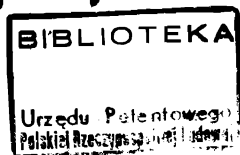


Warszawa, 14 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C109 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19680.

Kl. 12 o, 1/05.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób upłynniania stałych materiałów, zawierających węgiel.

Zgłoszono 21 czerwca 1932 r.

Udzielono 25 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 25 czerwca 1931 r. (Niemcy).

Proponowano już traktowanie w kilku fazach stałych materiałów zawierających węgiel wodorem pod ciśnieniem w wyższych temperaturach. Wiadomo również, że produkty, uzyskane przy uwodornianiu pod ciśnieniem stałych materiałów zawierających węgiel, można przemienić w stanie pary w węglowodory o niższym punkcie wrzenia, traktując je środkami katalitycznymi, mianowicie metalami grup 2 — 8 systemu okresowego, zwłaszcza cynkiem, magnezem, wolframem, molibdenem, wanadem, kobaltem albo związkami tych metali. Jednakże stwierdzono, że lotne te produkty, otrzymane w myśl sposobów dotychczas stosowanych, zawierają często substancje, które osadzają się na katalizatorze, zmniejszając jego aktywność.

Obecnie stwierdzono, że stałe materiały, zawierające węgiel, ewentualnie w postaci pasty, przechodzą w dużym stopniu w cenne płynne węglowodory, zwłaszcza w benzyny, o ile poddawać uwodornianiu wyjściowy materiał pod ciśnieniem najlepiej około 50 atmosfer, a następnie poddawać uzyskane produkty, najlepiej po usunięciu dostatecznie przemienionych produktów, drugiemu uwodornianiu w fazie ciekłej z mniejszą ilością wolnego wodoru na kilogram materiału zawierającego węgiel, niż w pierwszym okresie.

Przez zaznaczenie, że w drugiej fazie potrzeba mniejszej ilości wodoru, niż w pierwszej, należy rozumieć, że redukcja ilości wodoru w drugiej fazie jest większa, niż to odpowiada obliczeniu na podstawie

pochłoniętego wodoru w pierwszej fazie procesu, ponadto należy rozumieć, że ostateczna redukcja nie jest redukcją w pojęciu według niniejszego wynalazku.

W pierwszej fazie korzystnie jest stosować znaczny nadmiar wodoru np. $4\div 20\text{ m}^3$ na 1 kg stałego materiału, a odpowiednie temperatury $250^{\circ}\div 600^{\circ}\text{C}$, najlepiej $400^{\circ}\div 600^{\circ}\text{C}$. Jeśli upłynnione produkty, otrzymane w tej fazie, mają zawierać głównie oleje ciężkie, a pracę prowadzi się przy zastosowaniu środków rozcieńczających celem wytworzenia past lub bez nich, należy w obu przypadkach stosować niską temperaturę jak, np. 450°C oraz ładunek ponad 0,5 kg stałego materiału, np. węgla, na 1 litr pojemności komory na 1 godzinę. Odpowiednie ciśnienia w pierwszej fazie są 200, 250 400 atm lub więcej.

Materiałami wyjściowymi, wchodzącymi w rachubę, są węgle różnego rodzaju, jak węgiel kamienny, brunatny, torf, drzewo w stanie surowym lub suszonym, łupki bitumiczne, maź, najlepiej w postaci rozdrobnionej lub zmielonej. Jeśli stały materiał wyjściowy nie traktuje się w postaci pasty, korzystnie poddawać go w stanie rozdrobnionym działaniu wodoru, przyczem drobno zmielony materiał węglowy przesuwają się albo porusza mechanicznie po płytach, sitach, rurach albo skośnych spiralnych powierzchniach, osadzonych ruchomo lub nieruchomo w naczyniu reakcyjnym.

Sproszkowane katalizatory, np. metale 5 i 6 grupy systemu perjodycznego albo kobalt lub ich tlenki lub siarczki, dodaje się do materiału wyjściowego przed obróbką. Materiał wyjściowy można też spryskać względnie napawać (z zastosowaniem ciśnienia lub bez ciśnienia), wodnym roztworem katalitycznych soli, jak molibdenian amonu.

