul a fost creat ca o solutie de hidrogenare a surselor carbonice (CO_2 , resturi vegetale, carbune inferior) cu ajutorul hidrogenului sulfurat extras din abisurile marine si cu precadere, din Marea Neagra, vom porni pe aceeasi cale:

ETAPA PREGATITOARE - PENTRU OBTINEREA HIDROGENULUI

SULFURAT este suficienta o **instalatie sifon din abisurile Marii Negre** (in dreptul litoralului romanesc la 70-150 km) si o **fosa de profunzime**, construita cu mult in spatele litoralului si cu o capacitate stabilita in functie de necesitatea de apa cu H_2S , solicitata de industria ce aplica procesul. Instalatia sifon, fiind neconsumatoare de energie spre a fi adusa apa abisala in fosa – procesul de aductiune functionand dupa **principiul vaselor comunicante**. Apa abisala ajunge la $8^\circ C$ in fosa. Pentru usurarea extragerii hidrogenului sulfurat din apa, solutia cu H_2S necesita sa fie incalzita la $50^\circ C$ si vanturata intr-o alta fosa intr-un mediu vidat sau puternic rarefiat. Si pentru obtinerea caldurii necesare, procedeul foloseste **instalatia de compensare**.

Instalatia de compensare – este un centru de electropompe sortit a asigura caldura si temperatura de lucru necesara proceselor- in masura in care nu poate fi asigurat prin reactiile exoterme declansate in reactori si de **sursa rece** acolo unde este solicitata in procesele stabilite conform procedului. Instalatia lucreaza cu 2 trepte de compresie.

Prima treapta – prin care aerul preluat din atmosfera - la o atm. (1.033 bar) si la temperatura mediului luat in mod curent la $15^\circ C$ - $255^\circ K$ – trebuie sa se incalzeasca prin compresie pana la temperatura de $360^\circ C$ (poate $400^\circ C$ – $633^\circ K$) pentru care necesita un **grad de compresie (ϵ) = 20,14** conform ecuatiei.

$$633 = 288 \cdot \epsilon^{\frac{n-1}{n}} = 288 \cdot 20,14^{\frac{1,375-1}{1}} = 288^\circ C \cdot 20,14^{0,2717}$$

Aceasta este treapta incalzirii politrope.

A doua treapta – prin care aerul comprimat trebuie sa ajunga la 260 atm si in care trebuie sa se opereze cu un **grad de compresie (ϵ) = 12,91** pastrandu-se constanta temperatura si aerul **circuland printr-un schimbator de caldura** si tot acolo unde este necesara **caldura de de compensatie**. Procesul izoterm “de compensatie” poate fi prelungit cat de mult, mai exact cat de mult permit posibilitatile tehnice constructive. ***Este de interes a se folosi cat de mult acest proces izoterm de compresie cu schimb caloric astfel ca raportul dintre caldura evacuată si echivalentul caloric al lucrului mecanic folosit in compresie : $\left(\frac{Q}{AL}\right) = \epsilon$***

(eficienta pompelor de caldura) sa fie cat mai mare posibil. Odata cu evacuarea

caldurii, conform calculelor, prin schimbatorii de caldura – **aerul este indreptat spre detenta, intr-un sistem electrogenerator cu turbina - prin care se recupereaza o mare parte din lucrul mecanic folosit in procesele de compresie.**

- Se obtine o temperatura minima cu mult sub temperatura mediului (teoretic = $157,1\text{ }^{\circ}\text{K} = -116,06\text{ }^{\circ}\text{C}$) si in functie de gradientul de compresie (ϵ) existent in final, intre presiunea maxima de compresie (in acest caz 260 atm) si presiunea mediului ($\epsilon=251.7$)

- La temperatura minima obtinuta ($157,1\text{ }^{\circ}\text{K} = -116,06\text{ }^{\circ}\text{C}$) aerul este introdus intr-un sistem de schimbator de caldura prin care trebuie sa treaca :

- apa preluata din a doua fosa dupa ce s-a extras hidrogenul sulfurat pana la racirea acesteia la temperatura apei marine.

