

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29531.

Kl. 12 o, 1/05.

Friedrich Uhde, Dortmund.

C 10 g, 1/06

Sposób wytwarzania topliwych, stałych lub na wpół stałych węglowodorów bitumicznych ze stałego materiału zawierającego węgiel.

Zgłoszono 25 października 1935 r.

Udzielono 15 stycznia 1941 r.

Pierwszeństwo: 31 października 1934 r. (Niemcy).

Znany jest sposób przekształcania węgla bitumicznego w węglowodory ciekłe, który polega na tym, że węgiel w temperaturach podwyższonych traktuje się dużym nadmiarem wodoru sprężonego. Celem takiego procesu jest wytwarzanie z dużą wydajnością węglowodorów, które są ciekłe w normalnych warunkach i dają się destylować. Żądane wydajności maksymalne można w takim procesie osiągnąć jedynie przy całkowitym nasyceniu wodorem, to jest przy zastosowaniu wodoru w dużym nadmiarze. Za pomocą tego sposobu można, nawet przy użyciu bardzo aktywnych katalizatorów, np. przy przeróbce materiałów zawierających węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf lub drze-

wo, osiągnąć stopień przemiany, nieco przekraczający 90% wydajności teoretycznej.

Znane inne sposoby przeprowadzania węgla w ciekłe związki organiczne polegają na tym, że węgiel traktuje się wodorem pod zwiększonym ciśnieniem w obecności np. ciężkiej benzyny. Przy takich sposobach postępowania otrzymuje się produkty rozpuszczalne w węglowodorach parafinowych, a więc w benzynie.

Poza tym znane są sposoby, według których przy uwodornianiu węgla stosuje się, jako środki rozcieńczające, wysoko wrzące składniki ropy albo smołę oraz nadmiar wodoru, przy czym w tym przypadku otrzymuje się również produkty

rozpuszczalne w węglowodorach parafinowych.

Znany jest również sposób (z patentu polskiego nr 11 101), według którego nie-spiekający się węgiel przez traktowanie go niewielkimi ilościami wodoru przeprowadza się w węgiel spiekający się i dający się koksować w ten sposób, iż pracuje się bez dodatku rozcieńczalników lub rozpuszczalników.

Wykryto, że można z bardzo dużymi wydajnościami otrzymywać cenne produkty dające się stosować do rozmaitych celów, jeśli materiały stałe, zawierające węgiel, traktuje się pod zwiększonym ciśnieniem i w stosunkowo niskich temperaturach wodorem, wziętym w ilości niedostatecznej do całkowitego nasycenia tworzących się produktów — węglowodorów aromatycznych względnie naftenowych.

Jako produkt wyjściowy oprócz węgla kamiennego i brunatnego można stosować również torf, drzewo i materiały podobne. Przeróbka ta prowadzi do prawie całkowitego przekształcenia materiału, zawierającego węgiel, na produkty które są stałe w zwykłej temperaturze, topliwe i rozpuszczalne w węglowodorach aromatycznych albo naftenowych, węglowodory zaś parafinowe, a zwłaszcza olefinowe, wytrącają je z roztworów.

Produkty, otrzymane w ten sposób, są bardzo cenne, gdyż są nadzwyczaj łatwo reaktywne i wykazują niskie punkty zapłonu.

W razie dalszego uwodorniania substancji węglowej za pomocą wodoru coraz więcej części produktu przemiany ulega rozszczepieniu i dalszej przemianie na węglowodory parafinowe względnie olefinowe. W miarę zwiększania się ilości tworzących się węglowodorów parafinowych produkt przemiany pierwotnej, rozpuszczony w mieszaninie reakcyjnej, ulega wytrąceniu, przy czym wskutek występujących reakcyj polimeryzacji staje się on

ostatecznie w niej nierozpuszczalnym. Ponieważ na ogół dalsza przeróbka otrzymanego produktu reakcji polega na oddzieleniu części nierozpuszczalnej od rozpuszczalnej, więc wytrącenie produktu przemiany pierwotnej powoduje tę niedogodność, iż składniki stracone pozostają z pościółem. Również rozrabianie węgla na pastę z olejami średnimi lub ciężkimi wywołuje następnie strącanie się produktu uwodorniania, ponieważ oleje te również zawierają węglowodory parafinowe względnie olefinowe.

