

8 kwietnia 1932 r.

C10g 1/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15554.

Kl. 12 o 1.

Compagnie Internationale pour la Fabrication des Essences & Pétroles
(Paryż, Francja).

Sposób wytwarzania paliwa płynnego przez uwodornianie mas gazowych w obecności katalizatorów oraz urządzenie do wykonania tego sposobu.

Zgłoszono 6 grudnia 1928 r.

Udzielono 6 lutego 1932 r.

Pierwszeństwo: 20 grudnia 1927 r. dla zastrz. 1—3; 11 stycznia 1928 r. dla zastrz. 4 (Francja).

Przeróbka mas gazowych, pochodzących z destylacji lub pyrogenacji paliwa o małej wartości (węgiel brunatny, łupki bitumiczne, torf i t. d.) lub smoły, polega w zasadzie na tem, że gaz po wyjściu z generatora poddaje się katalitycznemu oczyszczaniu, mającemu na celu całkowite usunięcie siarki. W ten sposób oczyszczone gazy doprowadza się do aparatów, w których gazowe węglowodory w obecności czynnych katalizatorów, jak metale, mieszaniny metali lub stopy albo też ich tlenki, ulegają roz-

kładowi i wzbogacają się najczęściej w wodór. Wodór stosowany jest bądź w postaci czystej, bądź w postaci gazów wodorowych, wytwarzanych w dowolny sposób, najczęściej jako gaz wodny i gazy pozostające przy fabrykacji.

Przez czas dłuższy uważano uwodornianie w obecności katalizatorów pod zwykłym ciśnieniem praktycznie za niewykonalne, a to ze względu na to, że uprzednie oczyszczanie gazów nie odbywa się w warunkach idealnych, co wywołuje szybkie za-

trucie katalizatorów. Zachodziła więc konieczność częstych regeneracji, czynności bardzo przewlekłych, uniemożliwiających zastosowanie tego sposobu w przemyśle w sposób ciągły.

Aby ułatwić uwodornianie stosowano duże ciśnienia bez katalizatorów. Jednak sposoby te wymagają bardzo czułej i skomplikowanej aparatury i nie zapewniają bezpieczeństwa.

Wykazano że, stosując normalne ciśnienie, można w praktyce osiągnąć w sposób ciągły dostateczne oczyszczanie, pozostawiając siarkę nieorganiczną lub organiczną jedynie w ilości dopuszczalnej.

W patencie Nr 13337 wskazano, jak można osiągnąć jaknajdalej idące oczyszczanie przez włączenie do oczyszczających baterij bezpiecznika oczyszczającego, o znacznie mniejszej pojemności i znacznie dłuższym okresie czynności naprzemian podczas okresu pracy i regeneracji.

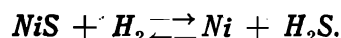
Jak wynika z najnowszych prac Eugenjusa Houdry, pracując w odpowiednich temperaturach, można wprowadzić bez obawy do aparatów rozkładających i uwodorniających, w obecności katalizatorów, masy gazowe, które uprzednio nie podlegały idealnemu odsiarczeniu, jednak należy w tym przypadku zwracać baczną uwagę na ciągłą regenerację katalizatorów.

Jeżeli użyje się jako katalizatora, np., czystego niklu, to utworzy on siarczek z siarką, nieusuniętą przy oczyszczaniu. Wystarczy stale redukować ten siarczek, w miarę tego jak się wytwarza, aby zapewnić stałą i ciągłą regenerację czystego metalu.

Częściowo uzyskano już podobny skutek przez stałe zasilanie gazem redukującym pod postacią wodoru, gazu wodnego lub gazów, pozostających po uprzedniej operacji, rozmaitych części aparatury, w których odbywa się kataliza gazów i par uprzednio oczyszczonych.

E. Houdry stwierdził, że dodawany gaz

odgrywa podwójną rolę: gazu wzbogacającego i gazu utrzymującego katalizator stale w stanie czynnym. Zachodzi więc, przy użyciu, na przykład, katalizatora niklowego, wciąż odwracalna reakcja:



Reakcja ta zachodzi rzeczywiście przy samym wlocie i w większej części aparatu katalizacyjnego, jednak praktycznie biorąc, niemożliwym jest dokładne regulowanie dopływu gazu uwodorniającego, potrzebnego z jednej strony do syntezy pożądaných lekkich węglowodorów, z drugiej niezbędnego do utrzymania katalizatora w stanie czystego metalu. Inaczej mówiąc, gazy uchodzące unoszą zawsze ku wyjściu nieco siarkowodoru.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem, który jest praktycznym wykorzystaniem naukowych obserwacji E. Houdry, u wylotu aparatu, w którym odbywa się uwodornienie pod zwykłym ciśnieniem i w obecności katalizatorów, ustawia się aparat oczyszczający, przeznaczony do oczyszczania masy, zawierającej wytworzone syntetycznie paliwo ciekłe, z siarki, zawartej w siarkowodorze powstającym w czasie katalizy. W tym aparacie, o podstawie np. z miedzi, siarkowódór rozkłada się, a uwolniony wodór zostaje częściowo doprowadzony do katalizacyjnego aparatu.

