



URZĄD PATENTOWY



CIOg 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 11101.

Kl. 12 o 1.

Cecil Lander
(Londyn, Wielka Brytania),
Frank Sturdy Sinnatt
(Londyn, Wielka Brytania),
James Grieve King
(Londyn, Wielka Brytania)
i Aynsley Crawford
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób przeróbki węgla i innych materiałów, zawierających elementarny węgiel.

Zgłoszono 6 lipca 1928 r.

Udzielono 10 października 1929 r.

Pierwszeństwo: 4 sierpnia 1927 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy przeróbki węgla i innych, zawierających elementarny węgiel materiałów.

Jest rzeczą wiadomą, że niektóre rodzaje węgla mogą być uwodorniane przez poddawanie ich działaniu wodoru pod wysokim ciśnieniem lub w wysokiej temperaturze i że w ten sposób można otrzymać produkty oleiste.

Bergius twierdzi, że tylko w przypadku kiedy węgiel zawiera mniej niż 85% elementarnego węgla, obliczonych na podsta-

wie ilości popiołu i wilgoci, hydrogenizacja daje w wyniku produkty oleiste.

Wynalazek polega na zmianie własności węgla lub innych materiałów, zawierających elementarny węgiel, przez częściową hydrogenizację w jednej lub kilku fazach przy mniej więcej podobnych warunkach, trwającą przytem tyle czasu, aby otrzymać żądane produkty niżej opisane; w każdym przypadku należy unikać dłuższej hydrogenizacji, która w jednej operacji dałaby produkty oleiste przy zużyciu wo-

doru w znacznie większej ilości, niż ta, jaka jest potrzebna.

Wynalazek niniejszy oparty jest na obserwacji, że jeżeli antracyt, półantracyt, bitumin, półbitumin, węgiel, lignit, węgiel brunatny lub tym podobne materiały, zawierające węgiel, jak np. trociny lub celuloza, poddane są działaniu wodoru lub gazom, zawierającym wodór, pod ciśnieniem lub przy temperaturach, które będąc dostatecznie wysokie są jednak, wobec czasu trwania operacji, niedostateczne dla przetworzenia węgla w produkt oleisty, można osiągnąć pewne zmiany, w wyniku których np. niespiekający się węgiel może być przetworzony w węgiel spiekający się i jeżeli częściowa hydrogenizacja wodorem lub gazami zawierającymi wodór jest wykonana we właściwych warunkach, węgiel może być zamieniony w masę plastyczną, kleistą, a nawet płynną przy wysokich temperaturach, lecz twardniejącą w miarę ostygnięcia, przyczem tego rodzaju traktowanie węgla usuwa część znajdującą się w nim siarki.

Przez skracanie czasu trwania częściowych hydrogenizacji lub zmianę warunków co do temperatury lub ciśnienia, węgiel może podług wynalazku nabrać własności spiekania się i wzmożenia tych własności, zachowując całkowicie swą początkową formę, przy temperaturze reakcji.

Z trocin lub celulozy można przy odpowiednim traktowaniu otrzymać koks spoiisty.

Wynalazek obejmuje zatem sposób produkowania koksu lepkiego; węgiel lub inny materiał, zawierający elementarny węgiel, posiadający tylko pewne lub nieposiadający nawet żadnych własności spiekania się, poddaje się działaniu wodoru przy stosunkowo wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, w celu zwiększenia jego własności spiekania się lub też nadaniu mu ich.

Wynalazek może być np. zastosowany

do przywrócenia węgla własności koksowania, który z powodu zwietrzenia lub utlenienia stracił częściowo lub całkowicie te własności, które dawniej posiadał.

Wynalazek obejmuje również sposób produkowania spoiстого koksu z celulozy lub zwęglonych jej przetworów drogą poddawania działaniu wodoru pod odpowiednim ciśnieniem i temperaturą.