Sposób według wynalazku polega na tym, że węgiel w obecności mieszaniny węglowodorów aromatycznych względnie naftenowych traktuje się wodorem pod ciśnieniem, zwykle stosowanym przy uwodornianiu pod ciśnieniem, a więc np. pod ciśnieniem 20 do 300 atm. lub większym w temperaturach około 400°C, a reakcję przerywa się, zanim powstaną znaczne ilości węglowodorów parafinowych względnie olefinowych, co z łatwością się stwierdza przez badanie pobieranych próbek.

Ze względu na dalszą przeróbkę stosuje się mieszaninę węglowodorów, których temperatura wrzenia leży poniżej temperatur reakcji uwodorniania z zastosowaniem ciśnienia względnie może być obniżona poniżej tej temperatury przez zastosowanie próżni, aby przy dalszej przeróbce nie być zmuszonym do poddawania produktu reakcji działaniu ciepła w temperaturach, leżących powyżej temperatury reakcji. Można również stosować węglowodory, wykazujące zdolność wiązania i oddawania wodoru, np. czterohydronaftalen.

Proces według wynalazku przeprowadza się w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną, utworzoną np. z mialko zmielonego węgla, rozrobionego na pastę z 70 — 80%-ami frakcji średniego oleju smołowego z węgla kamiennego na każde 100 części węgla, po uprzednim podgrzaniu w przybliżeniu do 410°C wpompowuje się

wraz z 2 — 5%-ami wagowymi wodoru (licząc w stosunku do czystego węgla) do 1,2 lub 3 stojących autoklawów włączonych kolejno w szereg i zaopatrzonych w mieszkadła. Z aparatury do uwodorniania z zastosowaniem ciśnienia pobiera się mieszaninę za pomocą urządzenia redukującego ciśnienie i sączy. Ponieważ zużycie wodoru jest na początku bardzo duże, więc przy końcu aparatury do uwodorniania z zastosowaniem ciśnienia ciśnienie cząstkowe wodoru znacznie spada, a w ostatnim jej naczyniu (autoklawie) maleje tak dalece, iż pochłanianie wodoru prawie ustaje, a tym samym tworzenie się węglowodorów parafinowych urywa się samorzutnie. Odsączona pozostałość, przemyta i uwolniona od rozcieńczalników, zawiera jeszcze zaledwie 1 — 5% węgla czystego. Pozostałość składa się głównie z popiołu.

Sposób według wynalazku można również wykonywać tak, iż mieszaninę węgla i węglowodorów aromatycznych oraz nftenowych wprowadza się do jednego końca aparatury do uwodorniania z zastosowaniem ciśnienia, a podgrzany wodór do drugiego jej końca.

Zależnie od rodzaju węgla i zapotrzebowania wodoru temperatura reakcji może wynosić około 380 — 425°C, przy czym w poszczególnych autoklawach można utrzymywać różne temperatury. Czas trwania reakcji wynosi na ogół 60 — 90 minut. Przez zastosowanie katalizatorów można czas reakcji skrócić do 40 — 60 minut. Jako katalizatory można stosować wszystkie znane katalizatory uwodorniające, które można wprowadzać np. podczas mielenia węgla.

Przykład I. Wysuszony i zmielony węgiel kamienny, zawierający bitum, rozrabia się na pastę w stosunku 10:8 z destylatem smołowym z węgla kamiennego, wrzącym w temperaturze 250 — 320°C, i traktuje wodorem w temperaturze 410°C pod nadciśnieniem 250 atm. Gdy 4% wa-

gowych wodoru zostanie pochłonięte przez mieszaninę węglową, wówczas gęsto-płynną mieszaninę reakcyjną najpierw się przesącza, np. przez filtry, pod ciśnieniem w temperaturze około 150 — 200°C. Odsączony produkt rozrabia się jeszcze raz z małą ilością destylatu smołowego i znowu sączy, przy czym przy powtarzaniu tej czynności można temperaturę w filtrze jeszcze nieco podnieść. Przywierający jeszcze destylat smołowy odparowuje się za pomocą gorącego gazu i odzyskuje przez skraplanie albo przez oddestylowywanie. Straty w destylacie nie ma wskutek wytwarzania się węglowodorów wrzających w tych samych granicach temperatur. Bitumiczny węgiel kamienny z zagłębia Ruhry, zawierający 6,5% popiołu i 35% składników lotnych, daje następujące wydajności, obliczone w stosunku do węgla czystego:

89,5%	wagowych	odsączonego bitumu węglowego o punkcie krzepnięcia około 85°C,
4,3%	„	gazu, złożonego z dwutlenku węgla, metanu i węglowodorów wyższych,
2,9%	„	wody,
0,8%	strat oraz	
2,5%	„	pozostałości na filtrze w postaci czystego węgla.

