

1 sierpnia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 1/04

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIŚ PATENTOWY

Nr 5993.

Kl. 12 o 1.

Georges Patart  
(Paryż, Francja).

### Sposób obróbki paliwa w celu otrzymywania półproduktów.

Zgłoszono 13 marca 1926 r.

Udzielono 30 września 1926 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1925 r. (Francja).

Już oddawna zauważono, iż skoro zwykły rozkład pirogenacyjny prowadzony w celu wydzielania z paliwa stałego (jak np. oleju, lignitu, torfu, drzewa i t. d.) i wogóle z węglowodorowych związków organicznych półproduktów bardziej cennych, zastąpić obróbką zapomocą rozpuszczalników organicznych, najkorzystniej pod ciśnieniem i w temperaturze podwyższonej, lub zapomocą prądu gazu gorącego (np. wodoru), wówczas półprodukty ciekłe oddzielają się w ilości większej i nie rozkładają się na metan i wodór. Ponadto zauważono, że w celu otrzymania z paliwa ciekłego (olejów mineralnych lub ropy naftowej, olejów łupkowych, roślinnych lub zwierzęcych) lub z odpadków, otrzymywanych przy obróbce pa-

liwa innego pochodzenia (mazi pogazowej, mazutu, odpadków otrzymywanych przy krakowaniu, naftalenu, smoły, gumy i t. d.) korzystnie jest przy rozdzielaniu tych produktów na różne składniki zapomocą rozpuszczalników bardziej lotnych, działać pod ciśnieniem i w temperaturze podwyższonej lub destylować je również pod ciśnieniem i w prądzie gazu gorącego, jak np. w obecności wodoru, który uniemożliwia odwodornianie pewnych składników.

Rozpowszechnieniu tych sposobów stałyby jednak na przeszkodzie wysokie koszty jakie pociąga za sobą sprężanie cieczy lub gazów pomocniczych, jak również i odzyskiwanie ciepła wprowadzonego.

Obecnie wykryto, iż istnieje znaczna

ilość procesów chemicznych, przemysłowych, w których rozporządza się zupełnie darmo znacznymi ilościami gazu i cieczy, poddanych znacznemu ciśnieniu i posiadających temperaturę wysoką, skład których nadaje się do wyciągania półproduktów wartościowych, zawartych w paliwie stałym lub ciekłym i wogóle w związkach organicznych pochodnych węglowodorów.

Tego rodzaju procesami są syntezy gazowe, egzotermiczne, prowadzone pod ciśnieniem, szczególnie zaś syntezy węglowodorów, aldehydów, ketonów i t. d. otrzymane działaniem ciepła, ciśnienia i katalizatorów na mieszaniny gazowe, składające się z tlenku węgla, wodoru lub z zawierających znaczne ilości tego ostatniego węglowodorów.

W celu przeprowadzenia podobnej obróbki, mieszaninę gazową (o której mowa powyżej), wypływającą z komory reakcyjnej i posiadającą temperaturę około 200°—600°C, z której przez ochładzanie usunięto ciekłe węglowodory, alkohole, ketony i t. d., skraplające się pod ciśnieniem wysokim i którą można ogrzać przez wymianę ciepła lub bezpośrednio należy utrzymywać w obiegu pod ciśnieniem bardzo wysokim.

Gazy te i ciecz znajdujące się pod ciśnieniem i posiadające temperaturę wysoką, można zużytkować do wszelkiego rodzaju wyciągania (ekstrahowania), o którym mowa powyżej, unikając kosztów dodatkowych, związanych ze sprężaniem i ogrzewaniem tych gazów i cieczy.

Można np. sprężony gaz gorący, wypływający z komory reakcyjnej, skierować w postaci prądu stałego do jednego lub kilku autoklawów, urządzonych specjalnie w tym celu, w których umieszcza się podlegające rozszczepianiu związki organiczne, jak np. oleje, lignity lub drzewo; gazy te unoszą ze sobą do skraplacza półprodukty lotne, a jednocześnie pary, wytworzone podczas reakcji katalitycznej łączą się lub nie łączą z powyższymi półproduktami. Ze

skropliny, otrzymanej w ten sposób, odciąga się różne zawarte w niej składniki za pomocą odparowania, destylacji cząstkowej, lub w razie potrzeby, rektyfikacji.