Materiał wyjściowy poddawany uwodornianiu można podgrzać w ten sposób, że dodaje się płynny środek celem wytworzenia pasty, który natychmiast paruje, gdy

ładunek wchodzi do komory reakcyjnej, np. benzyny, benzen, lub inne środki lub frakcje, wrzące w niskich temperaturach, pochodzące z oleju skalnego lub mazi. Można też dodawać środek o wysokim punkcie wrzenia, który w większej mierze nie paruje, jak np. frakcje ropy naftowej, mazi albo produkty uwodorniania wrzące około 325°C . Podgrzewanie tym sposobem osiąga się np. w podgrzewaczu, w którym materiał wyjściowy przesuwają się przez rurę, którą od zewnątrz ogrzewa płyn płynący w tym samym kierunku, przyczem podgrzewacz ten zaopatrzony jest w środki celem zmniejszenia przenoszenia ciepła w miarę posuwania się materiału, w przeciwnym bowiem razie następuje redukcja wskutek przenoszenia ciepła. W każdym razie zaleca się prowadzić ogrzewanie z taką ostrożnością, aby uniknąć tworzenia się koksu, ponieważ to pociąga za sobą zmniejszenie się wydajności w następującym potem uwodornianiu pod ciśnieniem.

Można podgrzewać albo gaz uwodorniający, albo też materiał węglowy równocześnie z gazem uwodorniającym. Wreszcie można ogrzewać komorę reakcyjną np. przez środki palne umieszczone w komorze. Można również kombinować ze sobą wymienione sposoby.

Produkty, wytworzone w pierwszej fazie, można przeprowadzić bezpośrednio z naczynia reakcyjnego do drugiej fazy. W tym przypadku ilość wodoru w stosunku do materiału węglowego zmniejsza się albo przez odjęcie pewnej ilości wodoru, albo przez dodanie dalszej ilości materiału węglowego, albo przy pomocy obu sposobów. Produkty można również wprowadzić bezpośrednio do zbiornika.

W praktyce wprowadza się produkty reakcyjne z pierwszej fazy bez zetknięcia z powietrzem do oddzielnego naczynia na wysokie ciśnienie. Między pierwszą i drugą fazą następuje pewien spadek ciśnienia, lecz w pewnych przypadkach korzystnie

jest unikać spadku ciśnienia między obu fazami. W górnej części tego naczynia można odprowadzać całkowicie lub częściowo składniki gazowe i niskowrzące, jak benzyne (w postaci par) razem z wodorem. W miarę ostygnięcia można również odbierać oleje średnie w postaci par.

Płyn lub pastę, znajdującą się w wymienniku naczyniu, wytrzymałem na wysokie ciśnienie, ogrzewa się aż, do osiągnięcia temperatury potrzebnej w drugiej fazie reakcyjnej w podgrzewaczu wraz z wolnym wodorem oraz pewną ilością składników gazowych, zawierających głównie wodór, metan i jego homologi, które zwykle zawarte są w niskowrzących węglowodorach.

Celem utrzymania stanu płynnego podczas drugiej fazy, dodaje się płynne węglowodory o wysokim punkcie wrzenia, np. maź wytwarzaną w wyższych temperaturach. W tym przypadku niepotrzebne jest uprzednie zmniejszenie ilości wodoru po pierwszej fazie procesu. Odpowiedni sposób postępowania polega na tym, że po pierwszej fazie i po usunięciu lekko wrzących składników miesza się uzyskane uszlachetnione produkty z dodatkowymi płynami oraz wodorem powyżej 4 m^3 na 1 kg oleju, przeprowadza mieszaninę przez podgrzewacz i wprowadza do naczynia reakcyjnego celem dalszego uwodorniania w fazie płynnej.

Gdy wodór, użyty w pierwszej fazie, przybierze za dużo zanieczyszczeń, wytworzonych w tejże fazie, jak metan i homologi oraz, ewentualnie, siarkowodór albo dwutlenek węgla, a ma być użyty do drugiej fazy, należy go oczyścić od domieszek przed dalszym użyciem, co osiąga się przez wypłókanie go w płynach absorbcyjnych albo przez przepuszczanie wodoru zanieczyszczonego nad stałymi środkami absorbcyjnymi. Materiał przechodzi teraz do drugiego naczynia reakcyjnego, w którym poddaje się go w stanie płynnym działaniu katalitycznemu pod zwiększonym ciśnie-

niem, najlepiej dochodzącym do 50 atm . Ten drugi okres procesu przeprowadza się w temperaturach $250^\circ - 500^\circ\text{C}$, najlepiej $300^\circ - 450^\circ\text{C}$. W drugiej fazie ilość wodoru wynosi zwykle $1 - 4 \text{ m}^3$ na 1 kg materiału węglowego, przyczem olej oraz wyżej wrzące składniki przechodzą w olej średni.

