

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19936.

Kl. 12 o, 1/05.

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

Sposób uwodorniania materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 23 sierpnia 1932 r.

Udzielono 26 marca 1934 r.

Pierwszeństwo: 16 września 1931 r. dla zastrz. 2—5 (Niemcy).

Uwodornianie pod ciśnieniem materiałów zawierających węgiel przebiega egzotermicznie; odpowiednia regulacja temperatury reakcji posiada duże praktyczne znaczenie, ponieważ w przypadku, gdy temperatury są za wysokie, zmniejsza się wydajność żądanych produktów.

Proponowano już przy upłynnianiu lub rozszczepianiu węgla, węglowodorów i podobnych substancji pod wysokim ciśnieniem i przy podwyższonych temperaturach regulować temperaturę roboczą w ten sposób, iż materiał reakcyjny wymienia pośrednio ciepło z pozostającym pod wysokim ciśnieniem środkiem płynnym, którego

temperatura krytyczna leży powyżej temperatury roboczej. Ponieważ temperatura krytyczna wody wynosi około 374°C uznano ją za niezdatną do tego celu, ponieważ naogół pracuje się przy wyższych temperaturach i wspomnianą temperaturę krytyczną uważano za zbyt niską.

Zamiast więc płynów pod ciśnieniem proponowano stosowanie gazów, które spręża się do tego stopnia, iż zdolne są do przeniesienia ilości ciepła, koniecznej do skutecznego regulowania temperatury.

Obecnie stwierdzono, że przy uwodornianiu pod ciśnieniem i przy temperaturach powyżej 300°C materiałów zawierają-

cych węgiel reguluje się temperaturę, jaką należy utrzymywać w strefie reakcyjnej nadzwyczaj skutecznie, jeśli wspomniane materiały węglowe poddaje się w okresie, gdy proces uwodorniania rozpocznie się, lecz jeszcze nie rozwinął się w zupełności, pośredniej wymianie ciepła z środkiem chłodzącym, którego temperatura krytyczna leży poniżej temperatury reakcyjnej, przyczem środek chłodzący prowadzi się w stanie płynnym zamkniętym przewodem. Jako środek chłodzący wchodzi w rachubę przede wszystkim woda pod ciśnieniem.

Przy stosowaniu jako środka chłodzącego wody należy zważać na to, aby uniknąć zbyt daleko posuniętego ochłodzenia masy reakcyjnej oraz ogrzania wody powyżej jej temperatury krytycznej. Osiąga się to przez odpowiednią regulację ilości użytej wody i odpowiedni wybór miejsca wymiany ciepłej. Ilość wody normuje się przez odpowiednie regulowanie szybkości jej strumienia oraz odpowiedni wybór wielkości i kształtu chłodniczych urządzeń.

Ciśnienie w naczyniu, zawierającym materiał reakcyjny, oraz w naczyniu, przez które przepływa woda, najlepiej utrzymywać jednakowe, ponieważ w tym przypadku ściany, oddzielające materiał reakcyjny od środka chłodzącego, nie muszą być wykonane z materiału wytrzymałego na ciśnienie.

Jeśli ciśnienie reakcyjne jest niższe od ciśnienia krytycznego, najwyższa temperatura, do jakiej wolno ogrzać wodę, powinna być niższą od punktu wrzenia przy danym ciśnieniu.

Bardzo korzystnie jest chłodzić materiał, zawarty w naczyniu reakcyjnym, przez przepuszczanie środka chłodzącego przez rury, umieszczone w tym naczyniu.

