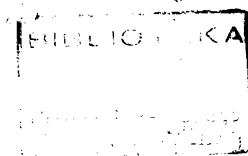


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24817.

Kl. 12 o, 1/05.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób uwodorniania materiałów węglowych.

Zgłoszono 2 marca 1935 r.

Udzielono 12 kwietnia 1937 r.

Niniejszy wynalazek dotyczy traktowania gazami uwodorniającymi materiałów węglowych zdolnych do destylacji.

Przy traktowaniu materiałów węglowych gazami uwodorniającymi, a zwłaszcza przy uwodornianiu materiałów wyjściowych zawierających składniki o reakcji zasadowej albo wytwarzających podczas procesu reakcję zasadową lub przy uwodornianiu brunatnego węgla kamiennego stosuje się chlorowce albo związki chlorowcowodorowe, np. chlor albo chlorowódór, albo związki wydzielające chlor, np. organiczne związki chlorowcowe, np. czterochlorek węgla, chlorek benzylu, i związki nieorganiczne ulegające rozkładowi, np. chlorek amonu. Często stosuje się nadmiar związku chlorowca, to znaczy ilość większą niż potrzeba do zobojętnienia składni-

ków zasadowych. Niektóre materiały wyjściowe, np. pewne węgle bitumiczne, jak węgiel Bentley, oraz pewne oleje i smoły zawierają substancje, które podczas uwodorniania powodują tworzenie się chlorowca działającego korozyjnie, np. chlorowódór, chlorek amonu, ewentualnie ich produkty dysocjacji albo organiczne związki chlorowcowe, np. chlorowodorek aniliny. Ponadto chlorowce lub ich związki stosuje się nieraz jako katalizatory przy uwodornianiu olejów mineralnych, smół, węgli albo frakcji wymienionych materiałów.

W powyższych reakcjach pewne ilości chlorowodoru, chlorku amonu lub innych związku chlorowca, to znaczy ilość związków i par reakcyjnych powodując bardzo silną i szkodliwą korozję pewnych części urządzenia.

Obecnie stwierdzono, iż tego rodzaju korozji można uniknąć usuwając związki chlorowcowe, chlorek amonu lub organiczne chlorowodorki z gazów reakcyjnych jeszcze na gorąco, najlepiej zanim temperatura spadnie poniżej 350°C, a w każdym razie możliwie wcześnie w celu skrócenia do minimum okresu, w którym produkty posiadają szkodliwą temperaturę.

Można to osiągnąć przez dokładne zekłnięcie gazów i par reakcyjnych jeszcze w wysokiej temperaturze, np. powyżej 350°C, albo gdy gazy i pary, uchodzące z naczynia reakcyjnego, wykazują temperaturę poniżej 350°C, zwłaszcza w granicach 230° i 300°C, możliwie wcześnie z wapnem albo innym odpowiednim środkiem zasadowym, tworzącym z chlorowcem trwałe związki w danej temperaturze. Tytułem przykładu można wymienić wodorotlenek lub węglan sodu, potasu lub litu albo węglany wapnia; mydła, jak oleinian sodu lub oleinian wapnia, albo fenolany. Wspomniane środki stosuje się w stanie rozproszonym, np. jako zawieszinę albo pastę, lub (najlepiej) w postaci roztworu. Na przykład, można stosować zawieszinę środka zasadowego w oleju ciężkim osadzoną na koksie. Wodorotlenek wapnia jest lepszy pod względem konsystencji od tlenku wapnia. Ilość środka zasadowego w zawiesinie zależy od właściwości użytego środka oraz od rodzaju oleju. W celu wytworzenia pasty wapniowej najlepiej jest zastosować taki olej ciężki, który zawiera co najmniej 8%, a nawet 10% asfaltów. Oleje o dużej zawartości fenoli można również stosować jako środek rozpraszający, ponieważ takie oleje działają rozpuszczająco. Do oleju na pastę można również dodać środków zgęszczających. Gazy i pary przeprowadza się z naczynia reakcyjnego w pierw przez gorące naczynie, z którego usuwa się ciężkie oleje i niezmienny węgiel, i ewentualnie kieruje z powrotem do naczynia reakcyjnego

