

Warszawa, 20 kwietnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22792.

Kl. 12 o, 1/05.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób uwodorniania stałych materiałów węglowych, zawierających popiół o charakterze zasadowym.

Zgłoszono 28 lipca 1934 r.

Udzielono 10 lutego 1936 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1933 r. (Wielka Brytania).

Niniejszy wynalazek dotyczy uwodorniania stałych materiałów węglowych, zawierających składniki zasadowe.

Znane jest stosowanie chlorowców lub ich połączeń jako katalizatorów przy uwodornianiu materiałów węglowych.

Obecnie stwierdzono, że przy uwodornianiu stałych materiałów węglowych, zawierających składniki zasadowe (zwłaszcza związki wapniowców i potasowców o reakcji zasadowej), otrzymano zwiększoną przemianę materiału w cenne płynne produkty, jeśli do urządzenia uwodorniającego wprowadzono związek, wydzielający w warunkach pracy związek chlorowca z wodorem w takiej ilości, aby był nadmiar

tego związku, to znaczy więcej, niż potrzeba do zobojętnienia zasadowych składników popiołu, obecnych w naczyniu reakcyjnym.

Ilość wspomnianego związku nie powinna być jednakowoż tak duża, aby spowodować widoczną korozję urządzenia w temperaturze, panującej w naczyniu reakcyjnym. Najlepiej poddaje się stały materiał węglowy przed wprowadzeniem do naczynia reakcyjnego oczyszczaniu w celu usunięcia składników popiołu, zwłaszcza węglanu wapnia. Oczyszczanie uskutecznia się przez wypławianie materiału w ciekłym środowisku o odpowiednim ciężarze właściwym, np. 1,3. Można również stosować

inne metody fizyczne, mechaniczne lub chemiczne, pojedynczo albo w połączeniu. Na przykład, stwierdzono, że jeśli część mineralna zawiera stosunkowo dużo węglanu wapnia, otrzymuje się najlepsze wyniki, jeśli materiał węglowy po zwykłym rozdrobnieniu poddaje się mechanicznemu traktowaniu w celu usunięcia cząstek o średnicy poniżej 0,16 cm, a najlepiej — poniżej 0,042 cm.

Potrzebne ilości związku wodoru z chlorowcem określa się na podstawie analizy popiołu lub analizy gazów względnie na podstawie ilości chlorowca, zawartego w roztworze amonjakalnym, jeśli się go zbiera.

Wskazany jest odpowiedni nadmiar związku chlorowca z wodorem ponad ilość, potrzebną teoretycznie do zobojętnienia popiołu.

Sposób powyższy nadaje się zwłaszcza do uwodorniania węgla bitumicznych, zawierających zasadowe składniki popiołu. Inne stałe materiały węglowe, jak węgiel brunatny, lignit, torf, bitumy, antracyty, piaski ropowe można uwodorniać z korzyścią, jeśli zawierają one takie zasadowe składniki.

Jako środki dodawane wchodzi w rachubę te związki, które wydzielają chlorowodór, lecz można również stosować związki, wydzielające bromowodór lub jodowodór.

Najlepiej stosuje się takie związki, które zasadniczo rozkładają się całkowicie w warunkach reakcji z wytworzeniem połączeń chlorowca z wodorem, zwłaszcza chlorowodoru.

Można stosować organiczne lub nieorganiczne rozkładające się związki chlorowców, zwłaszcza chloru, lecz przy uwodornianiu past, składających się z płynnych i stałych materiałów węglowych, korzystniej jest stosować organiczne związki chlorowców, rozpuszczalne w cieplem materiale węglowym.