W tym nowym sposobie uwodornienie odbywa się w obecności katalizatorów między dwiema czynnościami oczyszczającymi. Wstępne oczyszczanie ma na celu zatrzymanie całej siarki, związanej nieorganicznie, i możliwie dużej części siarki, związanej organicznie. Podczas uwodorniania w obecności katalizatorów pozostała siarka, pochodząca głównie z bardzo odpornych tiofenów, tworzy ze świeżym zasilającym gazem siarkowódór, który rozkłada się w obecności metalicznego katalizatora i wytwarza siarczek, a ten znów z kolei zostaje rozłożo-

ny przez świeżo dopływający gaz redukujący. Powstały H_2S uchodzi wraz z wytworzonymi węglowodorami, a zawarta w nim siarka zatrzymuje się w wylotowym aparacie oczyszczającym; uwolniony wodór można częściowo doprowadzać do katalizacyjnych aparatów.

Na rysunku przedstawiono w sposób schematyczny dwa przykłady urządzeń, stosowanych do wyżej opisanego sposobu.

W przykładzie, przedstawionym na fig. 1, gazowe masy, wytworzone w aparacie A, przechodzą w znany sposób do baterij oczyszczających B o przeciwnym biegu. Przy wyjściu z oczyszczającej baterji, w której pozostaje w miarę możliwości cała siarka zarówno nieorganiczna jak i organiczna, gazy i pary przechodzą przez bezpiecznik oczyszczający C, który zatrzymuje ślady siarki niezatrzymanej w B. Zespołowi B i C najlepiej jest nadać formę, opisaną i przedstawioną w wyżej wspomnianym patencie Nr 13337. Po wyjściu z oczyszczającego bezpiecznika masa gazowa przechodzi do aparatów katalizacyjnych D_1 , D_2 , D_3 , ustawionych w ten sposób, aby przez przewody d_1 , d_2 , d_3 dopływał do nich świeży gaz, nasycony wodorem, składający się całkowicie lub częściowo z gazów, pozostałych po uprzedniej operacji.

Według wynalazku siarkowodór, powstający w katalizacyjnych aparatach, przechodzi do wyjściowego oczyszczającego aparatu, który w przykładzie pierwszym umieszczony jest bezpośrednio za katalizacyjnymi aparatami. Ten końcowy oczyszczający aparat może zawierać obok siebie oczyszczające baterje E, za którymi, podobnie jak przy baterjach oczyszczających B, znajdują się oczyszczające bezpieczniki F. Po wyjściu z oczyszczających bezpieczników masa gazowa, utworzona głównie ze skraplających się, zaś częściowo nieskraplających się węglowodorów lekkich, przechodzi w znany sposób do aparatu G, skąd nieskraplające się pary kierują się do absor-

bującego aparatu H, napełnionego bądź węglem aktywnym, bądź olejami przemysłowymi. Pozostałe gazy po przejściu przez aparat I, w którym pozbywają się kwasu węglowego, przechodzą do gazomierza J. Część tego gazu można przesłać przewodem K i wprowadzić do części wejściowej D_1 aparatu katalizacyjnego, po uprzednim przeprowadzeniu jednak przez podgrzewacz L, w którym gaz osiąga temperaturę potrzebną dla przeprowadzenia reakcji katalizacyjnej.

W odmianie, przedstawionej na fig. 2, końcowy oczyszczający aparat E zostaje umieszczony nie bezpośrednio za katalizatorami D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , lecz za grupą aparatów G, H, I. Wytworzony w katalizacyjnym aparacie siarkowodór w tym wypadku chwytą się przy wyjściu z tej grupy aparatów. Podobnie jak i w poprzednim przykładzie, większą część pozostałego wodoru po wyjściu z aparatu oczyszczającego E doprowadza się do gazomierza J, reszta zaś wraca do obiegu po uprzednim przejściu przez podgrzewacz L.

Zarówno oczyszczające aparaty wlotowe B, C, jak i wylotowe E lub E, F mogą być jakiegokolwiek znanego typu.

Oczyszczanie końcowe w E może być dokonane na zimno, w tym wypadku jednak pozostałe gazy muszą być bezwarunkowo podgrzane przed wejściem do katalizacyjnego aparatu, jak to wskazuje fig. 2.