- apa marina, de la care si prin care preluam cu minim de lucru mecanic caldura necesara procesului.

Pentru obtinerea CO_2 din atmosfera ,in prezenta sursei reci a instalatiilor de compensatie, aerul preluat din atmosfera este supus unei compresii izoterme pana la obtinerea presiunii de 80 atm. Circuland intr-un schimbator de caldura, in cadrul caruia, sursa rece sa fie aerul destins din instalatiile de compresie iar aerul comprimat la presiune de 80 atm urmand a fi trimis in instalatia coloanelor de distilare fractionata (FR) doi care sa se separe dioxidul de carbon la temperatura mediului si la presiunea constanta de 80 ATM. Dupa separarea dioxidului de carbon, aerul ramas poate fi folosit ca **materie prima in instalatiile de distilare fractionata a aerului lichid sau ca sursa de agent de lucru in pompele de caldura ale instalatiilor de compensatie.**

Pentru obtinerea sursei carbonice ca materie prima (resturi vegetale, lignit, carbune inferior) este necesar ca :

- toate aceste resurse sa fie uscate si macinate pana la fainare
- sa se cunoasca formula si structura chimica corecta spre a se stabili raportul corect si necesar dintre H_2S si materia prima folosita, cunoastere usor posibila prin alalize de laborator.

ETAPA EFECTIVA – Da-m in continuare un exemplu de realizare procedeului. Conform inventiei :

Hidrogenul sulfurat (H_2S) in amestec cu apa marina extrasa la $8\text{ }^{\circ}\text{C}$, este introdus intr-un schimbator de caldura (**SC1-conform schemei de principiu pentru functionarea procesului**) unde amestecul este incalzit pana la $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ si introdus in

prima fosa profunda (F1). Intregul proces de transfer din zona abisala si hadesica a Marii Negre pana in fosa aminitia (F1) efectuandu-se fara consum de lucru mecanic ca o instalatie sifon care sa functioneze pe principiul vaselor comunicante . Rostul fosei (F1) fiind de stabilizator al procesului de extractie al amestecului (APA+H₂S) din abisul marin, necesar prelucrarii, si lucrând automat. Acest amestec intra, tot in baza principiului vaselor comunicante in a doua fosa (F2) unde urmeaza procesul de separare a hidrogenului sulfurat din apa, prin barbotare, vanturare sau oricare alt procedeu de separare, ajutat fiind si de temperatura ridicata a amestecului (50°C). Hidrogenul sulfurat, astfel separat este introdus intr-un compresor (C1), pana ajunge de temperatura de 450°C si apoi, introdus intr-un schimbator de caldura (SC2) unde continuandu-si compresia de la 20-25 atm. la 260 atm in conditii izoterme (la iesire avand 370 °C), caldura este cedata catre CO₂ necesar procesului intrat in (SC2) la temperatura de 130 °C si 260 atm. si care va iesi din (SC2) la temperatura de 370 °C si tot la 260atm.

DIOXIDUL DE CARBON (CO₂) din aer (aproximativ 3/1000) este introdus intr-un compresor (C2) care va lucra in conditii izoterme si din care va iesi la 80 atm si tot la temperatura mediului (15 °C) intrand intr-un **grup de distilare fractionata (FR1) unde :**

- **In partea inferioara-** dioxidul de carbon va fi evacuat in stare lichida si introdus intr-un alt compresor (C3) de unde va iesi la 130°C si 260 atm, spre a fi introdus in schimbatorul de caldura SC2 amintit

- **In partea superioara** – a coloanelor de distilare fractionata (FR1) aerul , din care s-a extras dioxidul de carbon va fi evacuat la temperatura mediului aproximativ 15°C si 80 de atmosfere spre alte folosinte (recuperarea partiala a lucrului mecanic, distilarea fractionata, surse de agent de lucru in sistemul de compensatie,etc.).