Można również np. w skraplaczu stosowanym przy syntezie głównej zatrzymać pewną część skropliny, którą ogrzewa się bądź zapomocą ciepła, zawartego w innych produktach, bądź bezpośrednio, bądź też, stosując jednocześnie oba sposoby ogrzewania, i kieruje tę ciecz zapomocą pompy do jednego lub kilku autoklawów, zawierających podlegające rozszczepieniu związki organiczne, wydzielając w ten sposób produkty rozpuszczalne, przyczem ciecz, wypływająca z autoklawu, może ogrzewać ciecz dopływającą.

Lub też wreszcie można stosować jednocześnie wypływające z komory reakcyjnej sprężone gazy gorące i ciecz, gromadzącą się w skraplaczu, działając niemi bądź jednocześnie, bądź kolejno na podlegające rozszczepieniu związki organiczne. W tym wypadku ciecz spływa w autoklawie z góry nadół, gaz zaś płynie odwrotnie, przyczem ciecz wypływając z autoklawu, ogrzewa ciecz dopływającą.

Gazy i ciecz można uruchamiać w sposób najrozmaitszy, zależnie od związków obrabianych, jak również i sposobu ich rozmieszczenia w autoklawie i budowy tych ostatnich. Skoro przerabia się ciała stałe jak oleje, lignity i torf, korzystnie jest ułożyć je w autoklawie na przegrodach dziurkowanych, a to w tym celu, aby gaz mógł przepływać zdołu.

Skoro przerabia się ciała ciekłe lub gęstsze, natenczas gaz lub ciecz doprowadza się zapomocą rur, zanurzonych w tych ciałach, lub zapomocą bełkotki.

Substancje, szczególnie substancje stałe, w celu obróbki korzystnie jest umieścić w kotłach lub koszach stożkowatych o dnach dziurkowanych lub niedziurkowanych, które umieszcza się następnie bardzo szczególnie w takiegoż kształtu autoklawach.

Te ostatnie można nakrywać pokrywą odejmowalną, uszczelnioną hydraulicznie w ten sposób, aby można ją było szybko nakładać i zdejmować, co umożliwiałoby łatwe wyjmowanie kosza lub kołpaka i zastąpienie go innym napełnionym świeżym ładunkiem podlegającego obróbce produktu.

Autoklawy można włączyć w jeden i ten sam obieg gazowy lub cieczy równolegle lub w szereg, a to w celu większego lub mniejszego wyczerpania produktu obrabianego lub w celu przedłużenia działania gazu lub cieczy, lub wreszcie w celu ochłodzenia autoklawu przez czas niezbędny, bez zmniejszenia jednak wydajności ogólnej.

Produkty gazowe, wydzielające się podczas obróbki produktów rozszczepianych i nieskroplone w skraplaczu można dołączyć do obiegu gazowego reakcji głównej, lub usunąć w jakikolwiek bądź znany sposób, jak np. przez skraplanie cząstkowe, zapomocą rozprężania, z wykonaniem lub bez wykonania pracy zewnętrznej, bądź przez ochładzanie pod ciśnieniem zapomocą postronnego źródła zimna.

Odpadki stałe lub ciekłe, pozostałe w autoklawie, można zużytkować w jakikolwiek bądź sposób znany do utrzymywania częściowo lub całkowicie mieszaniny gazowej, zawierającej tlenek węgla, wodór, lub węglowodory zasobne w wodór, która to mieszanina służy do reakcji syntetycznej lub też, dzięki własnościom szczególnym może być zastosowana do innego celu.

W celu dokładniejszego zrozumienia istoty wynalazku niniejszego, poniżej przytacza się, jedynie tytułem przykładu, sposób zastosowania wynalazku w praktyce, co jednak nie ogranicza zastosowania tegoż.

Przykład I. Zakłada się, że przebiega reakcja syntetyczna, która polega głównie na otrzymywaniu węglowodorów i ich pochodnych tlenowych w warunkach, wyszczególnionych w patencie francuskim Nr 468 427 oraz w patencie niemieckim Nr 293 787; gaz zapomocą pompy utrzymuje

się w obiegu zamkniętym, która to pompa doprowadza gaz nieprzereagowany i nieskroplony, jako taki, do komory reakcyjnej, utrzymując ciśnienie 250 atm.