Wynalazek może być również zastosowany do ulepszenia lub zmiany własności koksowania, słabo lub wcale niekoksującego węgla lub innych materiałów, zawierających elementarny węgiel w różnych stopniach. Tak np. w przypadku niekoksującego węgla traktuje się go tylko tak długo, aby otrzymać produkt o najsłabszej sile koksowania; przy dłuższym traktowaniu otrzymuje się produkt, z którego można uzyskać kruchy nienapęczniały koks, podczas gdy przy jeszcze dłuższym traktowaniu można otrzymać produkt dający koks napęczniały.

Słabo koksujący węgiel można przetworzyć na węgiel dający przy koksowaniu twardy nienapęczniały koks lub też wysoce napęczniały.

Krótko mówiąc, zapomocą wynalazku można traktowanemu materiałowi nadać własności koksowania o określonym charakterze.

Wynalazek obejmuje dalej produkcję brykietek opałowych przy użyciu materiałów, które są plastyczne, kleiste lub płynne przy względnie wysokich temperaturach lecz niełatwo rozpuszczalne i które są otrzymywane przez hydrogenizację węgla jako środka wiążącego.

Wyrób brykietek opałowych w sposób opisany wyżej może obejmować poddawanie działaniu ciepła materiałów, które są plastyczne, kleiste lub płynne lecz niełatwo rozpuszczalne, otrzymane w sposób opisany wyżej dla niespiekającego się lub spiekającego się węgla lub innego materiału, zawierającego elementarny węgiel, dzięki

czemu otrzymuje się po ochłodzeniu przy normalnej temperaturze powietrza spoistą twardą masę.

Wynalazek polega dalej na produkcji spoistego koksu z węgla lub innego materiału, zawierającego elementarny węgiel, i posiadającego małe lub żadne własności spiekania się przez dodawanie do takich materiałów pewnej ilości produktów hydrogenizacji, otrzymanych, jak wskazano wyżej i przez dodawanie otrzymanej mieszaniny do operacji koksovania.

Ten proces może być przeprowadzony w taki sposób, aby usunąć większą lub mniejszą część lotnych substancji, powstających z termicznego rozkładu masy; lub też tak, aby stworzyć produkcję łatwopalnych podobnych do koksu produktów lub bezdymnego paliwa do użytku domowego lub innego.

Wynalazek dotyczy się również sposobów traktowania węgla w celu otrzymania większej ilości smoły lub produktów płynnych przy destylacji.

Węgiel lub inny zawierający elementarny węgiel materiał poddaje się częściowej hydrogenizacji, np. do takiego stanu, w którym węgiel przetwarza się w materiał plastyczny, kleisty lub płynny przy wysokich temperaturach, który twardnieje w miarę stygnięcia, przyjmując postać twardego, trudno rozpuszczalnego ciała, podobnego do smoły. Produkt taki poddaje się następnie destylacji. W tym przypadku destylacja może być przeprowadzana tak zwaną metodą destylacji zimnej lub też w pionowych lub poziomych retortach, jakich się zwykle używa przy produkcji gazu, lub w innych naczyniach do produkcji gazu, lub też w piecach do wyrobu koksu i t. d.

Wynalazek obejmuje również sposób traktowania węgla bitumicznego lub innego materiału wodorem pod ciśnieniem w celu otrzymania termoplastycznej lub topniejącej masy, dostosowanej do użytku, do któ-

rego obecnie używane są materiały asfaltowe i bitumiczne.

Wynalazek może mieć zastosowanie poza tem do przetwarzania węgla i podobnych materiałów, zawierających elementarny węgiel, na produkt, który przy zwykłej temperaturze jest oleisty i płynny przez poddawanie go hydrogenizacji, jak opisano wyżej, a następnie przez poddawanie go wtórnej hydrogenizacji. A więc np. surowiec może być podług wynalazku hydrogenizowany w warunkach, które dadzą masę, przy wysokiej temperaturze plastyczną, kleistą lub płynną i która twardnieje w miarę stygnięcia, lecz nie jest łatwo rozpuszczalna. Produkt ten jest następnie hydrogenizowany w dalszym ciągu w celu otrzymania produktu oleistego.