Sursa de racire necesara compresiei izoterme din (C2) va fi preluata de la aerul rece (la -116.06°C) obtinut cu ajutorul sistemului de compensatie (Cp). Atat hidrogenul sulfurat cat si dioxidul de carbon la temperatura de 370°C si presiunea de 260atm . sunt introduse intr-in **reactor (R)** printr-un ajutoraj concentric . Prin tubul central (interior) circula CO₂ iar prin tubul exterior concentric circula H₂S intrand cu viteza in **reactorul (R)**. Prezenta dioxidului este indispensabila procesului deoarece :

- **“arderea” hidrogenului sulfurat cu dioxid de carbon** este inevitabila la temperatura si presiunea mai inainte precizate.

- reactia fiind exoterma dezlantuie procesele scontate din reactor, pastreaza temperatura necesare reactiilor scontate si astfel, ca continuitate proceselor.
- "arderea" este partiala, restul de H_2S introdus asigura reactiile din reactorul (R).

Reactorul (R) este un recipient cu dimensiuni corespunzatoare necesitatilor de hidrocarburi de produs, rezistent la solicitarile corozive ale acidului sulfhidric si al carui interior este repartizat in 2 mari componente.

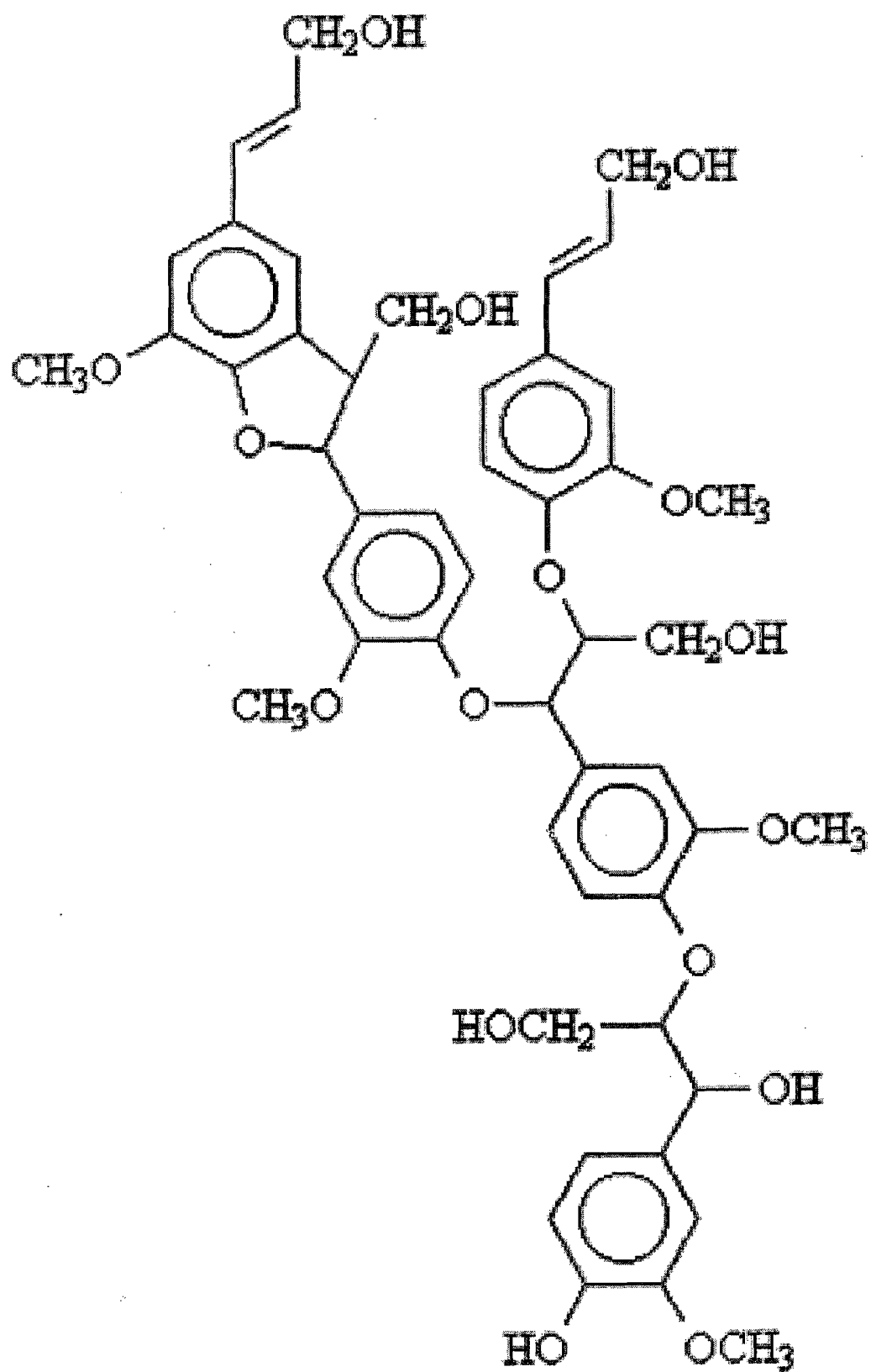
In partea superioara a sectiunii prin care intra ($H_2S + CO_2$) se afla , in straturi lamelate subtiri, materia prima carbonica (resturi vegetale, lignit, carbune inferior) in amestec cu catalizatorii (granule, pastile de sulfura de wolfram – WS_2 in asociatie cu hidroxizi de fier sau de aluminiu - spre a accelerat procesul de hidrogenare printre straturile lamelate trebuie sa existe posibilitatea circularii cu usurinta a hidrogenului sulfurat necesar reactiilor de hidrogenare).

