

URZĄD PATENTOWY



COMB 31/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 14767.

Kl. ~~12 i 33~~

12, 31/10

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).**Sposób regeneracji węgla absorbcyjnego.**

Zgłoszono 24 grudnia 1928 r.

Udzielono 13 października 1931 r.

Pierwszeństwo: 24 grudnia 1927 r. dla zastrz. 1, 4, 7 i 8; 8 czerwca 1928 r. dla zastrz. 2 i 3 (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy regeneracji chłonnego węgla w kawałkach, stosowanego do usuwania pewnych materiałów z mieszanin gazów i par lub z cieczy. Składniki absorbowane przez węgiel zostają z niego usunięte przez ogrzewanie lub traktowanie na gorąco obciążonego węgla tak zwanymi gazami płócnymi, po czym węgiel można ponownie stosować do pochłaniania.

W wielu przypadkach, np. przy otrzymywaniu benzolu z gazu świetlnego lub koksowniczego, taka regeneracja węgla za pomocą podanej prostej metody nie nadaje się. Przy każdym obciążeniu i regenera-

cji węgla pozostają w nim pewne składniki, których ilość stopniowo wzrasta, obniżając w ten sposób chłonność węgla. Po większej ilości okresów pracy węgiel wymaga gruntownej i istotnej regeneracji.

Wiadomo, że węgiel absorbcyjny, stosowany do celów odbarwiania, można zregenerować, ogrzewając go w obecności aktywnych gazów, zawierających tlen, i spalając częściowo ten węgiel, przyczem proces odbywa się w ten sposób, że węgiel utrzymywany jest stale w stanie sproszkowanym w zawieszeniu w atmosferze gazowej lub też miazki lub drobnodziarnisty węgla podczas całego procesu regeneracji

jest stale mieszany, np. zapomocą odpowiednich urządzeń mieszających.

Jednakże jeżeli zostanie poddany regeneracji w sposób powyższy przy stałym mieszanin węgiel ziarnisty, zwłaszcza gruboziarnisty, wówczas nie daje się uniknąć zmiany wielkości poszczególnych cząsteczek węgla, powodowanej przez wzajemne mechaniczne ocieranie się tych cząsteczek przy wysokiej temperaturze. Okazuje się jednak, że w większości wypadków zastosowania węgla absorbcyjnego nadzwyczaj ważne jest unikanie tego zmniejszania się rozmiarów poszczególnych cząsteczek węgla. Poza tem powyższy sposób posiada tę wadę, że gazy doprowadzane do węgla, przed zetknięciem się z tym ostatnim, muszą być podgrzewane do stosunkowo wysokiej temperatury, ponieważ wskutek wymiany ciepła, zachodzącej w całej masie, a wywołanej przez zmieszanie tej masy, trzeba od początku całą masę ogrzać zapomocą tych doprowadzanych gazów do temperatury regeneracji.

Pod tym względem okazało się bardzo korzystne przeprowadzać regenerację stopniowo strefami, przyczem przy posuwaniu się strefy regeneracji zachodzi pewne ochłodzenie dopiero co zregenerowanych warstw węgla wskutek ogrzewania przez nie dopływających gazów i równocześnie podgrzewania warstw węgla, które mają być regenerowane ciepłem, zawartem w gazach odlotowych strefy regeneracji. Powyższy sposób przeprowadzenia procesu regeneracji jest tylko wtedy możliwy, gdy traktowanie węgla zachodzi stosownie do wynalazku z pominięciem stałego wzajemnego przemieszczania poszczególnych cząsteczek węgla.

Zgodnie z wynalazkiem, regeneracja takiego wyczerpanego węgla aktywnego w kawałkach odbywa się w sposób nadzwyczaj prosty, a mianowicie przez traktowanie tego węgla mieszaninami gazów i par,

zawierających wolny tlen, przyczem mieszanie kawałków węgla zostaje całkowicie usunięte; ilość wolnego tlenu w tych mieszaninach wynosi mniej aniżeli 8%, np. 2 do 8% objętości, a temperatura, w jakiej doprowadza się je do węgla, nie powinna znacznie przekraczać 250°C, a najkorzystniej gdy jest utrzymywana w granicach 120—200°C. W ten sposób z jednej strony, w przeciwieństwie do znanych sposobów, według których doprowadzanie gazów uskuteczniane jest przy znacznie wyższych temperaturach, unika się znacznego spalania właściwej substancji węgla aktywnego, a z drugiej strony osiąga się, bez jakiegokolwiek dodatkowego doprowadzenia ciepła, zupełne utlenienie zanieczyszczeń węgla, które mają być usunięte. Węgiel absorbcyjny w kawałkach można regenerować w warstwie nieruchomej lub też w ruchomej. W tym ostatnim wypadku, np. przy ciągłości procesu, należy jedynie starać się o to, aby zachodził jedynie przesuw całej masy, unikając, w miarę możliwości, przemieszczania wzajemnego poszczególnych cząsteczek węgla.