Bardzo dobrze nadają się związki organiczne, zawierające co najmniej 4 atomy chlorowca w cząsteczce. Do tego celu okazały się bardzo przydatnymi czterohalogenki węgla, a zwłaszcza czterochlorek węgla. Można również stosować chloroform lub chlorowcopochodne benzenu, naftalenu, toluenu, ksylenu, fenolu, krezolu lub nitrobenzenu albo chlorek metylu, chlorek etylu, chlorek metylenu, chlorek etylenu. Dobre wyniki osiąga się z chlorowaniami olejami. Również można stosować rozkładające się nieorganiczne związki chlorowcowe, np. jednochlorek siarki lub czterochlorek siarki. Korzystnie jest dodawać chloru amonu, chociaż można również stosować inne sole z zasadą azotową i kwasem chlorowcowodorowym, przyczem stosuje się takie ilości, aby otrzymać więcej niż 0,1%, a najlepiej 0,2% wolnego chlorowodoru lub równoważne ilości innych związków chlorowcowodorowych, w stosunku do stałego materiału węglowego. Chlorku amonu dodaje się w ilości $0,15 \div 0,5\%$ wagi stałego materiału węglowego. Substancji, wydzielającej chlorowcowodór, dodaje się 20% ponad ilość, potrzebną do zobojętnienia zasadowych składników popiołu.

Można również stosować kilka takich połączeń odrazu.

Rozkładający się związek chlorowcowy nie powinien ulegać uwodornieniu lub rozkładowi z wytworzeniem chlorowcowodoru w zbyt niskiej temperaturze, ponieważ w przeciwnym razie następuje korozja urządzenia, doprowadzającego pastę. Związki chlorowców z wodorem, wytworzone z chloru lub rozkładających się związków chlorowców, łączą się z zasadowymi składnikami materiałów węglowych, zawartymi w popiole, z wytworzeniem chlorków lub podobnych soli chlorowców, jak chlorku wapnia, który jest stały w warunkach reakcji.

Zamiast wspomnianych związków, wydzielających chlorowcowodór, lub oprócz

nich można również z korzyścią dodać wolnego chloru lub wolnego chlorowcowodoru, zwłaszcza w przypadku, gdy nie trzeba obawiać się trudności, wywoływanych korozją.

Jeśli związki chlorowcowe wprowadza się z materiałem węglowym w temperaturach poniżej 300°C, wolna wilgoć we wspomnianych węglowodorach oraz woda, wytworzona w początkowych okresach uwodorniania, łącznie z chlorowcowodorem, wytworzonym przez rozkład związku chlorowcowego, powoduje bardzo poważną korozję urządzenia. Korozja, wywołana chlorowcowodorem w obecności wody powyżej 300°C, nie jest nawet w przybliżeniu tak groźna. Wskutek tego pożądane jest wprowadzanie związków chlorowcowych w stanie suchym oddzielnym przewodem do naczynia reakcyjnego tak, aby spotykały one materiały węglowe w naczyniu reakcyjnym w temperaturach powyżej 300°C.

Związki chlorowcowe do wtryskiwania można oczywiście stosować w postaci zawiesiny lub rozpuszczone w oleju, niezawierającym wody.

Stwierdzono, iż obecność wolnego chlorowcowodoru, a zwłaszcza chlorowodoru, sprzyja powstawaniu większej ilości procentowej nafty i oleju średniego w produkcie wytworzonym, przyczem zasadniczo nie następuje wzrost ilości wytworzonych gazów. Ponadto stwierdzono, że zmieniając ilość wolnego chlorowcowodoru, a zwłaszcza chlorowodoru, można otrzymywać różne ilości nafty i oleju średniego oraz oleju ciężkiego, stosując tę samą przestrzeń reakcyjną.

Inną zaletę stosowania wolnego chlorowcowodoru, a zwłaszcza chlorowodoru, stanowi, że ciężki olej uzyskany jest lżejszy i zawartość asfaltu jest w tym oleju zmniejszona, a nawet może być całkowicie usunięta. W urządzeniu, w którym krąży olej ciężki, olej zawracany jest coraz

gęstszy z powodu gromadzenia się w nim substancji asfaltowych. Dzięki stosowaniu w przestrzeni reakcyjnej wolnego chlorowodoru można zmniejszyć to gromadzenie się substancji asfaltowych.

