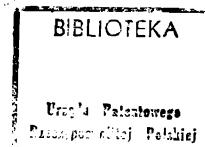


Warszawa, 9 maja 1939 r.

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 28142.

Kl. 12 o, 1/03.

Edvard Fischer
(Praga, Czecho-Słowacja)
i Bruno Donath
(Praga, Czecho-Słowacja).

607c 1/00

**Sposób wytwarzania węglowodorów ciekłych z gazów oraz urządzenie
do wytwarzania tego sposobu.**

Zgłoszono 11 lutego 1937 r.

Udzielono 14 marca 1939 r.

Pierwszeństwo: 15 lutego 1936 r. (Czecho-Słowacja).

Dotychczas znane metody syntetycznego wytwarzania węglowodorów ciekłych, a także uwodorniania węgla, polegały na ogrzewaniu pod ciśnieniem w obecności różnych odpowiednich katalizatorów, a mianowicie metali, zwłaszcza metali szlachetnych.

Pominąwszy stosunkowo małą wydajność takich procesów, konieczne jest przy tym z jednej strony stosowanie ogromnych urządzeń maszynowych, a z drugiej strony ważną rolę odgrywa również wysoka cena katalizatora, zużywającego się tym szybciej, im mniej dokładnie uwolnione są gazy

wyjściowe od zawartości związków siarkowych.

Dalsza niedogodność znanych sposobów polega na tym, że procesu nie można prowadzić w sposób ciągły, ponieważ katalizatory w ciągu procesu wchłaniają różne zanieczyszczenia, dzięki czemu tracą coraz bardziej swą pierwotną aktywność, aż po pewnym czasie trzeba je usunąć z obiegu i zregenerować. Okoliczności te należy przede wszystkim uznać za przyczynę wysokiej ceny benzyny syntetycznej.

Wynalazek niniejszy usuwa wszystkie te niedogodności dzięki temu, że do wy-

tworzenia węglowodorów ciekłych ze składników gazowych stosuje się ciśnienie bardzo duże, przekraczające 1 500 atm, a więc ciśnienie, pod którym w normalnej praktyce technicznej nie pracuje się.

Przy zastosowaniu tak dużego ciśnienia, np. 5 000 atm, objętość gazu pod tym ciśnieniem wynosi około 0,001 pierwotnej objętości pod ciśnieniem atmosferycznym. W tych warunkach np. powietrze ma gęstość większą niż woda, pozostaje jednak w stanie gazowym, ponieważ jego temperatura jest znacznie wyższa od temperatury krytycznej. Mieszanina gazowa, składająca się ze składników gazowych, mało aktywnych przy stosowaniu ciśnienia poniżej 1 500 atm, w takich warunkach jest niezwykle aktywna i gazy reagują ze sobą bardzo intensywnie.

Reakcja zachodzi z jednej strony dzięki wysokiej temperaturze, spowodowanej bardzo silnym sprężaniem gazów, a z drugiej strony dzięki znacznemu zbliżeniu cząsteczek oraz wzrostowi aktywności chemicznej, wskutek czego staje się zbyt trudne stosowanie katalizatorów. Najkorzystniejsza temperatura pod koniec sprężania wynosi 800° — $1\,000^{\circ}\text{C}$, przy czym pod ciśnieniem 4 500 atm i wyższym każdy materiał, nawet ogniotrwały, użyty do wypełniania komory reakcyjnej, w której stosuje się ciśnienie końcowe 5 000 atm, działa jako katalizator.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykład urządzenia służącego do wykonywania sposobu według wynalazku.

W generatorze *a* gazu wodnego o normalnej budowie na ruszcie *r* spala się warstwę paliwa doprowadzanego przez zsyg *k*. Do dolnego końca generatora *a* przyłączony jest przewód parowy *pp*, przez który do generatora wprowadza się parę wodną pod ciśnieniem.

Wskutek niecałkowitego spalania paliwa (węgla, koksu, pyłu węglowego, drzewa, torfu, słomy, węgla drzewnego, liści itd.) powstaje mieszanina gazowa, składająca

się głównie z tlenku węgla oraz azotu, wodoru, metanu, dwutlenku węgla. Jeżeli ponad żarzącym się paliwem przepuszcza się parę wodną, to żarzące się paliwo rozkłada ją na wodór i tlen, przy czym zostaje pobrana część ciepła z paliwa i otrzymuje się gaz wodny. Gaz wodny ma w przybliżeniu skład następujący: 40% objętościowych CO, 45% objętościowych H_2 , 0,5% objętościowych CH_4 , 5% objętościowych CO_2 , 9,5% objętościowych N_2 , jeżeli jako paliwo stosuje się koks, antracyt albo węgiel drzewny. Przy użyciu węgla kamiennego albo brunatnego gaz zawiera ponadto do 0,2% objętościowych węglowodorów nienasyconych szeregu olefinowego o wzorze ogólnym C_nH_{2n} , np. etylenu.