Stosownie do wynalazku niniejszego, między ostatnią komorą katalityczną i skraplacz włącza się jeden lub kilka autoklawów, napełnianych olejem tak zwanym koksowniczym, zawierającym np. 22% ciał lotnych; gaz, wypływający z komory katalitycznej, mający temperaturę około 420°—450°C, pod ciśnieniem 250 atm, przepływa przez autoklawy zdołu do góry. Po trzech godzinach obróbki, węgiel zostaje zredukowany do 60% swej wagi pierwotnej i staje się porowatym o wyglądzie błyszczącym, podczas gdy skroplina wzbogaca się w produkty lotne o znacznej wartości cieplnej, amoniak, smołę ciekłą, metan i inne węglowodory nasycone.

Można wreszcie zwiększyć znacznie wydajność produktów lotnych, ogrzewając sztucznie do 750—800°, przed wlotem do autoklawu, gazy wypływające z komory reakcyjnej i odzyskując ciepło w nich zawarte po wylocie z autoklawu.

Koks, nagromadzony w autoklawie jako pozostałość, można zużyć do otrzymywania reagującej mieszaniny gazowej.

Przykład II. Zakładając, że reakcja syntetyczna, polegająca na otrzymywaniu metanolu syntetycznego zapomocą połączenia składników mieszaniny gazowej, przebiega w obecności katalizatorów, która to mieszanina zawiera w przybliżeniu jedną objętość tlenku węgla, dwie objętości wodoru i zmienne ilości metanu i azotu, pracę prowadzi się w sposób, opisany w patencie francuskim Nr 540 543, przy czem temperatura komory reakcyjnej wynosi 300°C i ciśnienie 300 atm.

Między ostatni aparat katalityczny i skraplacz włącza się jeden lub kilka autoklawów, w których umieszcza się odpadki drzewne sosny (trociny lub gałęzie drzew ściętych), poczem przepuszcza się przez nie

jednocześnie, zdołu do góry wypływające z komory reakcyjnej gazy gorące i zgóry nadół mniejszą lub większą część cieczy, zawierającej metanol, doprowadzając ją zapomocą pompy do dolnej części skraplacza i ogrzewając wypływającymi z autoklawu gazami i cieczą gorącą.

W ten sposób ciecz, wypływająca z autoklawu zawiera oprócz metanolu nierozłożonego, olejek sosnowy, aceton, alkohol izoprylowy i kwas octowy, będące wyciągiem drzewnym, podczas gdy gazy unoszą z sobą dodatkowe ilości wodoru, tlenu, węgla i metanu z pewną ilością etylenu i jego pochodnych; te ostatnie kondensuje się następnie w obecności katalizatora w postaci węglowodorów ciekłych w sposób opisany w patencie francuskim zgłoszonym 7 lutego 1925 roku na „Sposób otrzymywania jednocześnie alkoholu metylowego i węglowodorów ciekłych”.

Węgiel, zawarty w drzewie, nagromadzony w autoklawie, można zużyć do wytwarzania reakcyjnej mieszaniny gazowej lub do innego celu.

Przykład III. Zakładając iż główna reakcja syntetyczna przebiega w sposób opisany w patencie francuskim, zgłoszonym dn. 7 lutego 1925 na „Sposób otrzymywania jednocześnie alkoholu metylowego i węglowodorów ciekłych” mieszanina gazowa składa się z jednej objętości etylenu, jednej objętości tlenu węgla i dwóch objętości wodoru, przyczem reakcja prowadzi się pod ciśnieniem 850 atm i komorę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 300°C.

Miedzy ostatni aparat katalityczny i skraplacz włącza się stosownie do wynalazku niniejszego, jeden lub kilka autoklawów, w których umieszcza się oleje ciężkie z ropy naftowej, naftalen lub pozostałość z destylacji olejów mineralnych lub roślinnych, poczem wprowadza się zapomocą bełkotki gaz, wypływający z komory reakcyjnej przed jego wlotem do skraplacza, po

podniesieniu temperatury do 430°—450°C lub też bez podnoszenia temperatury.