Sposób według niniejszego wynalazku przeprowadza się najlepiej przy pomocy znanych katalizatorów uwodorniających. Jako przykład takich katalizatorów można przytoczyć metale 3 do 8 grupy układu okresowego lub ich związki, np. tytan, wanad, mangan, żelazo, kobalt, ren, a zwłaszcza metale szóstej grupy, jak chrom, molibden, wolfram, uran albo cynę. Korzystnie jest stosować tlenki, wodorotlenki, siarczki, fosforany lub związki chlorowcowe. Można również stosować obok powyższych katalizatorów związki cynku, magnezu, kadmu lub boru.

Katalizatory można osadzać na nośnikach, jak ziemi Florydy, aktywnej krzemionce, żelu krzemionkowym, węglu aktywowanym, koksie lub węglu brunatnym, koksie, otrzymanym przez wylewanie, najlepiej zubożonym kwasem i ewentualnie aktywowanych parą, glince lub glinie. Przygotowywanie katalizatorów uskutecznia się np. przez napawanie lub spryskiwanie nośników roztworem katalizatora. Naprzykład, stosuje się wodny roztwór molibdenianu lub wolframianu albo szczawian cyny, rozpuszczony w szczawianie amonowym. Substancje katalityczne można umieścić na nośnikach, stosując katalizatory w postaci koloidalnej zawiesiny.

Gazy, stosowane w niniejszym procesie, mogą zawierać sam wodór lub mieszaniny, zawierające wodór, np. mieszaniny wodoru z azotem, gaz wodny lub mieszaniny wodoru z dwutlenkiem węgla, połączeń wodoru z siarką, pary wodnej lub metanu albo innych węglowodorów.

Ilości wodoru, stosowane w przestrzeni reakcyjnej i częściach urządzenia, z nią połączonych, wahają się znacznie w zależności od spodziewanych wyników. Naogół

stosuje się 400, 600, 1000 m³ albo więcej wodoru, licząc w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia na 1 tonnę materiału węglowego.

Zwłaszcza korzystnie jest pracować w taki sposób, iż stale wprowadza się świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale odbiera z niego wytworzone produkty. Można stosować również kilka naczyń reakcyjnych, w których można ewentualnie stosować różne warunki temperatury, ciśnienia, oraz różne katalizatory. Dostatecznie przetworzone produkty reakcji usuwa się z poszczególnych naczyń reakcyjnych. Produkty, niedostatecznie prze-reagowane, zawraca się lub traktuje w dalszym naczyniu reakcyjnym.

Reakcję przeprowadza się najlepiej w strumieniu gazów uwodorniających. Wspomniane uwodornianie przeprowadza się z reguły w temperaturach 380° ÷ 470°, najlepiej ponad 400°C. Ciśnienie stosuje się zwykle powyżej 20 atm, a z reguły powyżej 50 atm. Przeważnie jednak wchodzi w rachubę ciśnienia 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

W poniższych przykładach podane są procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. 50%-ową pastę, składającą się z węgla bitumicznego i oleju i zawierającą jako katalizator 0,03 szczawianu cyny i 1% czterochloru węgla, wprowadzano do 15 litrowej przestrzeni reakcyjnej w ilości 10 kg na 1 godzinę, przy czym utrzymywano temperaturę 460°C i ciśnienie 250 atm. Przemiana węgla w produkty gazowe i ciekłe wynosiła ilościowo 87% ładunku. Przy powtórzeniu doświadczenia bez dodatku czterochloru węgla z zachowaniem wszystkich innych warunków poprzednich otrzymano tylko 70% produktów gazowych i ciekłych.

