

C109 1/06

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 18176.

Kl. 12 o, 1/05.

Friedrich Uhde
(Dortmund, Niemcy).**Sposób przetwarzania stałych lub płynnych materiałów zawierających węgiel
na produkty płynne niskowrzące.**

Zgłoszono 12 września 1929 r.

Udzielono 24 marca 1933 r.

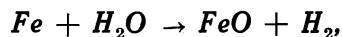
Pierwszeństwo: 3 października 1928 r. (Niemcy).

Przetwarzanie oleju skalnego, smoły, ich produktów destylacji oraz bitumów węglowych na niskowrzące płynne węglowodory prowadzi się dziś, jak wiadomo, w ten sposób, że odpowiednie materiały wyjściowe traktuje się same lub wobec katalizatorów sprężonym wodorem przy temperaturze tak wysokiej, iż poszczególne składniki materiału wyjściowego zaczynają się rozpadać. Ten sposób pracy wymaga zastosowania mniej lub bardziej czystego wodoru, przy ciśnieniu 100 — 300 atmosfer.

Stwierdzono, że olej skalny, olej smołowy, bitumy, węgiel, drzewo i podobne materiały można przemienić na niskowrzące płynne produkty bez użycia sprężonego ga-

zu wodorowego, o ile te ciała dokładnie zmieszać z rozdrobnionym żelazem i wodą i ogrzewać w autoklawach do temperatur, przy których rozpoczyna się rozkład wody.

Wiadomo, że mieszanina żelaza i wody po ogrzaniu reaguje według następującego sumarycznego równania:



tworząc pierwiastkowy wodór, który w chwili wywiązywania się jest bardzo czynny i z tego powodu łatwo i prędko łączy się z obecnymi związkami węgla. Tworzący się przy tem tlenek żelaza po oddzieleniu od produktów reakcji zostaje w znany sposób

zredukowany do żelaza gąbczastego działaniem redukujących gazów lub innych środków redukujących, np. zapomocą węgla, i znów powraca do procesu.

Korzyści tego nowego sposobu są następujące.

1. Otrzymywanie czystego wodoru i sprężanie go, a więc duże zużycie siły, staje się zbędne;

2. wodór in statu nascendi jest szczególnie zdolny do reakcji i reaguje szybciej od gazowego wodoru;

3. mieszanina żelaza z wodą, w przeciwieństwie do gazowego wodoru, nie nagryza ścian naczynia reakcyjnego.

Mieszaninę związków, zawierających węgiel, z gąbczastem żelazem i wodą w postaci płynnej przetłacza się zapomocą pompy do reakcyjnego naczynia jako emulsję lub pastę. Konieczna do tego celu aparatura jest tedy bardzo prosta, co obniża koszty produkcji. W porównaniu ze znanymi sposobami pyrogenetycznego rozszczepiania węglowodorów naftowych sposób według wynalazku posiada tę wyższość, że niema tu strat z powodu tworzenia się koksu, oraz że prawie nie powstają przytem węglowodory gazowe; odpowiednio do tego, wydajność niskowrzących węglowodorów jest wyższa.

Przykład I. 3 części smoły podestylacyjnej z węgla brunatnego, 2 części rozdrobnionego żelaza i 1 część wody miesza się dokładnie, mieszaninę przetłacza zapomocą pompy do wytrzymałej na ciśnienie aparatury i ogrzewa w niej, stale mieszając lub przepompowując, do temperatury 400° — 500°C, przyczem powstaje ciśnienie powyżej 200 atmosfer. Powstały produkt reakcji oddziela się od wody i przerabia zapomocą destylacji. W ten sposób otrzymuje się bezpośrednio około 60 — 80% materiału wyjściowego w postaci płynnych węglowodorów, wrzących do 200°, reszta zaś, wrząca powyżej 200°, może być użyta jako olej pędny lub ogrzewający albo też powra-

ca znów do procesu. Prócz tego powstaje odpowiednia ilość gazu, składającego się przeważnie z gazu wodorowego, który może być użyty do regeneracji utworzonego tlenku żelaza po uprzednim oddzieleniu zawartych w nim niskowrzących węglowodorów. Sposób niniejszy nadaje się również do przerobu małowartościowych smół z generatorów węgla brunatnego oraz destylatów smołowych tegoż węgla.

Przykład II. 3 części surowej nafty, pozbawionej lotnych składników, ogrzewa się do 400° — 470°C z 1 częścią rozdrobnionego żelaza i 1 częścią wody w naczyniu wytrzymałym na ciśnienie, przyczem ciśnienie wzrasta powyżej 200 atmosfer. Produkt reakcji przerabia się w zwykły sposób zapomocą destylacji. Prócz odpowiedniej ilości gazu, głównie H_2 , otrzymuje się 60—80% materiału w postaci frakcji o miłej woni, wrzącej poniżej 200°, następnie 10—20% przedestylowuje do 360°, a resztę stanowi lepki olej, wrzący powyżej 360°, posiadający cenne własności smarów. Oczywiście, środkowe i wyższe frakcje można w tym procesie zmniejszyć i przeprowadzić w przybliżeniu całkowity materiał wyjściowy w niskowrzące produkty, otrzymując w ten sposób prawie 100%-ową przemianę.