W odsączonej pozostałości zawierającej popiół znajduje się jeszcze 2,5 części wagowych substancji węglowej, która nie weszła w reakcję. A zatem całkowita wydajność przemiany wynosi 97,5% węgla czystego, to jest nie zawierającego wody i wolnego od popiołu. W odsączonym bitumie węglowym znajduje się jeszcze 0,10% popiołu.

Przykład II. Węgiel brunatny, w znacznym stopniu podsuszony i mialko zmielony, rozrabia się na pastę w stosunku

10:7,5 z frakcją smołową z węgla kamiennego, wrzącą w temperaturze 180 — 300°C, i dopóty traktuje się wodorem pod nadciśnieniem 250 atm. w temperaturze 400°C, aż zostanie wchłonięte około 3,5% wagowych wodoru.

Ze 100 części wagowych czystego węgla otrzymuje się:

81,4% części wagowych bitumu węglowe-			go, wolnego od popiołu i wykazującego punkt krzepnięcia około 30°C, wody, gazu (przeważnie CO ₂ i nieco metanu), użytego węgla czystego znaleziono jeszcze w odsączonej pozostałości, a więc węgiel ten nie wszedł w reakcję, strat.
7,2	„	„	
8,7	„	„	
1,8	„	„	
0,9	„	„	

Zatem całkowita przemiana wyniosła w przypadku tego węgla brunatnego 98,2%. Bitum węglowy, odsączony od popiołu, zawierał jeszcze 0,12% składników popiołowych.

Zamiast frakcji, otrzymywanych przy destylacji węgla kamiennego, można stosować również pochodne benzenu o podobnych granicach wrzenia oraz frakcje smołowe, zawierające fenol i powstające przy wylewaniu węgla brunatnego, przy czym w tym przypadku najlepiej jest proces prowadzić w ten sposób, ażeby fenole nie ulegały uwodornianiu, tj. nie stosuje się żadnych katalizatorów albo też stosuje się katalizatory nie zawierające wolframu i molibdenu łącznie ze związkami zasadowymi.

Punkt topnienia względnie krzepnięcia produktu ostatecznego można regulo-

wać w szerokich granicach, zmieniając ilość przyłączanego wodoru, a częściowo również odpowiednio dobierając temperaturę. Z większymi ilościami wodoru i w wyższej temperaturze otrzymuje się produkty o niskim punkcie topnienia, natomiast w obecności mniejszej ilości wodoru albo w niższej temperaturze otrzymuje się produkty o wyższym punkcie topnienia. Można również otrzymywać z dobrą wydajnością wysokotopliwe produkty w obecności 1%, a nawet jeszcze mniejszej ilości wodoru, przy czym zwiększa się ilość stosowanych destylatów, np. przy przyłączaniu zaledwie 0,8% wodoru oraz 120 części wagowych destylatu na 100 części wagowych węgla można nawet z węgla brunatnego osiągnąć w temperaturze 385°C wydajności produktów, wynoszące do 92%; jednakże punkt krzepnięcia tak otrzymanego produktu wynosi prawie 100°C.

Punkty topnienia znajdują się między około 20° i 150°C. W takich samych warunkach z węgla brunatnego otrzymuje się zawsze produkt o punkcie topnienia niższym od punktu topnienia produktu otrzymanego z węgla kamiennego, dzięki czemu ma się możliwość stosowania zmian pod względem składu produktu wyjściowego, gdyż można np. stosować mieszaninę węgla brunatnego i kamiennego.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku niniejszego może być korzystna specjalna obróbka wstępna węgla, np. przez wstępne suszenie węgla. Gazy występujące przy rozkładzie obniżają ciśnienie cząstkowe wodoru. Dzięki podwyższonej temperaturze suszenia można część tych gazów rozkładowych już uprzednio usunąć. Węgiel można przez czas krótki ogrzewać do 400°C. Tak potraktowany węgiel brunatny podczas reakcji przyłączania wodoru tworzy jeszcze połowę tej ilości wody i dwutlenku węgla, co węgiel wstępnie nie wysuszony.

Ponadto właściwości produktu osta-

tecznego można jeszcze bardziej ulepszyć przez uprzednie chlorowanie węgla. Chlorowanie daje tę korzyść, iż ułatwia pochłanianie wodoru. Stałe lub na wpół stałe produkty uwodorniania węgla chlorowanego posiadają punkty topnienia nieco niższe od punktów topnienia produktów otrzymanych w odpowiednich warunkach z węgla nie obrobionego.