Chłodzenie w myśl wynalazku przeprowadza się najlepiej w ten sposób, że chłodzi się wewnątrz naczynia reakcyjnego, w przypadku zaś stosowania dwóch lub kilku naczyń reakcyjnych, ustawionych

w szereg, można chłodzenie przeprowadzić pomiędzy jedną lub kilku parami naczyń reakcyjnych. Można też połączyć obie metody razem. Nadmiar ciepła wywiązującego się w naczyniu reakcyjnym przechodzi do wody, która przytem ogrzewa się od 100° do 350°C. Jeśli stosuje się chłodzenie przy pomocy rur wewnątrz naczynia reakcyjnego, urządzenie chłodzące składa się z jednej lub więcej węzownic lub jednej albo kilku wiązek rur, które można umieścić równoległe do siebie. W przypadku prowadzenia procesu w stanie par, można również prowadzić materiał zawierający węgiel przez układ rur, podczas gdy wodę przeprowadza się dookoła układu rur. Jako przykład takiej reakcji w stanie gazowym, można wymienić wytwarzanie benzyn przez uwodornianie olejów średnich w stanie par.

Materiał reakcyjny oraz środek chłodzący prowadzi się w tym samym kierunku albo w przeciwnym. Jeśli stosuje się wiązkę rur równoległych, korzystnie jest jeśli zapewni się jednakową szybkość przepływu materiału w różnych rurach. Jeśli opór wywołany tarciem w różnych rurach nie zapewnia jednakowej szybkości przepływu, osiąga się to przez wprowadzenie dodatkowych środków zwiększających opór, jak np. dysz.

Dla ułatwienia wymiany ciepła korzystnie jest zaopatrzyć chłodzące naczynia w żeberka. Chłodzące naczynia mogą również służyć jako nośniki katalizatora, jeśli ich zewnętrzną stronę powlecze się katalitycznie czynnym materiałem.

W przypadku stosowania rur, ułożonych równoległe, powinna istnieć możliwość łączenia ich zewnątrz lub wewnątrz naczynia reakcyjnego. Najlepiej umieścić to połączenie wewnątrz naczynia reakcyjnego, by tylko jedna rura przechodziła z naczynia reakcyjnego na stronę zewnętrzną.

Naczynia chłodzące, zwłaszcza w postaci rur, osadza się ruchomo tak, iż podczas traktowania płynnego lub ciastowate-

go materiału możliwe jest jednocześnie dobre mieszanie w naczyniu reakcyjnym.

Wodę, stosowaną do chłodzenia, można wykorzystać do wytwarzania wysokoprężnej pary o ciśnieniu mniejszym od ciśnienia panującego nad wodą, np. obniżając ciśnienie nad wodą z 200 atm do 100 lub 50 atm. Woda, sprężona może służyć do odparowywania innych płynów, np. wody, przez pośrednią wymianę ciepłą, a sama wobec obniżenia jej temperatury może być ponownie użyta do chłodzenia.

Parę wysokoprężną można użyć do podgrzania materiału wyjściowego. Również energia, potrzebna do wprowadzania produktów reakcyjnych oraz do cyrkulacji reakcyjnych gazów, może pochodzić od wspomnianej wysokoprężnej pary wodnej.

Uwodornianie w myśl niniejszego wynalazku przeprowadza się w temperaturach $300^{\circ} - 700^{\circ}\text{C}$. Najlepsze wyniki uzyskuje się między 380° a 600°C . Ciśnienie reakcyjne stosuje się z korzyścią powyżej 20 atm, najlepiej powyżej 50 atm, np. 100, 200, 300, 500 lub 1000 atm lub powyżej, a środek chłodzący utrzymuje się przy podobnych ciśnieniach.

Prócz wytwarzania niskowrzących produktów z materiałów zawierających węgiel o wysokim punkcie wrzenia wynalazek obejmuje także rafinację przez uwodornianie olejów smarnych, surowego benzenu, benzyny lub nafty, połączonej z odsiarkowywaniem lub odtlenianiem, oraz wytwarzanie benzyn, nie powodujących stukania, z surowców bogatych w wodór.

Reakcję przeprowadza się z wodorem lub gazem, zawierającym lub wytwarzającym wolny wodór w ilościach dostatecznych, który może również zawierać odpowiednią ilość siarkowodoru lub tlenu węgla lub azotu. Ilości wodoru, wprowadzanego do naczynia reakcyjnego oraz części przyległych, wahają się znacznie w zależności od jakości materiału wyjściowego oraz żądanych produktów. Przeważnie sto-

suje się na 1 tonnę traktowanego materiału 400, 600 lub 1000 m³ wodoru, licząc w warunkach normalnych ciśnienia i temperatury.