Podług niniejszego więc wynalazku początkowa hydrogenizacja może być wykonywana w aparacie, dostosowanym do wytrzymywania temperatur i ciśnień, niezbędnych do przetworzenia węgla w masę, która przy wysokich temperaturach i ciśnieniach pozostaje plastyczna, kleista lub płynna; w ten sposób otrzymana masa może być wprowadzona do innego aparatu, dostosowanego specjalnie do dalszej hydrogenizacji materiału.

Plastyczna, kleista lub płynna, przy wysokiej temperaturze, lecz niełatwo rozpuszczalna masa może być w tym przypadku w nagrzanym stanie, czyli przy temperaturze bliskiej do tej, przy której odbywa się początkowa hydrogenizacja i pod ciśnieniem wpompowana lub wprowadzona do aparatu specjalnie przeznaczonego do dalszej hydrogenizacji w celu otrzymania produktu oleistego.

Ta faza wynalazku pozwala na całkowite hydrogenizowanie węgla bez użycia substancji takich, jak smoła, w celu wytworzenia masy, którą można z łatwością przetransportować zapomocą pomp lub im podobnych urządzeń.

Z drugiej strony plastyczną, kleistą lub

płynną substancję niełatwo rozpuszczalna lub mieszaninę tych materiałów, przygotowanych podług wynalazku, można ostudzić, może ona stwardnieć, można ją odpowiednio podzielić i mieszać z płynną substancją, jak smoła lub olej i w ten sposób wprowadzić do urządzenia w celu hydrogenizacji.

Hydrogenizacji nie trzeba doprowadzać do stopnia, w którym przy względnie wysokiej temperaturze produkty stają się plastyczne, kleiste lub płynne, lecz tylko do poprzednio wskazanego momentu, w którym zachowują swą początkową postać przy temperaturze reakcji. Produkty te również, jak i produkty plastyczne, kleiste lub oleiste mogą być użyte do wytwarzania spoistego koksu albo zapomocą zwęglania ich samych, lub w połączeniu z niespiekającym się lub słabo spiekającym się węglem, albo użyte dla destylacji.

Przy wykonaniu wynalazku można używać materiałów, służących jako środek przyspieszający proces hydrogenizacji. Tak np. materiał powszechnie znany, jako lux-masse, będący tlenkiem żelaza, zawierającym pozostałość z bauksytu zużytego do wytworzenia glinu, może być użyty, aczkolwiek proces hydrogenizacji odbywa się zupełnie zadawalniająco bez użycia takich środków przyspieszających, gdyż należy mieć na uwadze, że obecność ich może przeszkodzić wydzielaniu się siarki.

Przy hydrogenizacji węgla podług wynalazku okazuje się, że zależnie od temperatury i ciśnienia, przy jakim hydrogenizacja się odbywa oraz zależnie od czasu trwania procesu, otrzymuje się produkty, które przy wysokiej temperaturze są względnie płynne, wysoce kleiste lub nawet stałe.

W ten sposób przy wykonywaniu wynalazku przy niższych temperaturach w pewnych granicach otrzymuje się materiał, który przy temperaturze jego powstawania jest stosunkowo płynny, który twardnieje

w miarę stygnięcia, zamieniając się w masę podobną do smoły, przy temperaturach zaś w wyższych granicach — masę, zupełnie lub prawie zupełnie stałą.

Jeżeli jednak hydrogenizację wykonywać przy jeszcze wyższych temperaturach otrzymuje się produkty stale płynne, co jest obecnie dobrze znane; lecz hydrogenizacja do tego stopnia w jednej operacji nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku.

Okazuje się np., że jeżeli hydrogenizację wykonywać przez odpowiedni okres czasu przy ciśnieniu 200 atm i przy temperaturze około 370°C węgiel bitumiczny i t. p. materiały przekształcają się w produkty plastyczne i łatwo płynne, jeśli zaś hydrogenizację wykonywać przy 410°C, otrzymuje się plastyczny lecz niepełny produkt; jeśli hydrogenizację przeprowadza się w tym samym czasie, przy tem samym wskazanem ciśnieniu i przy temperaturze np. 440°C, otrzymuje się produkt płynny nietwardniejący przy stygnięciu.

Warunki temperatury, ciśnienia i czasu, przy których odbywa się hydrogenizacja podług wynalazku, zmienia się w zależności od wyników, jakie pragnie się osiągnąć oraz od rodzaju materiału, jaki wchodzi w grę.