Do wytwarzania gazu generatorowego (gazu wodnego albo mieszanego) można również stosować retorty do gazowania o budowie poziomej albo pionowej. Retorty te mogą posiadać urządzenia do pracy ciągłej. Umożliwia to z jednej strony ograniczenie strat ciepła do minimum, a z drugiej strony — otrzymywanie surowej mieszaniny gazowej o jednakowym składzie.

Retorta gazowa wykazuje ponadto tę zaletę, iż około 40% ilości ciepła, potrzebnej do rozłożenia pary wodnej, można doprowadzać z zewnątrz.

Surowy gaz względnie mieszanina gazowa jest odsysana z generatora za pomocą pompy ssącej *i* i doprowadzana do oczyszczalnika *b*. Jest nim pionowy kocioł z blachy żelaznej, zaopatrzony w ruszt *j* umieszczony na odpowiednim poziomie ponad dnem. Na ruszcie spoczywa gruba warstwa materiału w kawałkach o dużej powierzchni, np. koksu, pierścieni Raschiga, tak iż gazy, przepływające przez tę warstwę wypełniającą, nie napotykają zbyt wielkiego oporu. Gaz wchodzi do oczyszczalnika od dołu pod ruszt *j* przewodem gazowym *p* bezpośrednio z generatora *a* i przepływa przez warstwę materiału wypełniającą. W przeciwnym kierunku do stru-

mienia gazu spływa po warstwie wypełniającej woda ze zraszalnika. W oczyszczalniku gaz zostaje ochłodzony i jednocześnie uwolniony od grubszych zanieczyszczeń porwanych strumieniem gazu z generatora. Zanieczyszczenia te składają się głównie z nie spalonego paliwa, popiołu, pyłu mineralnego itd. Za oczyszczalnikiem *b* włączony jest jeszcze dodatkowy oczyszczalnik *d*, zastosowany w tym celu, aby żadne twardsze ciała obce nie mogły przedostać się do urządzenia sprężającego. Te ciała obce mogłyby bowiem bardzo łatwo uszkodzić wewnętrzne powierzchnie ślizgowe sprężarek. Z oczyszczalnika *d* gaz przepływa do mieszalnika *l*.

Skład oczyszczanego gazu w mieszalniku *l* dostosowuje się przez dodawanie odpowiednich gazów tak, aby jego składniki możliwie dokładnie odpowiadały żadanemu produktowi końcowemu — ciekłemu węglowodorowi, po czym mieszanina jest zasysana przez urządzenie sprężające.

Gdyby opór całego odcinka oczyszczania był zbyt wielki, to między oczyszczalnikami *b* i *d* względnie za oczyszczalnikiem *d* albo za mieszalnikiem *l* włącza się jeszcze jedną lub większą liczbę sprężarek wyrównawczych tak, aby pierwszy stopień urządzenia sprężającego zasysał gazy pod ciśnieniem co najmniej atmosferycznym.

Urządzenie sprężające stopniowo spręża oczyszczony gaz od ciśnienia początkowego, uregulowanego dzięki sprężarkom wyrównawczym, aż do ciśnienia bardzo dużego, tj. do ciśnienia końcowego 5 000 atm. Całe urządzenie sprężające jest podzielone ze względów technicznych na pięć stopni sprężania, w których stosunki sprężania posiadają odpowiednio wartości 1 : 8, 1 : 5, 1 : 5 i 1 : 5.

Ciśnienia końcowe poszczególnych stopni (w założeniu, że pierwszy stopień zasysa pod ciśnieniem atmosferycznym), wynoszą: 8 atm, 40 atm, 200 atm, 1 000 atm i 5 000 atm.

Podzielenie całego urządzenia sprężającego na kilka stopni daje tę korzyść, że umożliwia osiągnięcie możliwie największego zwiększenia ciśnienia przy możliwie najmniejszym przekroju cylindrów sprężarek w ostatnich okresach.

Również i wybór materiału do budowy sprężarek zależy od danego stopnia sprężania, dzięki czemu w ostatnich stopniach sprężania zaoszczędza się bardzo wiele materiału konstrukcyjnego.

W pierwszym stopniu sprężania, w którym gazy zasysa się z mieszalnika *l*, spręża się je do 8 atm i włącza do przewodu 5 za pomocą sprężarki wielocylindrowej, zaopatrzonej w płaszcz wodny o dużej powierzchni, tak iż przebieg sprężania zbliża się tu możliwie dokładnie do sprężania izotermicznego. Gazy sprężone w pierwszym stopniu są chłodzone w przewodzie, składającym się z zespołu rur żeberkowych o odpowiedniej pojemności i stanowiącym zbiornik gazu kierowanego do drugiego stopnia sprężania.