W innej formie wykonania katalizacyjne baterje rozmieszczone są w ten sposób, że mogą być kolejno i okresowo czynne lub regenerowane. W tym celu każda instalacja musi zawierać co najmniej dwie baterje katalizacyjne, umieszczone równolegle na rurze wylotowej wejściowych aparatów oczyszczających i równolegle połączone z rurą wyjściową dla gazów, idących w kierunku wejściowych aparatów oczyszczających. Zawory służą do kolejnego włączania w obwód i wyłączania z niego rozmaitych baterij oraz do łączenia ich z czynnikiem

regenerującym (np. z parą kwasu mrówkowego), gdy są one wyłączone z czynnego obwodu.

Ustalając zatem w jakikolwiek bądź znany sposób powtarzanie się odpowiednich okresów czynnych oraz regenerację, można uniknąć w danym miejscu trwania zbyt długich okresów czynnych, w których działanie katalizatora byłoby wkońcu zbyt powolne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania paliwa płynnego przez uwodornianie mas gazowych, pochodzących z destylacji lub pyrogenacji materiałów węglowych, pod zwykłym ciśnieniem i w obecności katalizatorów, znamienne tem, że po znanem oczyszczaniu wstępnem, które usuwa możliwie jaknajwiększą ilość siarki nieorganicznej oraz większą część siarki organicznej, i katalitycznem uwodornieniu przy ciągłym dopływie wodoru przeprowadza się oczyszczanie końcowe, które uwalnia produkty gazowe bogatsze w wodór od siarki, zawartej w siarkowodorze, który powstał w aparatach katalizacyjnych, przyczem część wodoru, uwolniona w końcowym aparacie oczyszczającym,

wraca ewentualnie do katalizacyjnych aparatów.

2. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że końcowy aparat oczyszczający ustawiony jest bezpośrednio za aparatami rozkładającymi i katalitycznie uwodorniającymi.

3. Urządzenie według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że końcowy aparat oczyszczający umieszczony jest za skraplaczem węglowodorów, wzbogaconych w węgiel, oraz ustawionym za nim urządzeniem dla pochłaniania nieskrapających się par lżejszych węglowodorów.

4. Urządzenie według zastrz. 1—3, znamienne tem, że katalizacyjne aparaty ustawione są w równoległe baterje przy wylocie wejściowych aparatów oczyszczających w ten sposób, że mogą być kolejno włączane do użytecznego obwodu lub też wyłączane w celu regeneracji lub reaktywacji in situ katalizatorów.

Compagnie Internationale
pour la Fabrication
des Essences & Pétroles.

Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

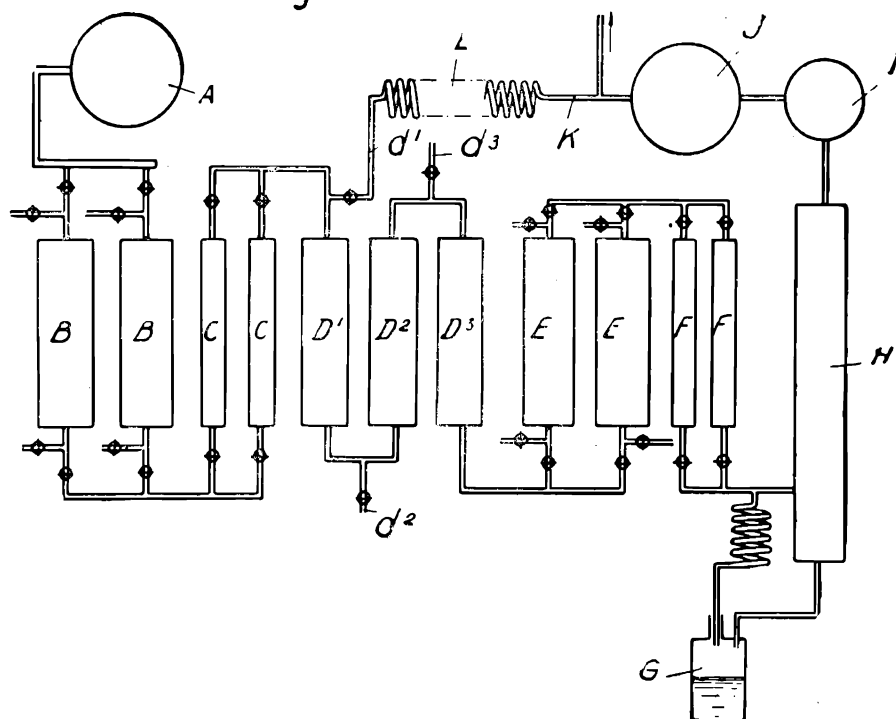


Fig. 2.

