

20 września 1928 r.

C10L 5/44



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7890.

Jacobus Gerardus Aarts
(Dongen, Niderlandy).

Kl. 10 b 16.

MKP C10L, 5/44

Sposób otrzymywania wysokowartościowego pod względem cieplnym paliwa o podstawie z węgla chemicznie czystego, z zawierających węgiel surowców złożonych, jako to olejów, lignitów, drzewa, torfu i jego odpadków, lub też z mieszaniny tych materiałów.

Zgłoszono 5 stycznia 1926 r.

Udzielono 30 czerwca 1927 r.

Pierwszeństwo: 14 stycznia 1925 r. (Niderlandy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania węgla z zawierających węgiel surowców złożonych, jak to olejów, lignitów, drzewa, torfu i jego odpadków, lub mieszaniny tych ciał.

Sposób, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, polega na tem, że zapomocą środków opisanych poniżej szczegółowo, składniki niepańne i niepożądane oddziela się do wodoru i węgla, poczem drogą odgazowywania, ewentualnie i destylacji otrzymuje się wreszcie przez rozłożenie produktów gazowych węgiel w postaci stałej, cząsteczkowej i bezpostaciowej.

Wynalazek niniejszy obejmuje jednocześnie sposób otrzymywania paliwa, we-

dług którego to sposobu węgiel aktywowany, otrzymywany w sposób opisany poniżej, np. tak zwany węgiel „alfa” nasycy się wodorem, metanem, węglowodorami w stanie gazowym lub substancjami podobnemi, wytwarzającemi ciepło, lub też mieszaninami tych substancyj.

Paliwo otrzymane, stosownie do wynalazku niniejszego, można zmieszać również w celu otrzymania go w postaci masy plastycznej z węglowodorami ciekłemi.

Wychodzi się z surowców złożonych, zawierających w stanie zespolonym pierwotne substancje, z których część przechodzi podczas obróbki w produkty lotne i ciekłe, przekształcone następnie ponownie na

produkt stały, w postaci pierwiastkowego węgla gąbczastego wysoce aktywowanego.

Węgiel otrzymany, stosownie do wynalazku niniejszego, stosuje się przedewszystkiem jako paliwo, szczególnie po nasyceniu go gazem lub parami. Dzięki swej znacznej aktywności i innym zaletom, produkt nowy można stosować z korzyścią do absorbowania gazów i par szkodliwych lub pożytecznych. Można również produkt nowy stosować do utwardzania (hartowania) i cementowania żelaza i metali innych, do odbarwiania, przesączania i oczyszczania cieczy, do izolacji, jako smar i do podobnych celów.

Węgiel pierwiastkowy, otrzymywany stosownie do wynalazku niniejszego w postaci pierwiastku, zapomocą przekształcenia $2CO$ na C i CO_2 , można otrzymać zależnie od temperatury, w jakiej przebiega przekształcanie rzeczzone, pod różnemi odmianami wykazującemi różne właściwości.

Węgiel otrzymuje się przeważnie w trzech odmianach, które w celu łatwiejszego rozróżnienia, w dalszym ciągu opisu oznaczono jako węgiel „alfa”, „beta” i „gamma”, rozumie się jednak, że między odmianą pierwszą i drugą i między drugą i trzecią nie można przeprowadzić ścisłej linii demarkacyjnej. Można wogóle rzec, że jedna odmiana przechodzi w drugą stopniowo i właściwości swoiste każdej z nich wzrastają lub zmniejszają się zależnie od temperatury, panującej w chwili ich powstawania.

Poniżej, w celu ścisłego zrozumienia opisu, przypuszcza się, iż węgiel „alfa” jest odmianą najbardziej aktywowaną i najbardziej szlachetną. Węgiel ten tworzy się w temperaturze najniższej i jest aktywowany najwyżej, wobec czego posiada właściwości fizyczne i chemiczne wyrażone najbardziej, przyczem właściwości rzeczzone będą wyszczególnione poniżej. W miarę zwiększania się temperatury powstawania węgla, ten ostatni traci stopniowo właści-

wości węgla aktywowanego i przechodzi w węgiel „beta”, a wreszcie w węgiel „gamma”. Jak to okaże się wkrótce każda z trzech odmian posiada szerokie granice powstawania. Temperatury podane poniżej po uwzględnieniu wyjaśnień powyższych należy rozumieć, że nie wyrażają ściśle temperatur powstawania każdej z trzech odmian powyższych.

Węgiel „alfa” tworzy się w temperaturze niskiej, najkorzystniej powyżej 300° — 350° , nie wyżej zaś 500° — 600° i wykazuje następujące właściwości:

a) bardzo nieznaczny ciężar gatunkowy: $0,2$ — $0,25$,

b) znaczne powinowactwo do tlenu, a wskutek tego

c) niewysoki punkt zapłnienia,

d) znaczną włoskowatość, a wskutek tego i

e) znaczną zdolność adsorbcji lub nawilżania się w przeciwieństwie do

f) nieznacznej zdolności adsorbcyjnej zatrzymuje tylko mniejszą objętość ciał pochłoniętych np. od węgla „beta”,

g) znaczną smarowność.