Przykład III. Bitumiczny węgiel kamienny lub brunatny zostaje dokładnie zmielony i zmieszany z wysokowrzącym olejem, który można korzystnie zastąpić olejem otrzymanym w trakcie procesu. 2 części tej mieszaniny ogrzewa się do 400° — 470°C, stale mieszając, w naczyniu wytrzymałym na ciśnienie z 1 częścią żelaza gąbczastego i 1 częścią wody. Węgiel zostaje prawie całkowicie upłynniony, przyczem otrzymuje się około 20 — 30% frakcji wrzącej do 200°; dalsze 15 — 20% przedestylowuje do 300°. Części wrzące powyżej 200° zawierają nieco fenolu. Frakcja, wrząca najwyżej, zawiera lepki olej, który może znaleźć korzystne zastosowanie jako olej smarowy.

Jako środek rozcieńczający dla węgla kamiennego można zamiast oleju zastosować wodę, przyczem należy dodać także sole, które obniżają prężność pary wodnej. Do tego celu można stosować najlepiej sodę, potaż i inne podobne ciała alkaliczne.

W podobny sposób jak węgiel można przeprowadzić w cenne produkty płynne również i smoły węglowe lub ich poszczególne frakcje, np. surowy naftalen i surowy antracen.

Przykład IV. 4 części mąki drzewnej ogrzewa się prawie do 380° z 2 częściami gąbczastego żelaza, 3 częściami wody i $\frac{1}{2}$ części sody, przyczem powstaje ciśnienie około 200 atmosfer. Otrzymuje się większą ilość gazu zawierającego powyżej 80% wodoru, nieco dwutlenku węgla i metanu, następnie nieco więcej niż 20% oleju w postaci obojętnej i 5 — 8% o charakterze kwaśnym. Warstwa wodna zawiera prócz tego 2 — 3% metanolu, nieco acetonu i aldehydów i 5 — 10% kwasów rozpuszczalnych w wodzie, głównie kwasu mrówkowego i octowego.

Zamiast drzewa można używać torf lub inne celulozowe materiały roślinne. Można również pracować w ten sposób, że przetwarzane drzewo miesza się z odpadowym olejem. Następnie otrzymywane odpadowe oleje można poddać powtórnej obróbce w wyższej temperaturze, przyczem powstają łatwotne węglowodory.

Okazało się, że w celu przyspieszenia reakcji do mieszaniny korzystnie jest dodawać materiały o działaniu uwodorniającem, np. tlenek niklu, tlenek miedzi, tlenek cynku, chromian cynku i inne. Następnie można również dodawać takie substancje, które działają jednocześnie rozszczepiająco lub polimeryzująco, np. chlorek cynku, wodorotlenek glinu i podobne substancje. Prócz tego do mieszaniny można dodawać również takie materiały, które pobudzają

i przyspieszają reakcję żelaza z wodą, np. miedź, cynk lub tlenki, jak tlenek cynku i inne.

Oczywiście, w opisanych przykładach można stosować inne niż podano stosunki ilościowe mieszanin żelaza, wody i związków zawierających węgiel. Można znacznie obniżyć ilość żelaza i wody przez podwyższenie temperatury reakcji. Również można zmieniać ciśnienie w zależności od większej lub mniejszej ilości wody. Należy podkreślić, że wszystkie otrzymane produkty reakcji posiadają przeważnie przyjemny, aromatyczny zapach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania olejów skalnych, smół podestylacyjnych z węgla kamiennego i brunatnego i ich produktów destylacji, bitumów, węgla kamiennego, węgla brunatnego, drzewa, torfu i t. d. na płynne związki niskowrzące, znamienny tem, że materiały te ogrzewa się z dokładnie rozdrobnionem żelazem i wodą, ewentualnie też z ciałami alkalicznymi, w aparaturze wytrzymałej na ciśnienie, do temperatury 380° — 500°C , przyczem zależnie od stopnia napełnienia ustala się ciśnienie wyższe, które winno wynosić co najmniej 150 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że celem przyspieszenia reakcji dodaje się katalizatorów, np. tlenku niklu, miedzi, cynku, chromianu cynku, chlorku cynkowego, wodorotlenku glinu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że dodaje się ciał ułatwiających reakcję żelaza z wodą, np. miedzi, cynku lub tlenku cynkowego.

Friedrich Uhde.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.