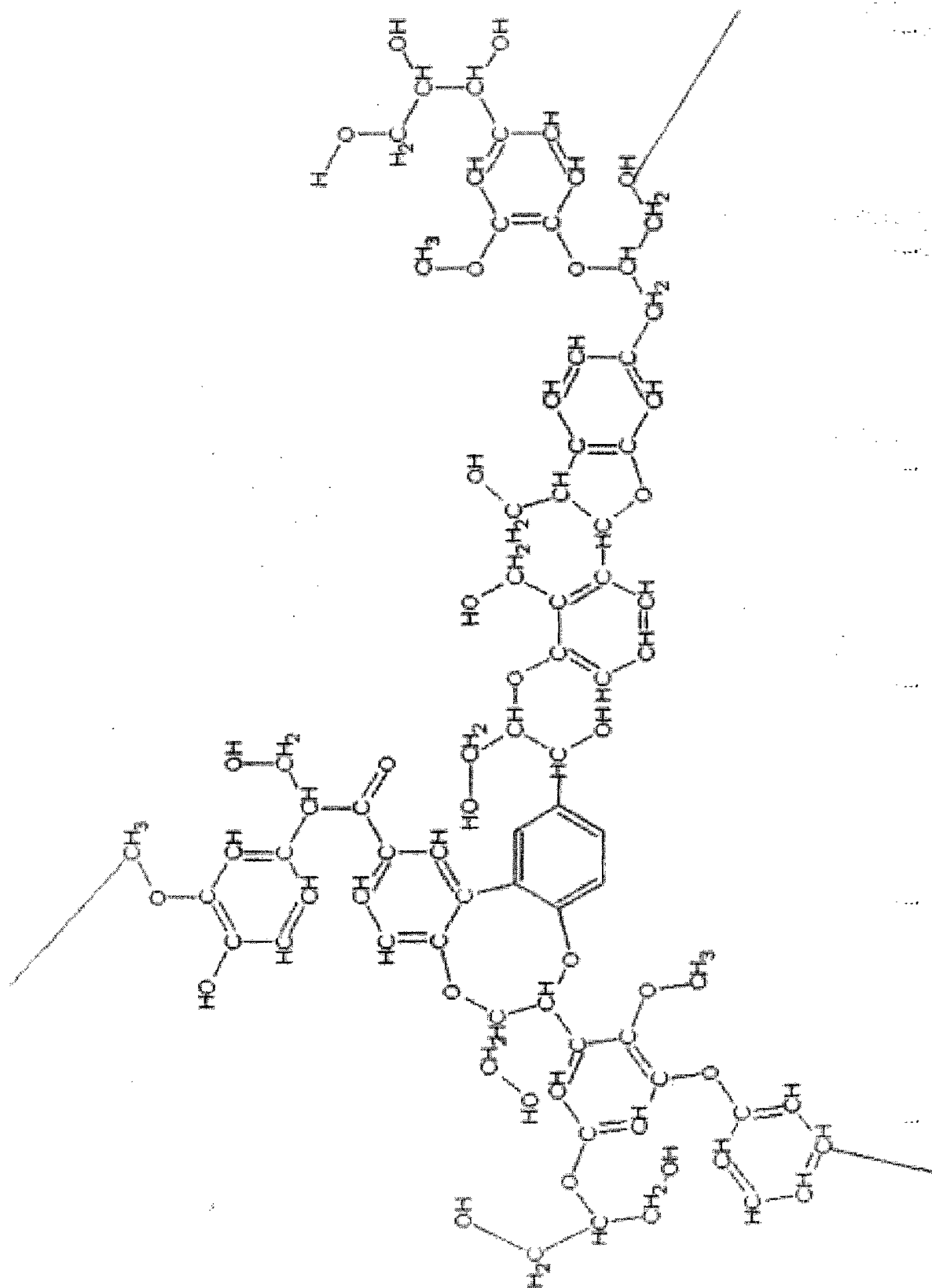
In partea inferioara pozitiei prin care este situat ajutorul din care vine cu presiune amestecul de CO_2+H_2S – se afla locul de scurgere a **hidrocarburilor existente (la presiunea de 260 atm si temperatura de 370 °C) in stare lichida** (conform tabelului anexa) si a caror **presiune critica (P_c)** se afla sub valorile presiunii existente in reactor (R) . Iar **temperaturile critice (T_c)** apropiate de valorile existente in reactor (R) (respectiv $C_{18}H_{20}$, $C_{19}H_{24}$, C_9H_{12} , C_8H_9 , C_9H_{10}) si a sulfurului (S) existent de asemenea, in stare topita. La baza reactorului trebuie sa existe pe un pat de catalizatori (granule, pastile de WS_2 in asociatie cu hidroxizii de fier sau de aluminiu) – **un orificiu de scurgere extrem de rapida a amestecului lichid de sulf si hidrocarburi** care sa intre intr-un schimbator de caldura (SC4) unde, intr-un timp foarte scurt intreaga masa lichida sa isi reduca temperatura la 100 °C si in care, la presiunea atmosferica (fara aer), la baza sa se depuna masa de sulf, iar imediat , superior masei de sulf, hidrocarburile lichide sa se scurga intr-un timp cat mai rapid posibil, intr-un sistem de distilare fractionata (FR2) .. In partea superioara a schimbatorului de caldura (SC4) urmand a se evacua acidul sulfhidric creat in eventualele reactii aparute intre hidrocarburile lichide si sulfurul lichid, spre a reintra in circuitul procesului de hidrogenare conform inventiei.