W ten sposób w skroplinach zwiększa się znacznie zawartość olejów lekkich, tak dzięki wprowadzeniu części ciał, umieszczonych w autoklawie, jak i dzięki zwiększeniu się w gazie ilości węglowodorów nasyconych.

Oprócz wypadków przytoczonych poprzednio i opisanych w przykładach powyższych, sposób, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, nadaje się, nie wychodząc poza ramy wynalazku, do wszelkiego rodzaju przeróbek, mających na celu otrzymywanie z substancyj organicznych, stosowanych w przemyśle, półproduktów określonych. Ponieważ tylko część gazu lub cieczy, otrzymywanych przy głównej reakcji syntetycznej, stosuje się do obróbki paliwa lub rozszczepianych substancyj organicznych, więc produkty ciekłe lub gazowe, otrzymywane przy obróbce powyższej, zbiera się oddzielnie od produktów lub gazów, otrzymywanych przy reakcji głównej; ponadto gaz, wypływający z komory reakcyjnej można uwolnić uprzednio całkowicie od zawartych w nich i dających się skroplić ciał przed skierowaniem go do autoklawu, wypełnionego tworzywem, podlegającym obróbce, i po ogrzaniu go gazem, wypływającym z komory reakcyjnej i autoklawu; to samo dotyczy i cieczy. Wymianę ciepła między gazem i cieczą lub między cieczą i gazem ułatwia znacznie gęstość, jaką posiada gaz wskutek sprężania.

Katalizatory można połączyć z paliwem stałym lub zanurzyć w cieczach, podlegających obróbce według wynalazku niniejszego. Ramy opisu niniejszego nie pozwalają na opisanie szczegółowe urządzeń, stosowanych w każdym poszczególnym wypadku, lecz wystarczają do zrozumienia sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku, który polega na stosowaniu do obróbki paliwa lub ciał organicznych gazów lub cieczy sprężonych, stanowiących część obiegu

głównej reakcji syntetycznej oraz ciepła przez nich wytworzonego lub w nich zawartego.

### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozszczepiania tworzywa organicznego, szczególnie paliwa, znamienny tem, że tworzywo powyższe traktuje się związkami ciekłymi lub gazowymi, nadającymi się do wyciągania zawartych w nim produktów, które to związki pochodzą, będąc sprężone i posiadając temperaturę wysoką, z procesów chemicznych, przemysłowych, przy których rozporządza się znacznymi ilościami gazu i cieczy, znajdujących się pod bardzo wysokim ciśnieniem i posiadających temperaturę wysoką.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rzeczzone związki ciekłe i gazowe pochodzą z procesów syntetycznych, egzotermicznych, prowadzonych pod ciśnieniem i temperaturze wysokiej, dla których produktem wyjściowym jest mieszanina gazowa.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że rzeczzone związki ciekłe lub gazowe pochodzą z przeróbki katalitycznej mieszaniny gazowej, zawierającej tlenek węgla, wodór i ewentualnie węglowodory zasobne w wodór.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związki ciekłe lub gazowe ogrzewa się, przed ich zetknięciem się z tworzywem,

podlegającym obróbce, zapomocą cieczy lub gazu, otrzymanych ostatecznie.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że produkty gazowe, pochodzące z obróbki tworzywa organicznego, doprowadza się całkowicie lub częściowo do wyjściowej mieszaniny gazowej.

6. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że odpadki otrzymane z podlegającego obróbce tworzywa organicznego zużywa się, np. spalając je niecałkowicie, do otrzymywania części wyjściowej mieszaniny gazowej.

7. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że stosuje się autoklawy, najkorzystniej o zamknięciu hydraulicznem, łączonerównolegle lub w szeregi i połączone bądź z wylotem gazowym komory, w której przebiega proces chemiczny przemysłowy, bądź z odbieralnikiem produktów, otrzymywanych przy tym procesie, przyczem podlegające obróbce tworzywo umieszcza się w autoklawie w ten sposób, aby przez nie mogły przepływać gaz i ciecz.

8. Wykonanie sposobu według zastrz. 7, znamienne tem, że podlegające obróbce tworzywo organiczne umieszcza się w zbiornikach oddzielnych, które można wstawiać do autoklawów.

Georges Patart.

Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