po zmieszaniu ze świeżym materiałem wyjściowym, jak np. świeżą pastą węglową, albo traktuje się je w następnym naczyniu reakcyjnym. Gazy i pary przeprowadza się z rozdzielacza do drugiego naczynia (zbiornika z wapnem lub ługami żrącymi) utrzymanego w temperaturze powyżej 350°C albo, jeśli temperatura reakcyjna na to nie pozwala, w najwyższej możliwej temperaturze. Pastę wykonaną z wapna można ewentualnie mieszać albo pompować w obiegu kołowym za pomocą odpowiedniej pompy, a zużyte wapno można usuwać nieprzerwanie. W celu uniknięcia rozkładu ciężkiego oleju do naczynia zawierającego odczynnik do usuwania chlorowca można wdmuchiwać dodatkowo wodór lub gazy zawierające wodór. Gazy reakcyjne i pary powinny się stykać przynajmniej przez 3 sekundy, a najlepiej w ciągu 8 sekund ze środkiem usuwającym chlorowiec. Ewentualnie można stosować dwa lub większą liczbę naczyń z wapnem lub ługami żrącymi, które mogą posiadać jednakową lub odmienną budowę.

W celu zmniejszenia do minimum objętości oleju zatrzymanego w naczyniu ze środkiem zasadowym używanym do usuwania chlorków lub innych związków chlorowcowych korzystnie jest utrzymywać temperatury w pierwszym naczyniu i naczyniu ze środkiem zasadowym na jednym poziomie, ponieważ w ten sposób unika się znacniejszego skraplania się oleju w drugim naczyniu.

Środki zasadowe można również wprowadzać do strefy reakcyjnej w pobliżu wylotu produktów reakcyjnych, przy czym wtryskiwanie musi być przeprowadzane tak, aby gazy i pary stykały się z zawieszoną zasadową przynajmniej w ciągu 3 sekund.

Sposób według wynalazku niniejszego może mieć zastosowanie w różnych procesach, np. przy uwodornianiu materiałów węglowych wszelkiego rodzaju, jak torfu,

łupków, drzewa, olejów mineralnych, smoły oraz produktów destylacji, przemiany i wylugowywania tych materiałów. Wspomniane postępowanie może być również stosowane przy usuwaniu zanieczyszczeń niewęglowodorowych, np. substancji zawierających siarkę, tlen albo azot, za pomocą wodoru lub gazów zawierających lub wydzielających wodór, a także przy przemianie związków organicznych zawierających tlen lub siarkę na odpowiednie węglowodory lub węglowodory uwodornione, np. przemianę fenoli lub krezoli w odpowiednie węglowodory cykliczne albo ich produkty uwodornienia, o ile przy tych reakcjach występuje korozja pod działaniem związków chlorowców.

Wspomniane reakcje z wodorem albo gazami zawierającymi wodór przeprowadza się zwykle w temperaturach 250° — 700°C , a z reguły 380° — 550°C . Ciśnienie stosuje się zwykle powyżej 20 atm, a z reguły powyżej 50 atm. W pewnych reakcjach jednakże stosuje się ciśnienie atmosferyczne albo ciśnienie niewiele większe od atmosferycznego, np. 10 atm. Na przykład, przy rafinacji surowego benzolu stosuje się z dobrym wynikiem małe ciśnienie, np. około 40 atm. Na ogół jednak stosuje się ciśnienie 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1 000 atmosfer.

Ilość wodoru, wprowadzanego do przestrzeni reakcyjnej oraz części z nią połączonych, waha się znacznie w zależności od traktowanego materiału wyjściowego oraz w zależności od żądanych wyników. Na ogół stosuje się 500, 600, 1 000, 2 000 m^3 wodoru albo więcej licząc w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia na 1 tonnę traktowanego materiału. Najmniejsza ilość wodoru wynosi około 100 m^3 wodoru, w pewnych przypadkach stosuje się 3 000, 4 000 lub większą liczbę metrów sześciennych wodoru, a najlepsze warunki należy określić doświadczalnie. Najlepiej postępuje się w taki sposób, iż stale wprowadza się

świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale usuwa z niego produkty reakcji. Ewentualnie można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których panują różne warunki temperatury oraz ciśnienia i w których stosuje się ewentualnie różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcji usuwa się z każdego z naczyń reakcyjnych. Materiały, które dostatecznie nie przereagowały, kieruje się z powrotem albo traktuje w następnym naczyniu reakcyjnym.

Gazy użyte do reakcji mogą być utworzone z samego wodoru albo mieszanin zawierających wodór, takich jak np. mieszanina wodoru z azotem; gaz wodny; wodór zmieszany z dwutlenkiem węgla; siarkowódór, para wodna, metan lub inne węglowodory.