Przez zastosowanie katalizatorów można czas reakcji znacznie skrócić. Można stosować znane katalizatory uwodorniające i dodawać ich podczas mielenia węgla. Stwierdzono, że sposób według wynalazku niniejszego można zwłaszcza korzystnie przeprowadzać z katalizatorami, umieszczonymi na stałe. Jako takie katalizatory można np. stosować stopy metali, wywalcowane na taśmy i umieszczone w naczyniu reakcyjnym tak, ażeby stałe i ciekłe składniki reakcji mogły przez nie przepływać bez przeszkody. Zamiast taśm metalowych można np. stosować mieszaniny sproszkowanych substancji, służących jako katalizatory, rozrobione z wodą i wsmarowane w oczka gęstych siatek drucianych albo umieszczone na innych podłożach, jak np. sfałdowanych taśmach itd. Podłoża, jak siatki druciane, wypełnione lub obłożone w ten sposób masą kontaktową zwija się jeszcze na wilgotno, następnie suszy i ewentualnie przez redukcję przeprowadza w stan katalitycznie czynny.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku można stosować jako surowiec do wyrobu lakieru czarnego oraz w przemyśle graficznym, jako czarną farbę, do napawania papy w przemyśle papowym oraz jako materiał impregnacyjny, a także do budowy dróg jako materiał bitumiczny. Wreszcie nadają się one jako paliwo, np. w stanie stopionym, do palenisk olejowych (ropowych) lub jako surowiec do otrzymywania olejów przez uwodornianie pod ciśnieniem.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje większą zawartość wodoru aniżeli węgla i tym różni się korzystnie od tak zwanego wyciągu węglowego. Posiada on ponadto bardzo korzystny punkt zapalności i punkt zapłonu, wobec czego można go stosować w stanie sproszkowanym, stopionym lub rozpuszczonym jako materiał pędny do silników spalinowych.

Wyniki, osiągnięte za pomocą takich materiałów pędnych do silników, wyjaśniono bliżej w poniższym przykładzie.

Produkt stały, wytworzony z węgla brunatnego, zawierający 7,8% wodoru i posiadający punkt topnienia około 70°C, rozpuszczono w stosunku 2 : 1 we frakcji oleju smołowego z węgla kamiennego i roztwór ten, podgrzany do temperatury około 60°C, wtrysnięto do trzycylindrowego silnika Diesla z komorą wstępną o mocy 30 KM i 600 obrotach na minutę. Silnik pracował bez zarzutu przy wszystkich obciążeniach. Silnik można puścić w ruch bez oleju zapłonowego. Przy zwiększeniu ilości oleju smołowego do 50% silnik pracował aż do $\frac{1}{5}$ obciążenia bez przerywań. Dopiero na biegu wolnym ujawniły się przerywania, które należy przypisać znacznemu opóźnieniu zapłonu przez olej smołowy. Z samym olejem smołowym silnik pracuje bez zarzutu tylko przy pełnym obciążeniu. Szkodliwych osadów ani pozostałości po spalaniu nie stwierdzono.

Oprócz węglowodorów aromatycznych względnie naftenowych można stosować, jako rozpuszczalniki, produkty wytwarzane przez wylewanie produktów otrzymywanych sposobem według wynalazku, które otrzymuje się z wydajnością do 60% wagowych w odniesieniu do materiału wyjściowego. Jako rozpuszczalniki można stosować np. olej smołowy z węgla kamiennego rozcieńczony olejem gazowym oraz uwodorniony olej smołowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania topliwych stałych lub na wpół stałych węglowodorów bitumicznych ze stałego materiału zawierającego węgiel przez traktowanie wodorem pod ciśnieniem w temperaturze wyższej, znamienny tym, że materiał węglowy zawieszony w węglowodorach aromatycznych lub naftenowych traktuje się w temperaturze około 380 — 425°C i pod ciśnieniem, zwykle przy uwodornianiu stosowanym, większym od około 20 atm. wodorem wziętym w ilości 2 — 5% wagowych w stosunku do wagi węgla pozbawionego wody i wolnego od popiołu, przy czym dba się o to, aby uwodornianie nie posunęło się tak daleko, by nastąpić mogło wydzielanie

przez wolne od wodoru węglowodory produktów o charakterze asfaltu.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że stosuje się katalizatory uwodorniające, ukształtowane lub osadzone tak, iż mieszanina reakcyjna przepływa przez katalizator bez przeszkód.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że materiał węglowy przed uwodornianiem poddaje się silnemu suszeniu przez krótkotrwałe ogrzanie aż do temperatury 400°C lub umiarkowanemu chłodowaniu.

Friedrich Uhde.

Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.