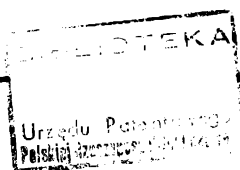


Warszawa, 17 marca 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19509.

Kl. 12 o, 1/05.

Friedrich Uhde
(Dortmund, Niemcy).

Sposób uwodorniania materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 7 września 1932 r.

Udzielono 20 grudnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 8 września 1931 r. (Niemcy).

Wiadomo, że materiały zawierające węgiel, uwodornia się przez oddziaływanie na nie w temperaturze rozpoczynającego się rozkładu mieszaninę mialko rozdrobnionego żelaza i wody. Dostateczne łączenie się z wodorem ma miejsce jednak tylko wówczas, gdy wytwarzanie się wodoru z żelaza i wody odbywa się co najmniej równie szybko, jak rozkład materiału, zawierającego węgiel. Ponieważ jednak pierwsza z tych reakcyj ma przebieg bardzo powolny, proponowano dodawanie ciał przyspieszających ją. Jako takie wymieniano dotychczas miedź lub cynk lub ich tlenki, np.

tlenek cynku. Stwierdzono, że właśnie sole, działające kwaśno, względnie odszczepiające kwasy, jak chlorek magnezowy oraz chlorek glinowy, mają szczególnie skuteczny wpływ na reakcję. To samo albo podobne działanie można jednak osiągnąć zapomocą materiałów, których składnik kwaśny może reagować w zastosowanych warunkach uwodorniania z tlenkami metali ciężkich, jak ma to miejsce z boranami alkaliów i innymi ciałami. Aczkolwiek pod wpływem proponowanych dawniej ciał wywiązywanie się wodoru skutkiem oddziaływania wody na żelazo miało już wprawdzie

znacznie szybszy przebieg, to jednak wymiany żelaza nie można było przeprowadzić całkowicie według równania

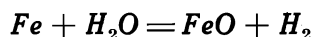


gdyż reakcja ustawała po wymianie mniej więcej połowy użytego żelaza. Jeżeli materiał zawierający węgiel, jak się to przeważnie zdarza, posiada większą zawartość siarki, to reakcja zostaje zahamowana jeszcze wcześniej.

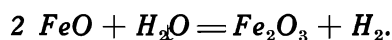
Przy wytwarzaniu się wodoru powierzchnia poszczególnych cząstek żelaza przetwarza się w tlenek, a częściowo w siarczek żelaza, co przeszkadza dalszemu działaniu pary wodnej. Ta wadliwa reakcja z żelazem jest bardzo niekorzystna dla procesu uwodorniania, ponieważ zachodzi konieczność stosowania żelaza w ilości dwa do trzech razy większej od teoretycznie potrzebnej. Do tego dołączają się dalsze trudności przy regenerowaniu w połowie przetworzonego żelaza, ponieważ warstewka siarczku żelaza, powlekająca powierzchnię cząstek, utrudnia redukcję, wobec czego trzeba całą ilość żelaza poddać uprzedniemu prażeniu, przy którym również żelazo metaliczne bez potrzeby zamienia się na tlenek.

Dzięki zastosowaniu dodatku soli o działaniu kwaśnym, względnie soli odszczepiających kwas, można uniknąć tych wszystkich niedogodności. Przeciwno stosowaniu podobnych soli nasuwały się początkowo pewne wątpliwości, ponieważ należało się obawiać silnego zaatakowania aparatury, działającej pod dużym ciśnieniem; obawy te jednak nie sprawdziły się, stwierdzono natomiast nadzwyczajne przyspieszenie reakcji wody z żelazem, a zatem i całego procesu uwodorniania. Szczególnie korzystnymi okazały się: chlorek magnezowy, chlorek amonowy, a w niektórych wypadkach również borany alkaliów.

W razie obecności tych soli reakcja



nie tylko dobiega całkowicie do końca, ale i tlenek żelaza (FeO) zostaje w dalszym ciągu zużyty do wytwarzania wodoru według równania



Np. w razie użycia do przyspieszenia reakcji $MgCl_2$ wytwarza się, w porównaniu z zastosowaniem innych soli, z tej samej ilości Fe prawie trzy razy tyle wodoru, mimo że stosuje się sól w znacznie mniejszej ilości. Wystarcza mianowicie $0,5 - 5\%$ wagi żelaza, podczas gdy np. ciał wymienionych we wstępie trzeba użyć co najmniej $10 - 15\%$, aby otrzymać dostatecznie szybki przebieg reakcji.

Należy jeszcze zaznaczyć, że sole nie muszą być czyste, ale z równym skutkiem można używać roztworów, zawierających sól o oddziaływaniu kwaśnym. Tak np. okazało się, że ługi końcowe przemysłu potasowego, zawierające chlorek magnezu, doskonale nadają się do przyspieszania reakcji.

Przykład I. 10 części pozostałości z ropy naftowej, wrzącej powyżej 350° , miesza się z 3,5 częściami mialko rozdrobnionego żelaza i 2 częściami 3% -go roztworu $MgCl_2$ i wtłacza do wytrzymałej na ciśnienie komory reakcyjnej, utrzymywanej w temperaturze około 450° . Odprowadzony produkt reakcji daje olej, którego 40 części wrze przy 180° , dalszych 35 części przedestylowuje do 300° ; olej o wyższym punkcie wrzenia daje się przerobić na smar lub po raz drugi uwodornić. 95% żelaza przechodzi w postać soli żelazowej.