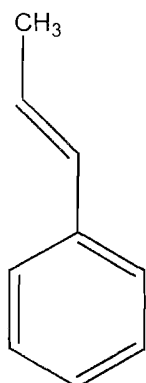
In partea superioara a reactorului (R) urmand a se evacua dupa efectuarea sarjei de hidrogenare – acidul sulfhidric ramas neintrat in reactiile de hidrogenare, vaporii de apa si hidrocarburile ramase in stare gazoasa in conditiile de temperatura si

presiune din reactorul (R) respectiv (CH_3OH , C_6H_6 , C_3H_8 , C_5H_{12} , C_6H_{14} si probabil, C_7H_8) . De unde vor trebui sa intre rapid intr-un schimbator de caldura (SC3) in care sa fie racite imediat la o temperatura maxima de 30°C . La baza schimbatorului de caldura (SC3) urmand a se scurge amestecul lichid de apa si hidrocarburi intr-un sistem de coloane de distilare fractionara (FR2) spre a se separa hidrocarburile intre ele si de apa cu care au venit. In parte superioara a schimbatorului de caldura (SC3) urmand a se evacua acidul sulfhidric nefolosit, spre a se reintroduce (dupa purificare) in procesul de hidrogenare. **Racirea din schimbatoarele de caldura (SC3 si SC4) si din sistemul de distilare fractionara (FR2) efectuandu-se cu ajutorul aerului venit din sistemul de compensatie (Cp) venit la -116.06°C si din care va iesi la temperatura de $200-210^\circ\text{C}$.** Apa evacuata din schimbatorul de caldura (SC3) urmand a se elimina la temperatura de 30°C si indrumata in fosa (F2) in masura in care contine dizolvat si hidrogen sulfurat. **De Mentionat : Datele suplimentare de principiu urmand a se prelua spre consultare din textul anterior depus (A00082/13.02.2006).**

Substanta	Parametri	T_f °C	T_t °C	T_c °C	P_c Bar	ΔH° kcal
$C_{12}H_{20}$ (l)		400.34	64.24	550.54	19.95	-38.61
$C_{19}H_{24}$ (l)		424.04	93.11	543.06	17.33	2.28
$C_{24}H_{26}$ (l)		562.12	175.88	617.12	15.37	-34.72
$C_{36}H_{42}$ (c)		811.34	350.06	716.59	8.72	-29.35
CH_3OH (g)		64.7	-97.10	228.19	66.97	57.00 (l-25 °C)
						48.49 (g-25 °C)
C_6H_6 (g)		80.10	5.533	326.63	47.69	-19.67
C_9H_{12} (l) Iso propil benzen		152.4	-96.03	368.52	32.95	-0.5256
C_9H_{12} (l) n- propil benzen		150.22	-99.50	382.45	32.62	-1.87
C_8H_{10} (l)		136.19	-94.95	364.06	36.51	-2.98
C_7H_8 (l),(g)		110.62	-94.99	344.18	32.62	2.867 (l)
						11.97 (g)
C_9H_{10} (l)		163.20	-61.13	401.19	34.64	-30.33
C_3H_8 (g)		-42.10	-187.6	423.17	44.09	-28.64 (l)
						-24.82 (g)
C_5H_{12} (g)		36.07	-129.72	-211.56	34.68	-41.36 (l)
						-35.0 (g)
C_6H_{14} (g)		68.74	-95.32	238.75	31.07	-47.52 (l)
						-36.96 (g)

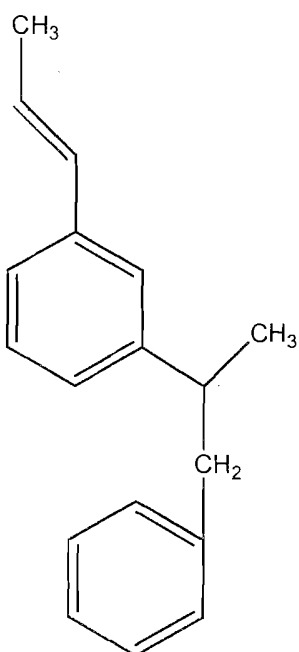






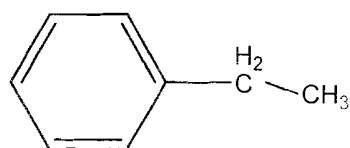
(*E*)-prop-1-enylbenzene
Chemical Formula: C_9H_{10}