Uwodornianie przeprowadza się szczególnie korzystnie w obecności katalizatorów, zwłaszcza takich, które nie ulegają zatruciu przez siarkę.

Najbardziej nadają się katalizatory, zawierające ciężkie metale szóstej grupy układu perjodycznego, zwłaszcza molibden i wolfram, lecz również chrom i uran lub ich związki, cyna, wanad, ren, mangan, cynk, kadm, glin lub kobalt lub ich związki. Dobre wyniki uzyskuje się z tlenkami, wodorotlenkami lub siarczkami metali szóstej grupy układu perjodycznego, zwłaszcza z wysoko aktywnymi siarczkami, wolnymi od tlenu.

Jako materiały wyjściowe można wymienić węgle wszelkiego rodzaju, bitumy, jako takie lub w postaci past lub zawiesin, smoły, oleje mineralne, produkty destylacji, przemiany lub ekstrakcji wspomnianych materiałów. Sposób jest szczególnie korzystny, jeśli uwodornianie prowadzi się w fazie gazowej, a zwłaszcza w obecności wysoko aktywnych katalizatorów, lecz można go również stosować, pracując w fazie płynnej lub stałej.

Sposób utrzymywania temperatury, opisany dla procesu uwodorniania, nadaje się również doskonale do innych egzotermicznych reakcji, zwłaszcza do procesów, przeprowadzanych z wodorem pod ciśnieniem, jak synteza metanolu, synteza benzyny z tlenu węgla i wodoru i synteza amoniaku.

Poniższe przykłady wyjaśniają, w jaki sposób przeprowadza się wynalazek w praktyce.

Przykład I. Niniejszy przykład odnosi się do fig. 1, na której uwidoczniono schematycznie jeden rodzaj urządzenia, nadający się do przeprowadzenia w praktyce sposobu według niniejszego wynalazku.

Drobno zmielony węgiel brunatny miesza się w stosunku 1 : 1 z mieszaniną, składającą się z równych ilości oleju średniego i oleju ciężkiego, otrzymanych przez uwodornienie tego samego węgla. Otrzymaną mieszaninę wprowadza się w *A* wraz z wodorem pod ciśnieniem 200 atm, podgrzanym w wymienniku ciepła *B* i *C* do temperatury 380°C ciepłem, pochodzącym z uchodzących produktów reakcyjnych. Mieszaninę wodoru i węgla brunatnego w postaci pasty przeprowadza się przez podgrzany gazem podgrzewacz *D* i ogrzewa do 430°C. Z tą temperaturą wchodzi mieszanina do pierwszego naczynia reakcyjnego *E*. Do tegoż naczynia wprowadza się rurą *F* i *G* 0,02% (licząc na wagę węgla) doskonale rozdrobnionego katalizatora, składającego się z kwasu molibdenowego i tlenku cynku, zmieszanych z olejem średnim. Dzięki wywiązywanemu ciepłu reakcji temperatura wzrasta do 450°C. Mieszaninę pasty węglowej i uwodorniającego gazu prowadzi się następnie przez wężownicę *H* o podwójnych ścianach. Materiał reakcyjny prowadzi się rurą wewnętrzną w przeciwnym kierunku do wody, płynącej pod ciśnieniem w płaszczu, przyczem oddaje on część swego ciepła.