Naprzykład chcąc otrzymać plastyczną, kleistą, a nawet płynną masę z hydrogenizacji antracytu, półantracytu, węgla bitumicznego, i półbitumicznego, lignitów, węgla brunatnego, torfu lub t. p. materiałów, najkorzystniej zastosować ciśnienie od 150 do 300 atm, przyczem w każdym razie powinno być dość wysokie, aby zapobiec aktywnemu rozkładowi węgla na mieszaniny gazowe przy danej temperaturze. Naogół temperatura powinna być poniżej 550°C — najodpowiedniej pomiędzy 350° a 500° C.

Można naogół powiedzieć, że temperatura przy której odbywa się hydrogenizacja powinna być najwyższa dla antracytu, zmniejszając się proporcjonalnie dla półantracytu, węgla bitumicznego i półbitu-

micznego, lignitu, węgla brunatnego, torfu i t. p. Istnieje temperatura krytyczna, przy której niepodobna jest otrzymać omawianej plastycznej, kleistej lub płynnej masy i przy której reakcja jest tak niezwykle powolna, że bez względu na warunki ciśnienia i czasu proces z praktycznego punktu widzenia jest niewykonalny.

Przy stosowaniu hydrogenizacji, w celu wzmoczenia własności spiekania się węgla, nie potrzeba doprowadzać węgla do postaci rozdrobnionej (około 2 mm), obecnie stosowanej przy procesach hydrogenizacji.

Można stosować kawałki znacznie grubsze, aż do średnicy mniej więcej $2\frac{1}{2}$ cala.

Dotychczas mówiono o hydrogenizacji, mając na myśli czysty wodór (niemniej niż 95%); przy wykonywaniu sposobu według wynalazku można stosować gazy, zawierające wodór w znacznie mniejszym stosunku. Sposób według wynalazku niniejszego w niektórych swych postaciach odznacza się małą ilością absorbowanego wodoru oraz stosunkowo małą ilością wydzielanych ciał gazowych.

W celu wskazania dogodnych sposobów praktycznego zastosowania wynalazku, oraz rodzaj wyników, jakie można otrzymać, podaje się następujące przykłady.

Przykład I. Węgiel Arley Atherton, o następującym składzie:

Wilgoć	1.18
Popiół	2.17
C	80.50
H	5.31
S	0.91
N	1.65
O ₂ i inne	8.28
	100.00

traktowany był wodorem przy 370° C i przy ciśnieniu 230 atm. Ilość użytego wodoru była równoznaczna 3,6 częściom wagi na 1000 części wagi węgla, czyli 0,4% wagi

węgla bez popiołu i wilgoci. Produkt jaki otrzymano był równą czarną smołą stałą przy normalnej temperaturze powietrza i twardniejącą już przy 350°C, a która przy zwęglaniu, przy 600°C, dawała bardziej napęczniały koks niż oryginalny węgiel; dawała ona również więcej produktów destylacji — otrzymana ilość była dwa razy większa niż byłoby przy destylacji zwykłego niepoddawanego obróbce węgla.

Przykład II. Węgiel Pooley Hall o następującym składzie:

Wilgoć	8.90
Popiół	4.60
C	68.08
H	4.84
S	2.25
N	1.12
O ₂ i inne	12.21
	100.00

traktowany był wodorem przy temperaturze 370°C i przy ciśnieniu 240 atm. Otrzymano produkt czarny błyszczący, podobny do smoły przy niskiej temperaturze, dający przy zwęglaniu przy 600°C napęczniały porowaty koks, wówczas, gdy węgiel oryginalny dawał przy takimże zwęglaniu kruszy miękki koks. Ilość zużytego wodoru wynosiła 0,7% wagi węgla wolnego od wilgoci i popiołu.