Stężenie tlenu, jakie trzeba zastosować, szybkość przepływu gazów, temperatura wewnątrz warstwy węgla i temperatura doprowadzanych gazów regeneracyjnych zależą od gatunku samego węgla aktywnego i od rodzaju oraz ilości szkodliwych zanieczyszczeń. Naogół stężenie tlenu oraz doprowadzanych gazów regeneracyjnych zależne są od siebie o tyle, że np. wyższe stężenia wymagają niższych temperatur i odwrotnie.

Do wykonania sposobu według wynalazku odpowiednie okazały się, między innymi, mieszaniny powietrza z parą wodną z domieszką lub bez domieszki innych gazów, np. gazów spalania. Regenerację można prowadzić w prostych zbiornikach, w razie potrzeby, w pochłaniaczach, służących do absorbcji. Można ją prowadzić

pod ciśnieniem zwykłym, zwiększonym albo zmniejszonym, przyczem do warunków ciśnienia należy dostosować stężenie tlenu oraz temperaturę. Węgiel chłonny tak się rozmieszcza w zbiornikach, iż wypełnia on cały lub większą część przekroju, dzięki czemu uwalniające się przytem ciepło zostaje możliwie całkowicie wyzyskane.

Przy wykonaniu sposobu według wynalazku, przeznaczony do regeneracji węgiel w kawałkach w prostym zbiorniku, zabezpieczonym od promieniowania ciepła, traktuje się w spokojnie leżącej warstwie gazami regeneracyjnymi, zawierającymi tlen i płynąciami np. zdołu do góry. Należy przytem tylko najniżej leżącą warstwę węgla, stykającą się najprzód z gazami, doprowadzić do temperatury, w której rozpoczyna się utlenianie tlenem lub mieszaniną gazową, zawierającą tlen.

Skoro utlenianie przy miejscu wpustowem rozpocznie się, temperatura wewnątrz warstwy węglowej wzrasta dzięki mocno egzotermicznej reakcji utleniania. Wtedy zawartość wolnego tlenu w doprowadzanych gazach można tak nastawić, żeby utlenianiu ulegały tylko szkodziwe zanieczyszczenia bez znacniejszego utleniania samego węgla chłonnego. Niespodzianie okazało się, jak to jest wyżej zaznaczone, że do rozpoczęcia procesu regeneracji przeważnie wystarczają zupełnie niskie temperatury. Jeśli, np. przy wprowadzaniu pary wodnej przegrzanej tylko do 180°C z dodatkiem około 20% powietrza, miejsce wpustowe osiągnie tę temperaturę, to wewnątrz warstwy węgla następuje szybko żywa reakcja utleniania zanieczyszczeń. W warstwie węgla tworzy się strefa reakcyjna w stosunkowo wysokiej temperaturze, np. $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, posuwająca się w kierunku przepływu gazów. W miarę utleniania zanieczyszczeń, w pewnym miejscu strefy reakcyjnej temperatura zaczyna stopniowo cofać się. Przytem

zregenerowany węgiel ochładza się drogą wymiany ciepła z płynąciami gazami, podczas gdy węgiel, znajdujący się przed strefą reakcyjną, zostaje podgrzany przez gazy spalinowe do temperatury reakcyjnej, przyczem dzięki rozkładowi termicznemu znaczna część zanieczyszczeń zostaje usunięta. Po skończonej regeneracji temperatura we wszystkich częściach warstwy węglowej zrównywa się samorzutnie z temperaturą doprowadzanych gazów.

W celu zapoczątkowania procesu regeneracji, można węgiel, np. zapomocą powietrza, podgrzać prawie do temperatury spalania i dopiero wtedy doprowadzić parę lub inne gazy rozcieńczające.