Przykład II. 10 części surowego benzolu, jaki się otrzymuje przy destylacji płóczkowego oleju benzolowego, wtłacza się do aparatu uwodorniającego w sposób ciągły wraz z 3 częściami mialkiego żelaza

i 2 częściami roztworu $MgCl_2$ i poddaje wzajemnemu oddziaływaniu w temperaturze 450° , a następnie na drugim końcu aparatury odprowadza. Frakcja benzolu, wrząca poniżej 150° , zwiększa się w tym wypadku o 25% w porównaniu z dawniejszą i daje się przez prostą destylację przerobić na benzol silnikowy.

Przykład III. 10 części smoły z węgla brunatnego, wrzącej powyżej 200° i zawierającej znaczną ilość fenolu, poddaje się przy 460° reakcji w aparacie uwodorniającym wraz z 6 częściami miazgi rozdrobnionego żelaza i 3 częściami 6%-go roztworu boranu sodowego, który zawiera ponadto około 1% chlorku amonowego. 22% produktu uwodorniania wrze do 150° , a około 35% do 220° . Zawartość kwaśnych olejów zmniejszyła się z 30% na 8%.

Przykład IV. 100 części trocin drzewnych przetwarza się z 80 częściami żelaza i 40 częściami rozcieńczonego ługu końcowego, stosowanego w przemyśle potasowym i zawierającego około 2% $MgCl_2$, w aparacie do uwodorniania w temperaturze około 440° . Na 100 części suchej substancji drewna otrzymuje się około 50 części oleju.

Przykład V. 10 części bitumicznego węgla miele się wraz z 10 częściami Fe na miazę, a następnie miesza z 5 częściami oleju jako rozpuszczalnika i z 5 częściami 3%-go roztworu $MgCl_2$, tłoczy po jednej stronie do naczynia do uwodorniania, ogrzanego do 440° , a odprowadza po drugiej stronie aparatu. 60% czystego węgla przetwarza się na olej, który zaczyna wrzeć przy 70° , a przedestylowuje się w 75% do temperatury 360° .

Z przykładów tych wynika, że sposób według wynalazku daje możność znacznego zwiększenia działania uwodorniającego w porównaniu z poprzednimi metodami.

Jako rozpuszczalniki dla węgla okazały się korzystniejszymi niż wrzące oleje, jak benzol ciężki, olej lekki i t. d. Rozpuszczalniki te można jednak z dobrym skut-

kiem zastąpić również samym roztworem soli, np. zawiesić miazę mieloną mieszaną węgla i żelaza w takiej ilości roztworu chlorku wapniowego, zadanego niewielką ilością chlorku magnezu, aby powstała w ten sposób pasta dała się jeszcze pompować. Przy takim sposobie pracy uzyskuje się jeszcze lepszy wynik uwodorniania, ponieważ nie zużywa się wcale wodoru na rozpuszczalnik; należy jednak stosować przy tem większe ciśnienie.

Stosowanie roztworu chlorku wapniowego, zawierającego również chlorek magnezu, do przenoszenia węgla daje szczególne korzyści w tych wypadkach, gdy do uwodorniania ma być użyty węgiel, obrabiany zapomocą roztworu chlorku wapniowego i pozbawiony popiołu, ponieważ w takim razie staje się zbyt cennym całkowite oddzielenie roztworu chlorku wapniowego od węgla.

Przyspieszenie reakcji między wodą a żelazem, uzyskane przez zastosowanie kwaśnych soli, daje jeszcze tę korzyść, że aparaturę do uwodorniania można lepiej wyzyskać, ponieważ takie środki do przyspieszania reakcji pozwalają otrzymać o wiele większą wydajność objętościową. Ponieważ reakcja, zachodząca w temperaturach $380^{\circ} - 500^{\circ}$ między wodą a żelazem, jest egzotermiczna, przeto przy użyciu chlorku magnezowego do jej przyspieszenia wyzwala się również większa ilość ciepła, niż przy użyciu innych soli, wobec czego w razie dostatecznego wstępnego ogrzania mieszaniny reakcyjnej ogrzewanie naczynia reakcyjnego staje się wogóle zbędne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania materiałów zawierających węgiel zapomocą powstającego wodoru (in statu nascendi), wytwarzającego się w drodze reakcji wody z miazgą rozdrobionymi metalami, np. żelazem, znamieny tem, że w charakterze środka przy-

śpieszającego wytwarzanie się wodoru dodaje się takich materiałów, z wyjątkiem chlorku cynkowego, które w temperaturze podwyższonej działają kwaśno lub odszczepiają kwas, np. chlorek magnezu, chlorek glinu, albo takich materiałów, których składnik kwaśny zdolny jest w zastosowanych warunkach uwodorniania reagować z tlenkami metali, np. boranów glinu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w charakterze środka przyspie-żającego reakcję stosuje się mieszaniny, zawierające kilka rozmaitych soli, z któ-rych przynajmniej jedna wywołuje w tem-peraturze podwyższonej reakcję kwaśną.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-mienny tem, że w charakterze mieszanin soli stosuje się ługi końcowe przemysłu po-tasowego zawierające chlorek magnezu.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, zna-mienny tem, że roztwory soli lub mieszanin soli oddziaływujących kwaśno lub odszcze-piających kwas stosuje się do zawieszania lub zamiany na emulsje uwodornianych ciał stałych.

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