Wyżej wspomniane traktowanie gazami uwodorniającymi uskutecznia się najkorzystniej w obecności katalizatorów. Poniżej podany przykład objaśnia, jak należy sposób według wynalazku niniejszego przeprowadzać w praktyce.

Przykład. Rysunek przedstawia schematycznie urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego.

50%-ową pastę utworzoną z węgla bitumicznego w oleju i zawierającą jako katalizator 0,03% szczawianu cyny oraz 1% czterochloru węgla wprowadza się po ogrzaniu do 460°C razem z wodorem pod ciśnieniem około 250 atm do naczynia reakcyjnego 1 przewodem 2, a pary z naczynia reakcyjnego przeprowadza się do gorącego naczynia 3 przewodem 5. Ciężki olej, popiół i nieprzemieniony wgiel usuwa się w dolnej części naczynia, przy czym ciśnienie zmniejsza się w odpowiednim urządzeniu 12. Wspomniany olej ciężki, ewentualnie z nieprzemienionym węglem, kieruje się przewodem 11 i wprowadza za pomocą niewidocznionej na rysunku pompy do przewodu 2, doprowadzającego pastę węglową do naczynia reakcyjnego.

Pary z naczynia 3 przeprowadza się przewodem 6 do dolnej części zbiornika 4 ze środkiem zasadowym, w którym utrzymuje się odpowiedni poziom oleju i pasty z wapnem tak, że pary przechodzą przez olej i pastę z wapnem, dzięki czemu chlorowódor zostaje wymyty. Wapno wtryskiwane do naczynia 4 za pomocą przewodu 8 po przereagowaniu z chlorowodorem uchodzi przewodem 13. Ciśnienie zmniejsza się w odpowiednim urządzeniu 10, skąd odprowadza się produkt przewodem 9 w celu oddzielenia oleju od chlorków. Przeprowadzając proces, jak opisano, otrzymuje się wyniki następujące.

Przy małym nadmiarze wapna w stosunku do ilości potrzebnej teoretycznie do połączenia go z chlorowodorem w postaci pary oraz przy zetknięciu trwającym 3 sekundy zmniejszono ilość chloru w parach do 0,045 kg na 100 kg przerobionego węgla (bez popiołu i wilgoci), a w naczyniu 4 związano 0,45 — 0,5 kg chloru. Przez zmniejszenie czasu stykania się do 1,5 sekundy przy zachowaniu niezmiennych innych warunków usunięto 80% chloru. Stosując podwójną ilość wapna w stosunku do ilości potrzebnej teoretycznie zmniejszono ilość chloru w parach do 0,005 kg na 100 kg przerobionego węgla (bez popiołu i wilgoci), a ilość chloru związanego wyniosła 0,57 kg. W ten sposób usunięto 99% chloru. Zwiększając ilość wapna czterokrotnie zmniejszono ilość chloru do 0,001 kg na 100 kg przerobionego węgla (bez popiołu i wilgoci), co stanowi prawie 100%-owe usunięcie. W ostatnim przypadku nie stwierdzono działania korozyjnego w urządzeniu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania materiałów węglowych, przy którym urządzenie jest na-

rażone na korozję wskutek działania związków chlorowcowych, zwłaszcza związków chloru, znamienny tym, że związki chlorowcowe usuwa się z gazów reakcyjnych jeszcze gorących, najlepiej zanim temperatura gazów spadnie poniżej 350°C, w przypadkach zaś, gdy reakcję przeprowadza się w temperaturze poniżej 350°C, — w przybliżeniu w temperaturze reakcji przez dokładne zetknięcie gorących gazów reakcyjnych, najlepiej w ciągu najmniej trzech sekund, z wapnem albo innym środkiem zasadowym, który tworzy z chlorowcem związki stałe w temperaturze stosowanej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środek zasadowy stosuje się pastę lub zawiesinę wodorotlenku wapnia lub węgla sodu w oleju ciężkim.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że do wyrobu pasty lub zawiesiny stosuje się olej ciężki zawierający przynajmniej 8%, a najlepiej przynajmniej 10% asfaltów.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że do wyrobu pasty lub zawiesiny stosuje się olej ciężki wykazujący stosunkowo dużą zawartość fenoli.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że w naczyniu, w którym gazy oddziela się od reszty produktów, oraz w naczyniu ze środkiem zasadowym utrzymuje się zasadniczo jednakową temperaturę.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że do naczynia ze związkiem zasadowym wprowadza się dodatkowo wódor albo gazy zawierające wódor.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