Przy regeneracji węgla, które w niskich temperaturach jeszcze nie zaczynają się utleniać, można pod warstwę węgla chłonnego podłożyć warstwę materiału łatwiej się utleniającego, np. węgla obciążonego materiałami o bardzo niskiej temperaturze zapalności, albo też można materiały takie ułożyć w części materiału, przeznaczonego do regeneracji, leżącej najbliżej wpustu gazów.

Temperatura wprowadzanych gazów podczas całego procesu regeneracji nie powinna przekraczać granicy, powyżej której rozpoczyna się utlenienie węgla; można ją nawet po rozpoczęciu regeneracji jeszcze dalej obniżyć, np. w wypadku użycia mieszaniny pary wodnej z powietrzem, do temperatury, w której para wodna zaczyna się skraplać. Przy zastosowaniu np. mieszanin powietrza i kwasu węglowego, można nawet powrócić do zwykłej temperatury tak, iż z wyjątkiem zapoczątkowania procesu regeneracyjnego, można całą potrzebną ilość ciepła pokryć przez ciepło utleniania zanieczyszczeń, znajdujących się na węglu.

Jeżeli temperatura doprowadzanych gazów będzie dochodziła do podanej temperatury maksymalnej lub będzie od niej

wyższą, wtedy egzotermiczną reakcję wewnątrz warstwy węglowej należy tak uregulować, żeby nie przekroczyć temperatury, w której sama substancja węglowa pozostaje jeszcze nietknięta. Naogół ze względów ekonomicznych stosuje się możliwie wysoką zawartość tlenu w dopływającej mieszaninie gazowej, utrzymując mieszaninę w odpowiednio niskiej temperaturze.

Proces regeneracyjny można z łatwością uczynić ciągłym, np. usuwając od dołu, w miarę szybkości reakcji, węgiel zregenerowany oraz dopełniając zbiornik od góry nowym węglem, przeznaczonym do regeneracji.

W pewnych przypadkach szczególnie korzystnym okazało się uprzednie oczyszczenie przeznaczonego do regeneracji węgla aktywnego przez potraktowanie go odpowiednimi rozpuszczalnikami, nadającymi się do usunięcia z niego pewnych zanieczyszczeń przez rozpuszczenie.

Jeśli szkodliwe składniki składają się częściowo z substancji nieorganicznych, które przez utlenienie nie dają się przeprowadzić w związki lotne, to przed albo po właściwym procesie regeneracji pożądane jest traktowanie kwasami lub alkaliami oraz następujące po nim przemywanie wodą.

Opisany powyżej nowy sposób regeneracji uszkodzonego węgla chłonnego w kawałkach stanowi, w porównaniu z dotychczas stosowanymi sposobami, znaczny postęp techniczny, polegający na tym, że regenerację można skutecznie w bardzo prostej aparaturze przy małym nakładzie energii cieplnej.

Osiąga się to z jednej strony przez zastosowanie przeznaczonego do regeneracji węgla aktywnego w kawałkach w zwartej masie, wskutek czego energia cieplna, uwalniająca się przy egzotermicznie przebiegającym procesie regeneracji, utrzymywana jest w możliwie małej przestrzeni,

dzięki czemu może być bardzo dobrze wyzyskana, a poza tem unika się prawie zupełnie strat, powstających przez roztrzaskanie ziarn, które są nieuniknione, gdy materiał przy pracy porusza się, a z drugiej strony przez doprowadzenie mieszanin o niskiej temperaturze i zawierających niewielkie ilości wolnego tlenu, zostaje nietylko zmniejszone zużycie energii cieplnej, ale równocześnie zmniejszone zostaje niebezpieczeństwo spalania się węgla aktywnego wskutek przekroczenia najwyższej dopuszczalnej temperatury potrzebnej do przebiegu utleniania, przyczem ułatwione zostaje odpowiednie prowadzenie i kontrola procesu regeneracji.

Opisany sposób, jak to jest na wstępie wyjaśnione, przeprowadza się szczególnie skutecznie, stosując mieszaniny gazowe, zawierające wolny tlen. Jednakże można stosować również i inne gazy lub mieszaniny gazowe, używane do otrzymywania węgla aktywnego. Jako takie służą np. para wodna, kwas węglowy, amonjak, gazy spalinowe i tym podobne.