Przykład III. Torf Turraun o następującym składzie:

Wilgoć	1.60
Popiół	3.58
C	55.30
H	5.19
S	0.69
N	2.29
O ₂ i inne	31.35
	100.00

poddany był działaniu wodoru przy temperaturze 390°C i przy ciśnieniu 300 atm. Użyty wodór stanowił 1,5% torfu wolnego od popiołu i wilgoci. Otrzymano produkt w postaci czarnej, podobnej do smoły masy, która przy niskiej jednak temperaturze była nieco lepka. Oryginalny torf był ciemnobrunatny i nie posiadał własności koksowania po nagrzaniu do 600°C. Produkt hydrogenizowany natomiast dawał bardzo napęczniały, lecz niebardzo spoisty koks.

Przykład IV. Węgiel Tydran o następującym składzie:

Wilgoć	0.79
Popiół	2.75
C	89.35
H	4.15
S	0.96
N	1.56
O ₂ i inne	0.44
	100.00

traktowany był wodorem przy 460°C i przy ciśnieniu 240 atm, ilość wodoru stanowiła 1% węgla wolnego od popiołu i wilgoci. Otrzymano produkt stały błyszczący, podobny do smoły przy niskiej temperaturze przy zwęglaniu jednak przy 600°C dawał on bardzo napęczniały porowaty koks, wówczas, gdy węgiel oryginalny dawał kruchy nienapęczniały koks.

Należy tu zaznaczyć, że omawiana reakcja zdaje się być egzotermiczna, wobec czego, jeśli materiał jest zbyt długo nagrzewany do temperatur przytoczonych w powyższych przykładach lub też zbyt długo w tych temperaturach utrzymywany, reakcja przekracza fazę, która dla danego wynalazku jest charakterystyczna.

We wszystkich przypadkach nagrzewanie zostaje przerwane po osiągnięciu temperatur wskazanych w powyższych przykładach. Czas trwania nagrzewania materiału do temperatury reakcji waha się w zależ-

ności od ilości materiału oraz jego rodzaju, poza tem najwyższa temperatura do jakiej materiał zostaje nagrzany waha się zależnie od jego rodzaju, dla tego też nie można dać dokładnych wskazówek co do czasu nagrzewania.

Przy doświadczalnym traktowaniu 200 g materiału może być wskazane podnoszenie temperatury do maksimum w przeciągu 1 $\frac{3}{4}$ do 3 godzin. Jeżeli jednak traktuje się 25 kg materiału, to długość nagrzewania może wynosić całe 4 godziny.

W przypadku pierwszych trzech ze wspomnianych wyżej przykładów przy traktowaniu próby, w ilości 250 g czas użyty na nagrzanie materiału do maksymalnej temperatury wynosił w każdym przypadku 1 godzinę i trzy kwadranse, a przy traktowaniu próby w ilości 25 kg węgla, wspomnianego w przykładzie I czas nagrzewania wynosił również godzinę i trzy kwadranse. W przypadku przykładu IV przy traktowaniu próby 250 g czas zużyty na nagrzanie do maksymalnej temperatury wyniósł dwie godziny i trzy kwadranse.

Opis powyższy ma na celu wskazanie rodzaju wynalazku oraz opis niektórych sposobów jego wykonania; rzecz jasna, że można wprowadzać do opisanej procedury różne zmiany, nie wychodząc poza zakres niniejszego wynalazku, który ma szerokie zastosowanie do celów handlowych i technicznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania antracytu, pół-antracytu, węgla bitumicznego lub półbitumicznego, lignitu, węgla brunatnego lub innego materiału, zawierającego elementarny węgiel, jak np. trociny lub celuloza, znamienny tem, że obejmuje poddawanie tych materiałów działaniu wodoru lub gazów, zawierających wodór, pod ciśnieniem i przy temperaturach, które, będąc stosunkowo wysokie, są ze względu na czas trwania

traktowania niedostateczne do przetworzenia węgla w produkt oleisty, łatwo rozpuszczalny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że węgiel jest traktowany w ten sposób, że wytwarza się masa, która przy wysokich temperaturach jest plastyczna, kleista, a nawet płynna, przy stygnięciu zaś twardnieje.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że hydrogenizacja odbywa się w takich warunkach, że materiał zawierający elementarny węgiel zachowuje zasadniczą swą pierwotną postać przy temperaturze trwania procesu.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, znamieny tem, że przy obróbce węgla usuwa się z niego część zawartej w nim siarki.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że węgiel lub inny materiał zawierający elementarny węgiel i posiadający małą zdolność lub żadnej własności spiekania się poddaje się działaniu wodoru przy stosunkowo wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem według zastrz. 1, w celu zwiększenia lub nadania węglu własności spiekania się.