Przykład II. Przygotowano pastę, składającą się z 50% węgla bitumicznego, 35% oleju ciężkiego, wrzącego powyżej 300°C,

i 15% oleju średniego, wrzącego w 170° ÷ 300°C. Powyższą pastę wprowadzano z 0,03% szczawianu cyny oraz 0,5% czterochloru węgla w ilości 16 kg na 1 godz razem z wodorem do przestrzeni reakcyjnej o pojemności 24 litrów w temperaturze 460°C, przy ciśnieniu 220 atm. Użyty węgiel nie był traktowany uprzednio w celu usunięcia popiołu i nie był suszony.

Uzyskane produkty wynosiły w procentach w stosunku do ilości węgla bez popiołu i wilgoci: nafta wrząca do 170°C — 18%, olej średni, wrzący w 170°C ÷ 300°C — 35%, olej ciężki (wrzący powyżej 300°C) — 22%, produkty gazowe — 19%, roztwór wodny — 7,5%, nierozpuszczalny osad — 5,0%.

Absorbpcja wodoru wynosiła 6,5%. W otrzymanych produktach nie stwierdzono zasadniczo substancji asfaltowych.

Pracując w tych samych warunkach, lecz dodając tylko 0,1% czterochloru węgla (to jest tyle, ile akurat wystarcza do zobojętniania zasadowych składników węgla) uzyskano następujące ilości produktów.

Nafty 14%, oleju średniego 25%, oleju ciężkiego 37%, gazu 17%, wodnego roztworu 7,5%, nierozpuszczalnego osadu 5,0%. Absorbpcja wodoru wynosiła 6,5%. Ilość produktów asfaltowych wynosiła w tych produktach 10% w stosunku do węgla bez popiołu i wilgoci.

W celu zmniejszenia wydajności oleju ciężkiego z 37% do 22% w nieobecności wolnego chlorowodoru należałoby zwiększyć przestrzeń reakcyjną o 35%, albo w danym urządzeniu należałoby ładunek zmniejszyć o 35%. Ponadto zwiększonoby w każdym z tych przypadków ilość gazu z 17% do 23% w stosunku do węgla, wolnego od popiołu i wilgoci.

Przykład III. Bitumiczny węgiel wypławiano na chlorku wapnia o ciężarze właściwym 1,3 tak, iż zawartość popiołu spadła do 2%. Warunki pracy były takie

same, jak w przykładzie II, w którym użyto 0,5% czterochlorku węgla, z wyjątkiem tego, że do oczyszczonego węgla użyto tylko 0,2% czterochlorku węgla. Osiągnięto wyniki, podobne do wyników z przykładu II.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania stałych materiałów węglowych, zawierających popiół o charakterze zasadowym, znamienny tem, że do urządzenia uwodorniającego wprowadza się związek, wydzielający w warunkach pracy chlorowcowodór, w takiej ilości, aby w przestrzeni reakcyjnej był nadmiar chlorowcowodoru, to znaczy więcej, niż potrzeba do zobojętnienia wspomnianego popiołu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały węglowe traktuje się przed uwodornianiem mechanicznie w celu usunięcia częściowo popiołu oraz zanieczyszczeń.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że uwodornianie skutecznia się w obecności katalizatora, zawierające-

go związek metalu grupy 3 ÷ 8 układu okresowego.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, 2, znamienna tem, że zamiast związków, wydzielających chlorowcowodór, wprowadza się wolny chlor lub chlorowdór.

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, znamienny tem, że wprowadza się związki, wydzielające chlorowcowodór, w takiej ilości, aby uzyskać nadmiar 20% ponad ilość, potrzebną do zobojętnienia popiołu.

6. Sposób według zastrz. 1 ÷ 5, znamienny tem, że jako związek chlorowca stosuje się związek organiczny, zawierający przynajmniej 4 atomy chlorowca w cząsteczce, np. czterochlorek węgla.

7. Sposób według zastrz. 1 ÷ 6, znamienny tem, że jako związek chlorowca stosuje się sól amonową kwasu chlorowcowodorowego, najlepiej chlorek amonu, w ilości co najmniej 0,15% stałego materiału węglowego.

Imperial Chemical Industries
Limited.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.