W drugiej fazie zaleca się utrzymywanie pewnego poziomu płynu w naczyniu reakcyjnym, co osiąga się przez odpuszczanie płynu zboku naczynia reakcyjnego lub przy pomocy rury przelewowej; odprowadzony płyn miesza się ponownie z upłynnionymi produktami z pierwszej fazy, podczas gdy składniki lotne odbiera się zgóry naczynia. Drugie naczynie reakcyjne może być również zaopatrzone w oddzielne urządzenie do cyrkulacji wodoru, zwłaszcza, że ciśnienie cząstkowe gazu powinno być niższe podczas tego działania niż podczas traktowania stałych materiałów węglowych. Odpowiednimi katalizatorami są metale grup $4 - 8$ systemu periodycznego oraz cynk i kadm lub związki tych metali, najlepiej ich tlenki, siarczki, fosforki, azotki lub węglany.

Po drugiej fazie mogą jeszcze następować dalsze fazy traktowania wodorem, przyczem ilość wodoru zmniejsza się w dalszym ciągu.

Przy uwodornianiu w drugiej fazie nieszkodliwia się produkty skłonne do polimeryzacji przy dalszym traktowaniu uwodorniającym w postaci par. Produkty otrzymywane nadają się do dalszego uwodorniania w trzecim lub dalszym okresie całkowicie lub częściowo w postaci pary, ewentualnie po uprzednim skropleniu, zależnie od warunków. W tym celu upłynnione produkty przepuszcza się całkowicie albo częściowo w stanie par ponad katalizatorami w obecności wodoru pod ciśnieniem. Ostatni proces przeprowadza się w temperaturach leżących między 250° a 600°C , najlepiej $300^\circ - 500^\circ\text{C}$. Ciśnienie stosuje

się np. 20, 100, 200, 250, 500 lub 1000 atm.

Odpowiednimi katalizatorami do tego trzeciego procesu są metale grup 3 + 8 układu perjodycznego pierwiastków oraz ich tlenki lub siarczki.

W drugiej fazie procesu stosuje się katalizatory. Naogół korzystnie jest stosować katalizatory również w pierwszej fazie. W pierwszej fazie używa się najlepiej 0,01–2%, licząc na wagę stałego materiału wyjściowego, podczas gdy w drugiej fazie odpowiednie ilości stanowią 10–30%, licząc na ilość materiału traktowanego.

Sposób według niniejszego wynalazku daje tę korzyść, że zapewnia duże wydajności cennych, zwłaszcza niskowrzących, węglowodorów ze stałych materiałów zawierających węgiel, przy znacznej oszczędności energii oraz bez zakłóceń w ruchu.

Poniższy przykład ilustruje istotę wynalazku i odnosi się do załączonego rysunku schematycznego, na których uwidocznił przykład urządzenia do przeprowadzenia procesu w myśl wynalazku.

Przykład. Węgiel kamienny rozdrobniony nasycza się wodnym roztworem molibdenianu amonu tak, aby 2 gramy molibdenianu amonu przypadły na 1 kg węgla. Następnie wprowadza się go przy *W* do naczynia reakcyjnego *B*, w którym panuje ciśnienie 250 atm, i przesuwają w naczyniu zapomocą obracających się talerzy. Gaz uwodorniający podgrzewa się do 450°C w podgrzewaczu *A* i wprowadza w przeciwnym kierunku do naczynia reakcyjnego. Jeśli w pierwszym okresie traktuje się bez dodatku oleju wytwarzającego pastę, usuwa się popiół pozostały przy *M* i uwalnia od katalizatora oraz oleju. Po przejściu przez łapacz pyłu węglowego *X*, który pomija się, jeśli w pierwszym okresie stosuje się pastę węglową, wchodzi zawartość naczynia reakcyjnego do oddzielacza *C*, w którym utrzymuje się stały poziom upłynnionego produktu. Produkty w postaci par i wodór uchodzą