Boiling Point: 436.36 [K]
Melting Point: 212.03 [K]
Critical Temp: 674.35 [K]
Critical Pres: 34.64 [Bar]
Critical Vol: 411.5 [cm³/mol]
Heat of Form: 124.66 [kJ/mol]



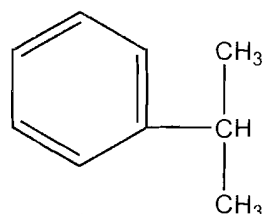
(*E*)-1-(1-phenylpropan-2-yl)-3-(prop-1-enyl)benzene

Chemical Formula: $C_{18}H_{20}$
Boiling Point: 673.5 [K]
Melting Point: 337.4 [K]
Critical Temp: 823.57 [K]
Critical Pres: 19.95 [Bar]
Critical Vol: 801.5 [cm³/mol]
Heat of Form: 158.68 [kJ/mol]



ethylbenzene

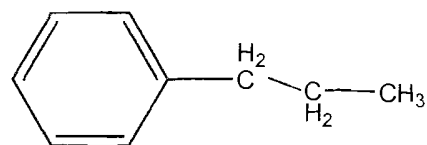
Chemical Formula: C_8H_{10}
Boiling Point: 409.32 [K]
Melting Point: 205.84 [K]
Critical Temp: 637.24 [K]
Critical Pres: 36.51 [Bar]
Critical Vol: 375.5 [cm³/mol]
Heat of Form: 28.08 [kJ/mol]



Isopropylbenzene

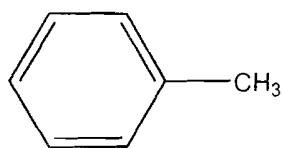
Chemical Formula: C_9H_{12}
Molecular Weight: 120.19
Elemental Analysis: C, 89.94; H, 10.06

Boiling Point: 431.76 [K]
Melting Point: 202.11 [K]
Critical Temp: 641.68 [K]
Critical Pres: 32.92 [Bar]
Critical Vol: 425.5 [cm³/mol]
Heat of Form: 2.16 [kJ/mol]



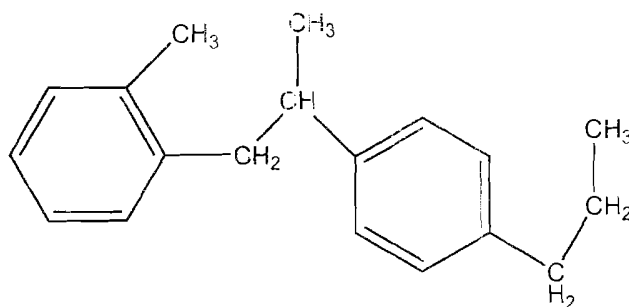
propylbenzene

Chemical Formula: C_9H_{12}
Molecular Weight: 120.19
Elemental Analysis: C, 89.94; H, 10.06
Boiling Point: 432.2 [K]
Melting Point: 217.11 [K]
Critical Temp: 655.61 [K]
Critical Pres: 32.62 [Bar]
Critical Vol: 431.5 [cm³/mol]
Heat of Form: 7.44 [kJ/mol]



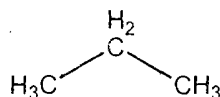
toluene

Chemical Formula: C_7H_8
 Molecular Weight: 92.14
 Elemental Analysis: C, 91.25; H, 8.75
 Boiling Point: 386.44 [K]
 Melting Point: 194.57 [K]
 Critical Temp: 617.34 [K]
 Critical Pres: 41.14 [Bar]
 Critical Vol: 319.5 [cm³/mol]
 Heat of Form: 48.72 [kJ/mol]