Przykład. Węgiel aktywny w kawałkach, który przez dłuższe użycie w urządzeniu do otrzymywania benzenu w gazowni stracił około $\frac{4}{5}$ swej aktywności, został potraktowany w prostym zbiorniku w warstwie wysokości 1 m przegrzaną parą wodną, aż węgiel w miejscu wlotowym dla pary ogrzał się do 180°C . Obecnie dodano do pary około 25% powietrza. Skutkiem utlenienia składników, znajdujących się na węglu, temperatura natychmiast się podniosła. W miejscu wlotowym gazów wytworzyła się strefa reakcyjna, w której przez obniżenie zawartości tlenu do 15% objętościowych osiągnięto i utrzymano temperaturę $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Przy dalszym przebiegu procesu regeneracji temperaturę doprowadzanej mieszaniny pary z powietrzem uregulowano na $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Skoro strefa reakcyjna o wysokiej temperaturze

przesunęła się przez całą warstwę węglową i temperatura węgla wszędzie zrównała się znowu z temperaturą doprowadzanej mieszaniny gazowej, dawna aktywność węgla została przywrócona prawie całkowicie. Spalenie samego węgla było znacznie mniejsze od 5%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób regeneracji węgla adsorbcyjnego w kawałkach, stosowany w zakładach otrzymywania benzolu i podobnych, według którego węgiel traktowany zostaje na gorąco mieszaninami gazów, zawierającymi wolny tlen, a zanieczyszczenia pobrane przez węgiel i obniżające jego chłonność zostają usuwane z niego bez znacniejszego spalania samego węgla, znamienny tem, że kawałki węgla w zwartej masie, z pominięciem mieszania węgla i bez doprowadzania z zewnątrz ciepła, traktowane są mieszaninami gazów, zawierających tlen w ilości mniejszej aniżeli 8% objętości, przyczem temperatura doprowadzanych gazów czy mieszanin gazów przy rozpoczęciu procesu regeneracji nie przekracza wcale lub bardzo niewiele 250°C , a najkorzystniej gdy pozostaje niższa aniżeli 250°C .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przeznaczony do regeneracji węgiel adsorbcyjny w miejscu wlotu gazu podgrzewa się do temperatur, w których rozpoczyna się utlenianie tlenem lub mieszaninami gazowymi, zawierającymi tlen, i proces prowadzi się w dalszym ciągu, wprowadzając zawierającą tlen mieszaninę gazową, przyczem przez odpowiednie regulowanie dopływu tlenu temperaturę masy utrzymuje się w żądanych granicach.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaniny gazowe, zawierające tlen, wprowadza się w temperaturach między 120° a 200° , przyczem w ciągu pro-

cesu, w razie potrzeby, temperaturę doprowadzanej mieszaniny gazowej można obniżyć jeszcze dalej, ewentualnie tak, żeby proces ten można prowadzić bez podgrzewania.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że przeznaczony do regeneracji węgiel adsorbcyjny podgrzewa się najpierw do stosunkowo niskiej temperatury, np. zapomocą przepuszczania pary wodnej, a następnie przez domieszanie tlenu lub gazów, zawierających tlen, np. powietrza, pozwala się dojść temperaturze do pożądanej wysokości, poczem przez odpowiednie uregulowanie dalszego dopływu tlenu temperaturę wewnątrz regenerowanej masy utrzymuje się na żądanym poziomie.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że węgiel adsorbcyjny, przeznaczony do regeneracji, podgrzewa się, poczem dodaje się gazy rozcieńczające, np. parę wodną albo tej podobne ciała gazowe.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że zwarto ułożona masa węglowa przesuwana się poprzez naczynie reakcyjne w miarę szybkości przesuwania się strefy reakcyjnej w kierunku przeciwnym względem kierunku przepływu gazów.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że proces regeneracji wykonywa się w samych naczyniach adsorbcyjnych.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że przed procesem regeneracyjnym wykonywa się znane samo przez się oczyszczanie węgla adsorbcyjnego, np. przez traktowanie go rozpuszczalnikami.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że do procesu regeneracyjnego dołącza się znane samo przez się traktowanie dodatkowe węgla adsorbcyjnego, np. nieorganicznymi rozpuszczalnikami, jak np. kwasami albo ługami.

10. Sposób według zastrz. 1 — 8, zna-

mienny tem, że w celu zapoczątkowania procesu regeneracji, węgiel adsorbcyjny, znajdujący się w miejscu wpustowem gazów, zostaje obciążony materiałami o niższej temperaturze zapalności albo też, że pod masę węglową podkłada się takie materiały lub zawierające je produkty.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tem, że zamiast mieszanin gazo-

wych, zawierających wolny tlen, stosuje je się inne gazy albo pary lub ich mieszaniny zdolne do aktywizacji.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.