Właściwości wyszczególnione pod literami od *b* do *e* można objąć wspólną nazwą „aktywność”; właściwości *b* i *c* znamionują aktywność chemiczną, właściwości zaś *d* i *e* — fizyczną.

Wszystkie bez wyjątku powyższe właściwości tej odmiany czynią ją najbardziej przydatną jako paliwo do silników, szczególnie zaś dzięki temu, iż składa się ona wyłącznie z pierwiastka C w stanie cząsteczkowym, t. j. wykazuje idealną jednorodność pod względem spalania, co w danym wypadku odgrywa rolę decydującą; w obecności dostatecznej ilości tlenu spalanie jest całkowite.

Spalanie cząstkowe z oddzielaniem się produktów o wyższym punkcie zapłnienia, jak to ma miejsce np. przy spalaniu benzyny, w danym wypadku jest niemożliwe. Jedynym ostatecznym produktem spa-

lania jest CO_2 i nie może utworzyć się inny produkt pośredni o ile tylko ilość tlenu jest wystarczająca.

Szczególne znaczenie dla celu zamierzonego posiada włoskowatość w połączeniu ze stosunkowo minimalną adsorbcją wskutek czego gazy wchłonięte wydzielają się ponownie przez podniesienie temperatury np. wodór wydziela się ponownie już poniżej 150°C i może służyć do zapłonu przedwczesnego.

Bardzo ważną rolę odgrywa fakt, iż gaz lub pary wchłonięte tracą swą prężność i zachowują się do pewnego stopnia jako ciecze, co wpływa w stopniu znacznym na wartość cieplną paliwa; 1 kg wodoru zajmuje np. w stanie gazowym $14,43 \text{ m}^3$ (przy 0° i 760 mm powietrze = 1) i posiada wartość cieplną = 34400 kalorjom, będąc zaś pochłoniętym zajmuje objętość węgla „alfa”.

Rzeczona zdolność pochłaniania gazu lub par pozwala nagromadzić w węglu „alfa” znaczną ilość kaloryj, wobec czego węgiel ten odgrywa rolę akumulatora ciepła.

Węgiel „beta” tworzy się w temperaturze, leżącej w granicach od $500\text{--}600^\circ\text{C}$ do 800°C . Chociaż węgiel ten jest również w postaci piarwiastka i otrzymuje się w stanie cząsteczkowym, to jednak jego budowa fizyczna i właściwości chemiczne zmieniają się znacznie i to tem bardziej im temperatura tworzenia się była wyższa.

W porównaniu z węglem „alfa” węgiel ten posiada

a) ciężar gatunkowy wyższy, a więc i budowę bardziej zwartą,

b) mniejsze powinowactwo do tlenu, a wskutek tego

c) stosunkowo wyższy punkt zapłonie-

d) mniejszą włoskowatość i większą zwartość;

e) zdolność absorbcyjna i zdolność zwilżania jest mniejsza w przeciwieństwie do

f) zdolności adsorbcyjnej zwiększonej wreszcie

g) smarowność jest mniejsza, gdyż temperatura tworzenia się była wyższa.

Węgiel „gama” różni się zupełnie pod względem swych właściwości fizycznych i chemicznych od węgla „alfa” i „beta”. Właściwości wyszczególnione pod literami a—g w miarę podwyższania temperatury tracą się stopniowo i wreszcie znikają całkowicie. Skoro temperatura tworzenia się tej odmiany węgla leży powyżej $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, wykazuje ona właściwości grafitu i chociaż posiada budowę cząsteczkową, jednak traci zupełnie aktywność. Odmiana ta wykazuje np. właściwości następujące:

a) ciężar gatunkowy jest znacznie wyższy i przewyższa 1, a nawet 1,5;

b) nie wykazuje najmniejszego powinowactwa do tlenu;

c) zapala się w temperaturze żaru czerwonego;

d) gęstość jego jest tak znaczna, iż nie wykazuje prawie zupełnie włoskowatości;

e) zdolność absorbcyjna, a wskutek tego i zdolność nawilżania się praktycznie równą jest zeru;

f) minimalna zdolność adsorbcyjna, jaką materiał jeszcze zachował jest bardzo znaczna czyli, że substancje zaadsorbowane zatrzymywane są nader silnie, a wreszcie

g) smarowność znika zupełnie i na jej miejsce występuje właściwość ścierająca, co wpływa ujemnie na metal cylindra.

Pierwsze dwie odmiany, węgiel „alfa” i węgiel „beta”, z których pierwsza jest znacznie korzystniejszą, tworzą się wskutek rozkładu 2 CO na C i CO_2 za pomocą katalizatorów, którymi mogą być dla odmiany pierwszej — tlenki metali, przede wszystkim zaś tlenek żelaza, dla odmian wyższych — żelazo metaliczne. Węgiel „gama” powstaje wskutek rozkładu CO tylko w ilości nieznacznej, gdyż two-

czenie się CO_2 możliwe jest dopiero powyżej 800°C , praktycznie zaś w temperaturze 1000°C .