6. Sposób produkowania brykietek lub innych produktów opałowych, znamieny tem, że używa się jako spoistego środka wiążącego, materiału, który przy stosunkowo wysokich temperaturach jest plastyczny, kleisty lub płynny, otrzymywanego z hydrogenizacji węgla.

7. Sposób produkowania brykietek opałowych według zastrz. 2 i 6, znamieny tem, że obejmuje on poddawanie mieszaniny produktów, które przy temperaturach początkowej hydrogenizacji są plastyczne, kleiste lub płynne, lecz niełatwo rozpuszczalne i które zostały otrzymane w sposób opisany dla spiekającego się lub nawet niespiekającego się węgla lub innego materiału, zawierającego czysty węgiel działaniu wysokiej temperatury, dzięki czemu

tworzy się spoista masa, stała przy normalnej temperaturze.

8. Sposób produkowania spoistego koksu z węgla i innych materiałów zawierających elementarny węgiel i posiadających małe lub nieposiadających żadnych własności spiekania się, znamieny tem, że do takich materiałów dodaje się odpowiednią ilość produktów, otrzymanych sposobami według zastrz. 1 — 6, i poddaje się otrzymaną mieszaninę operacji koksowania.

9. Sposób traktowania węgla lub innego materiału, zawierającego węgiel elementarny według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że poddaje się materiał, zawierający elementarny węgiel hydrogenizacji do stanu, przy którym węgiel przetwarza się w produkt plastyczny, kleisty lub płynny przy wysokiej temperaturze, lecz twardnieje przy stygnięciu, przyjmując postać masy podobnej do smoły, lecz niełatwo rozpuszczalnej, przyczem otrzymany produkt poddaje się rozkładowej destylacji.

10. Sposób traktowania węgla lub innego materiału, zawierającego węgiel elementarny według zastrz. 1 — 4 i 9, znamieny tem, że poddaje się materiał, zawierający elementarny węgiel hydrogenizacji sposobami według zastrz. 1 — 8, w celu otrzymania produktu, który zasadniczo zachowuje swą oryginalną postać, przy temperaturze, przy której odbywa się hydrogenizacja, produkt zaś tej destylacji.

11. Sposób traktowania węgla lub innego materiału, zawierającego węgiel elementarny według zastrz. 1, znamieny tem, że przede wszystkim poddaje się ten materiał hydrogenizacji, sposobem według zastrz. 2, a następnie poddaje się otrzymaną masę dalszej hydrogenizacji, w celu otrzymania produktu oleistego.

12. Sposób przetwarzania węgla lub podobnych materiałów, zawierających elementarny węgiel na produkt, który przy zwykłej temperaturze jest oleisty lub

płynny, według zastrz. 1 — 4, 10 i 11, znamienny tem, że pierwiastkowa hydrogenizacja prowadzona jest do momentu, w którym otrzymuje się masę sposobem według zastrz. 3.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tem, że masa, która przy wysokich temperaturach jest plastyczna, kleista lub płynna, lecz która przy ochładzaniu się twardnieje, przyjmując postać czarnego produktu, podobnego do smoły i niełatwo rozpuszczalnego, wprowadzana jest do aparatu dla dalszej hydrogenizacji, aż do temperatury przy której robi się płynna.

14. Sposób według zastrz. 12, znamien-

ny tem, że plastyczny, kleisty lub płynny materiał, lub mieszaninę tych materiałów studzi się do stwardnienia, następnie rozdrabnia na odpowiednie kawałki i miesza się z substancją taką, jak smoła lub olej w celu wprowadzenia takiej mieszaniny do urządzenia, w którym podlega dalszej hydrogenizacji.

Cecil Lander.
Frank Sturdy Sinnatt.
James Grieve King.
Aynsley Crawford.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.