Materiał reakcyjny wchodzi do następnego naczynia reakcyjnego *J*, do którego wprowadza się dalszą małą ilość katalizatora rurą *K*. Przy wejściu posiada materiał reakcyjny temperaturę około 435°C, a przy części wyjściowej kotła reakcyjnego 455°C. Następnie przechodzi materiał reakcyjny przez wężownicę chłodzącą *L*, również chłodzoną wodą pod ciśnieniem, podobnie jak w chłodnicy *H*. Następnie przechodzi materiał reakcyjny do naczynia reakcyjnego *M*, posiadając przy wejściu temperaturę 440°C. Jeśli pożądane, można wprowadzić dalszą ilość katalizatora przewodem *N*. Opuszczając naczynie reakcyjne *M*, produkty reakcyjne posiadają temperaturę około 460°C. Produkty reakcji chłodzi się w trzeciej wężowni-

cy *O* do temperatury 425°C i z tą temperaturą wprowadza do naczynia *P*. W naczyniu tem utrzymuje się pewien stały poziom płynu. Stałe pozostałości i wysokowrzące frakcje olejowe odbiera się z dna naczynia *P*, podczas gdy gazowe i uszlachetnione produkty przechodzą przez regenerator ciepła *C* i *B* i gromadzą się w rozdzielaczu *Q*. Gazy uchodzą z górnej części rozdzielacza i po oczyszczeniu dożądanego stanu stosuje się je ponownie w procesie. Składniki płynne, zawierające benzyny i oleje średnie, oddziela się. Pozostałość i ciężkie składniki, zebrane w naczyniu *P*, prowadzi się przez wężownicę chłodzącą *R* i z temperaturą około 165°C wprowadza do naczynia *S*, z którego produkty odprowadza się z rozprężeniem.

Wodę o temperaturze około 100°C spręża się przy pomocy pompy *T* do ciśnienia 200 atmosfer i prowadzi do przewodu rozdzielczego *U*. Stąd prowadzi się wodę do różnych wężownic *R*, *O*, *L* i *H* i w każdej z wężownic podgrzewa do temperatury około 350°C ciepłem, pobranem z produktów reakcyjnych. Ogrzaną wodę prowadzi się do przewodu zbiorczego *V*, a przy *W* obniża się ciśnienie do 50 atm. W ten sposób uzyskuje się wysokoprężną parę o 50 atm, którą prowadzi się do przewodu, rozprzewadającego wysokoprężną parę.

Przykład II. Na fig. 2 uwidoczniono schematycznie inne urządzenie do przeprowadzenia w praktyce sposobu według niniejszego wynalazku.

Olej średni, bogaty w fenole, oddestylowany ze smoły węgla kamiennego, wprowadza się razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm przy *A* do wymiennika ciepła *B*, w którym podgrzewa się go do 400°C, ciepłem pochodzącym z produktów reakcji. Następnie podgrzewa się materiał w podgrzewaczu *C*, ogrzewanym gazem do temperatury 450°, i w *D* wprowadza do naczynia reakcyjnego *E*. Naczynie reakcyjne zaopatrzone jest w dwie rury *F*, przez któ-

re płynie woda pod ciśnieniem 200 atm, która zabiera część ciepła reakcji. W ten sposób utrzymuje się temperaturę w naczyniu reakcyjnym około 450°C. Materiał reakcyjny przechodzi następnie do drugiego naczynia reakcyjnego G. W naczyniu tem znajduje się kilka rur H, które połączone są ze sobą częścią I. Przez rury przepływa woda również pod ciśnieniem 200 atm. Temperatura w drugim naczyniu reakcyjnym G utrzymuje się przy 455°C. Z tego naczynia materiał reakcyjny przechodzi do trzeciego naczynia reakcyjnego K, w którym znajduje się węzownica L, przez którą przepływa woda również pod ciśnieniem 200 atm. Temperatura w tem naczyniu reakcyjnym wynosi około 460°C. Przestrzenie reakcyjne E, G i K wypełnione są katalizatorem, składającym się z siarczku wolframu. Następnie produkty reakcji przechodzą przez regenerator ciepła B i chłodnicę M i gromadzą się w stanie płynnym w naczyniu N, z którego gazy pozostałe odciąga się przy T. Wodę o temperaturze około 100°C spręża się do ciśnienia około 200 atm przy pomocy pompy O i wprowadza się do przewodu rozprowadzającego P, a stąd do licznych rur F, H i L, umieszczonych w naczyniach reakcyjnych E, G i K. W rurach powyższych ogrzewa się wodę do około 350°C i prowadzi następnie do przewodu zbiorczego Q. Przy pomocy zaworu R obniża się ciśnienie do 50 atm i otrzymuje w ten sposób wysokoprężną parę, którą prowadzi się do przewodu rozprowadzającego.