Sprężarka drugiego stopnia posiada budowę podobną do sprężarki stosowanej w pierwszym okresie i spręża gaz do 40 atm. Sprężony gaz wprowadza się do węzownicy stalowej, umieszczonej w podgrzewaczu *e*, w którym podgrzewa się wodę.

Następnie gaz wchodzi do sprężarki trzeciego stopnia o nieco odmiennej budowie, przy czym gaz ulega sprężeniu do ciśnienia 200 atm; sprężarka jest zbudowana podobnie, jak zwykła sprężarka do wytwarzania zimna pod dużym ciśnieniem lub sprężarka stosowana do skraplania CO_2 . Chłodzenie cylindra sprężarki powinno być bardzo staranne, ponieważ wysoka temperatura sprężania mogłaby wpływać bardzo niekorzystnie na smarowanie cylindra, a czysto adiabatyczne sprężanie mogłoby spowodować znaczne straty energii. Gaz sprężony do 200 atm wchodzi do węzownicy podgrzewacza *f* urządzonego jako chłodnica przeciwprądowa. Z podgrzewacza *f*

gaz jest zasysany za pomocą sprężarki czwartego stopnia, która musi już posiadać budowę specjalną, aby móc osiągnąć ciśnienia do 1000 atm. Chłodzenie cylindra uskutecznia się za pomocą oleju pod ciśnieniem 50 — 100 atm, zapewniającym dokładne zetknięcie powierzchni cylindra i chłodzącego oleju, które by zapewniało dokładne chłodzenie cylindra. Ciepło jest odbierane od oleju chłodzącego za pomocą wody względnie innego odpowiedniego środka chłodzącego w chłodnicy przeciwprądowej.

Wreszcie gaz dopływa do sprężarki sprężającej go do ciśnienia 5 000 atm. Ta sprężarka, która wytwarza tak duże ciśnienie potrzebne do reakcji, musi mieć budowę zupełnie specjalną, bardzo różniącą się od normalnej budowy sprężarek. Chłodzenie olejem cylindra uskutecznia się pod ciśnieniem co najmniej 100 atm, a chłodzenie samego oleju — pod ciśnieniem 50 — 100 atm. Ciepło oleju stosuje się do wytwarzania pary wodnej, doprowadzanej następnie do generatora gazu.

Chłodzenie cylindra olejem wybrano z tego powodu, że woda w wysokich temperaturach znajdowałaby się przeważnie w postaci pary, a stosunkowo mała powierzchnia płaszcza nie zapewniałaby w stopniu dostatecznym przewodzenia ciepła.

Chłodnica olejowa, służąca jako kocioł parowy, może mieć odpowiednio dużą powierzchnię grzejną, która zapewniałaby równomierne przewodzenie ciepła z oleju do wody. Ponieważ jednak olej może pochłoniąć zaledwie około 40% ciepła, przenoszonego przez taką samą ilość wody, więc należy uwzględnić tę okoliczność przy doborze szybkości przepływu oleju chłodzącego, a także przy ustalaniu jego ilości.

Produkt, otrzymany pod ciśnieniem 5 000 atm, przepływa do kolumny rektyfikacyjnej h , w której zostaje rozdzielony na poszczególne frakcje o różnych punktach wrzenia.

Produkty syntetyczne, otrzymywane głównie w postaci gazów i frakcji wysoko wrzących, można następnie przerabiać i uszlachetniać, np. przez krakowanie lub polimeryzację, z zastosowaniem lub bez zastosowania odpowiednich katalizatorów, a mianowicie na benzynę, oleje smarowe, wazelinę lub parafinę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów ciekłych z gazów zawierających węgiel, np. tlenków węgla, metanu, etanu i innych węglowodorów gazowych oraz wodoru lub gazów bogatych w wodór, wytwarzanych w generatorze gazowym, znamieny tym, że mieszaninę tych gazów spręża się w kilku okresach do bardzo dużego ciśnienia, sięgającego 5 000 atm, przy czym sprężony gaz chłodzi się tak, aby jego temperatura w ostatnim okresie sprężania wynosiła 800° — $1\ 000^{\circ}\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gazy wyjściowe otrzymuje się przez niecałkowite spalanie stałych i ciekłych paliw, np. węgla, drzewa, torfu, odpadków zawierających węgiel, olejów, smoły, koksu lub węgla drzewnego, w generatorze gazowym albo retortce gazowej.

3. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że składa się z generatora gazowego, oczyszczalników, mieszalnika, pięciu sprężarek, z których pierwsza spręża gaz do 8 atm, druga — do 40 atm, trzecia — do 200 atm, czwarta — do 1 000 atm i piąta — do 5 000 atm, chłodnic przy 2-iej, 3-ciej i 4-iej sprężarkach, kolumny rektyfikacyjnej oraz przewodu doprowadzającego parę z ostatniej chłodnicy do generatora gazowego.

Edvard Fischer.

Bruno Donath.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