przy *D* i przechodzą przez chłodnicę *E* do naczynia wytrzymałego na wysokie ciśnienie *F*, w którym skrapla się benzyny i składniki oleju średniego. Wodór przepuszcza się przez oczyszczalnik *G* celem zatrzymania zanieczyszczeń. Pewną część wodoru, którego ilość można określić dokładnie przy pomocy wagi, umieszczonej w przewodzie, rozdziela się przy *H* i wprowadza razem z produktami, idącymi z rozdzielacza *C*, do podgrzewacza *J* ogrzanego gazem i następnie do naczynia reakcyjnego *K*. Do naczynia *K* wprowadza się przewodem *L* zarobiony ciężkim olejem na pastę koloidalny katalizator, zawierający 80 części kwasu molibdenowego, tlenek cynku i magnez w stosunkach cząsteczkowych w odniesieniu do molibdenu oraz 20 części siarczku wolframu, przyczem katalizator może pozostać przez dłuższy czas w naczyniu reakcyjnym. Ilości katalizatora oblicza się tak, aby w naczyniu reakcyjnym znajdowało się 25% katalizatora w stosunku do ilości oleju obecnego w temże naczyniu. Temperatura w naczyniu reakcyjnym wynosi 460°C, a ilość wodoru 2 m³ na 1 kg oleju. Stałe osady usuwa się z naczynia reakcyjnego *K* przy *M'*. Produkty lotne uchodzą przy *N* do kolumny do frakcjonowania *O*, w której następuje rozdzielenie na olej ciężki, olej średni i benzyny, przyczem ostatnie chłodzi się w chłodnicy *P*¹ i gromadzi w zbiorniku *Q*. Olej średni odbiera się przy *R* i ogrzewa razem z wodorem w podgrzewaczu *S* i wprowadza w postaci pary do naczynia reakcyjnego *T*, wypełnionego siarczkiem wolframu w postaci brył. Po przejściu przez chłodnicę *P* uwalnia się uszlachetnione uchodzące produkty od olejów średnich w pierwszym skraplaczu *U*, przyczem oleje powyższe wprowadza się natychmiast zpowrotem do naczynia reakcyjnego *T*, celem całkowitej przemiany w benzyny, podczas gdy wytworzoną benzynę gromadzi się w naczyniu *V*. Ciężki olej odbiera się z dna kolumny *O* i używa się go celem dalszej

przemiany nowych ilości węgla w pastę albo wprowadza do naczynia reakcyjnego *K*. W naczyniu reakcyjnym *T* utrzymuje się ciśnienie około 200 atm, a ilość wodoru zmniejsza się, jak w drugim okresie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób upłynniania stałych materiałów, zawierających węgiel, znamienny tem, że materiał wyjściowy poddaje się w znany sposób uwodornianiu pod ciśnieniem, najlepiej powyżej 50 atm, a otrzymane produkty uwodornia następnie w fazie płynnej z mniejszą ilością wolnego wodoru, niż w pierwszej fazie, licząc na kilogram materiału, zawierającego węgiel a znajdujące go się w naczyniu reakcyjnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że między pierwszą a drugą fazą odciąga się część wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po pierwszej fazie procesu dodaje się płynne materiały węglowe o wysokim punkcie wrzenia.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że płynne produkty z drugiej fazy poddaje się dalszemu uwodornianiu, najlepiej z mniejszą ilością wodoru niż w pierwszej fazie, przez przepuszczanie ich, w całości lub częściowo, w stanie pary nad katalizatorami.

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, znamienny tem, że w pierwszej fazie stosuje się 0,01 ÷ 2% katalizatora na wagę materiału wyjściowego, a w drugiej — 10 ÷ 30% katalizatora, licząc na ilość materiału węglowego, poddawanego działaniu w tej fazie.

6. Sposób według zastrz. 1 ÷ 5, znamienny tem, że w pierwszej fazie stosuje się 4 ÷ 20 m³ wolnego wodoru na 1 kg materiału zawierającego węgiel, a w drugiej — 1 ÷ 4 m³ wolnego wodoru na 1 kg materiału uwodornianego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. Inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