W podobny sposób można regulować temperaturę w innych procesach egzotermicznych, zwłaszcza przeprowadzanych w fazie gazowej, jak np. przy syntezie amoniaku lub metanolu.

Pod nazwą „temperatura reakcji” rozu-

mie się średnią temperaturę, panującą w poszczególnych naczyniach reakcyjnych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania pod ciśnieniem i przy temperaturach powyżej 300°C materiałów zawierających węgiel, znamieny tem, że temperaturę w komorach reakcyjnych reguluje się przez oziębianie masy reakcyjnej w okresie, gdy proces uwodornienia się rozpoczął, lecz jeszcze nie rozwinął w zupełności, zapomocą sprężonego środka chłodzącego, którego temperatura krytyczna leży poniżej temperatury reakcyjnej, przyczem środek ten prowadzi się zamkniętym przewodem w stanie ciekłym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako środek chłodzący stosuje się wodę.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że chłodzący środek utrzymuje się przy ciśnieniu przynajmniej 50 atm, a najlepiej pod ciśnieniem, zbliżonem do ciśnienia reakcyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że chłodzenie odbywa się wewnątrz przestrzeni reakcyjnej, najlepiej przez przeprowadzanie środka chłodzącego przez rury, umieszczone w naczyniu reakcyjnym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że przy zastosowaniu więcej niż jednego naczynia reakcyjnego przeprowadza się chłodzenie w przewodach pomiędzy przynajmniej dwoma naczyniami reakcyjnymi.

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

Fig.1.

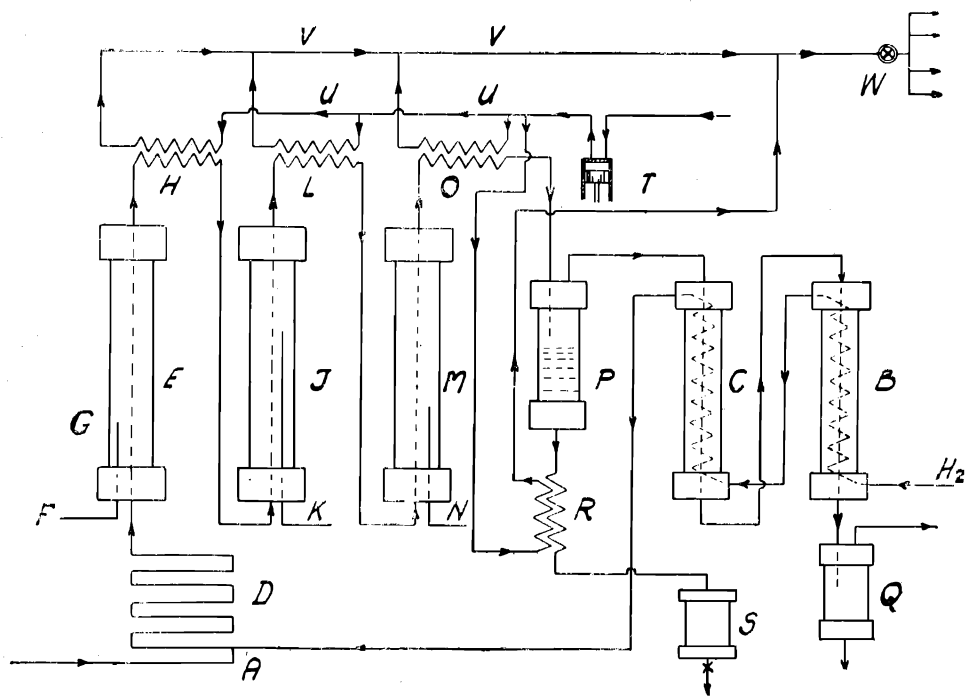


Fig. 2.