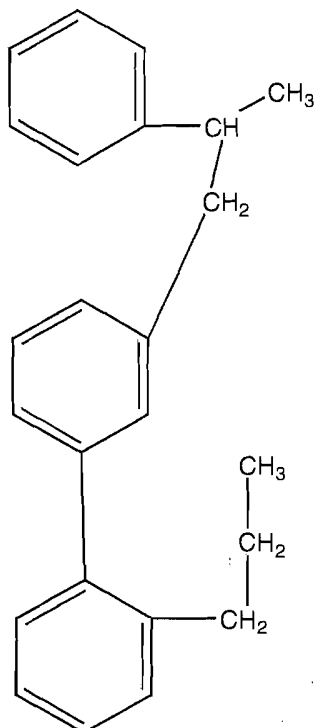
1-methyl-2-(2-(4-propylphenyl)propyl)benzene

Chemical Formula: $C_{19}H_{24}$
 Molecular Weight: 252.39
 Elemental Analysis: C, 90.42; H, 9.58
 Boiling Point: 697.2 [K]
 Melting Point: 366.27 [K]
 Critical Temp: 816.22 [K]
 Critical Pres: 17.33 [Bar]
 Critical Vol: 877.5 [cm³/mol]
 Heat of Form: 9.35 [kJ/mol]



propane

Chemical Formula: C_3H_8
 Molecular Weight: 44.1
 Elemental Analysis: C, 81.71; H, 18.29
 Boiling Point: 268.24 [K]
 Melting Point: 123.07 [K]
 Critical Temp: 423.17 [K]
 Critical Pres: 44.09 [Bar]
 Critical Vol: 203.5 [cm³/mol]
 Heat of Form: -105.25 [kJ/mol]



5'-(2-phenylpropyl)-2-propylbiphenyl

Boiling Point: 838.28 [K]
 Melting Point: 449.04 [K]
 Critical Temp: 890.45 [K]
 Critical Pres: 15.37 [Bar]
 Critical Vol: 1049.5 [cm³/mol]
 Gibbs Energy: 466.73 [kJ/mol]
 Log P: 7.87
 MR: 105.54 [cm³/mol]
 Henry's Law: 2.29
 Heat of Form: 142.68 [kJ/mol]
 tPSA: 0
 CLogP: 8.132
 CMR: 10.4938

REVENDICARI

Procedeul economic de sinteza a gazului metan si a altor hidrocarburi, prin hidrogenarea in reactoare la temperaturi de cca 370°C si la presiune de 260 atm, a surselor carbonice existente in natura (cu continut de oxigen – CO₂, resturi vegetale, lignit, carbune brun) **este caracterizat prin aceea ca :**

- 1) **Foloseste ca sursa de hidrogenare, hidrogenul sulfurat, cu precadere cel existent in zonele marine si hadesice. Acidul sulfhidric este folosit si pentru puternica sa afinitate pentru oxigenul existent in structurile organice vegetale, in dioxidul de carbon, in carbunele inferior. In subsidiar, obtinandu-se in reactor (din separarea moleculei de acid sulfhidric prin reactiile de hidrogenare) sulf topit. Contribuind astfel la economicitatea procedeului , in raport cu oricare din procedeele de hidrogenare.**
- 2) **In vederea asigurarii dezlantuirii preceselor de hidrogenare din reactor (R) si a continuitatii proceselor este caracterizat prin aceea ca foloseste reactia exoterma de hidrogenare a dioxidului de carbon.**
- 3) **In vederea asigurarii temperaturilor de lucru de cca 370°C si a caldurii reactiilor de hidrogenare, procedeul, conform inventiei, este caracterizat prin aceea ca foloseste caldura interioara a apelor marine.**
- 4) **Procedeul, conform revendicarii 3) este caracterizat prin aceea ca in vederea preluarii caldurii existente in apele marine foloseste pompele de caldura din cadrul sistemului de compensatie (Ct)**