Sposób, stanowiący przedmiot wynalazku niniejszego, pozwala więc z surowego materiału wyjściowego otrzymać węgiel czysty, pozbawiony niespalających się i szkodliwych składników, jakie były obecne w materiale wyjściowym.

Czysty węgiel pierwiastkowy można, stosownie do wynalazku niniejszego, otrzymać między innymi dwoma następującymi sposobami, przyczem oba te sposoby polegają na tem, że zawierający węgiel surowiec przekształca się na tlenek węgla, poczem ten ostatni zapomocą lub bez katalizatorów przeprowadza się w węgiel cząsteczkowy. Przykłady przytoczone poniżej służą jedynie do objaśnienia sposobu o przebiegu przerywanym i sposobu o przebiegu ciągłym. Również i załączony przy niniejszym rysunek, przedstawia schematycznie służące do urzeczywistnienia wynalazku urządzenie, które podane jest jedynie tytułem przykładu.

Sposób ten składa się z okresu dmuchu i okresu gazowania; ten ostatni tworzy obieg zamknięty.

Sposób można przeprowadzić np. jak następuje.

Najkorzystniej posługiwać się generatorem lub czadnicą o dwu paleniskach (fig. 1), pracujących z okresem dmuchu równolegle, a podczas okresu gazowania — szeregowo ciągle na zmianę. Poza tem czadnica pracuje jak generator lub czadnica do gazu wodnego z tą różnicą, że okres gazowania spożytkowuje kwas węglowy zamiast pary wodnej, jak to ma miejsce w wypadku gazu wodnego. W każdej z czadnic 1 i 2 (fig. 1) znajduje się komora destylacyjna 3 i 4, służąca do koksowania węgla surowego i regenerator ciepły 5 i 6, służący do nagromadzania (akumulowania) ciepła gazów podczas okresu dmuchu.

Destylację węgla prowadzi się w ten sposób, iż część gazów gorących czadnicy podczas okresu gazowania przepuszcza się przez słup węgla 3 i 4 i przewody 7 i 8, wiodące do urządzenia 17, służącego do odzyskiwania produktów pobocznych destylacji. Gazy pozostałe można po oczyszczeniu ich doprowadzić, jak o tem będzie mowa dalej, do komory, w której wydziela się węgiel bezpostaciowy, a to w celu związania ich, zapomocą pochłaniania z tym ostatnim.

Skroplone węglowodory można również doprowadzać w postaci pary w sposób podobny do komory rzeczonej, w celu związania ich z wydzielającym się tam węglem bezpostaciowym.

Wytwarzanie węgla pierwiastkowego prowadzi się w sposób następujący.

Skoro obie czadnice 1 i 2 podczas okresu dmuchu osiągną temperaturę 1300°C , natenczas do jednej z nich, np. do czadnicy 1, doprowadza się kwas węglowy. Ten ostatni może dopływać z umieszczonego poza komorą do wydzielania węgla gazomierza 9, w którym gromadzi się podczas okresu dmuchu.

Kwas węglowy, przepływając przez czadnicę 1, redukuje się w znacznej części na CO ; następnie podgrzewa też w regeneratorach ciepłych 5 i 6, poczem redukcja przebiega do końca w czadnicy 2. Z tej ostatniej gaz przewodem 10 płynie do chłodnicy 11 i wreszcie do komory katalizacyjnej 12, gdzie w przeciwnym kierunku styka się z katalizatorem przy temperaturze 400° ; katalizator o ile rozchodzi się o otrzymywanie węgla „alfa” może się składać z rozdrobnionego dokładnie tlenku żelaza, zmieszanego ewentualnie z żelazem metalicznym; tlenek może być również zastąpiony całkowicie żelazem metalicznym, o ile ma się otrzymać odmianę wyższą „beta”.

Katalizator należy mechanicznie wprowadzić w ruch możliwie jak najszybszy i u-

trzymywać w stanie rozproszonym tak, aby powierzchnia styku katalizatora z powietrzem była jak największą; wydzielający się węgiel porywany zostaje prądem gazu. W aparacie katalitycznym należy utrzymywać temperaturę tem wyższą, im wyższe jest stężenie CO, w miarę zaś tworzenia się CO₂ temperatura ta winna być coraz to niższa. W temperaturze poniżej 400°C CO może zawsze pod wpływem silnej katalizy przejść w C i CO₂; według równania $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$; skoro temperatura wzrasta możliwość ta maleje, ponieważ możliwość istnienia CO₂ w temperaturze wyższej zmniejsza się wskutek stosunku C : CO : CO₂, który w niskich temperaturach jest korzystny dla CO₂, w wyższych zaś — dla CO, wreszcie w temperaturze 1000°C CO₂ w obecności węgla istnieć nie może, gdyż w temperaturze tej lub w temperaturach wyższych w generatorze rozpoczyna się redukcja CO₂, w obecności węgla, według wzoru $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

W celu regulowania stężenia CO w gazie lub w celu szybszego osadzania się węgla, aparat katalityczny można podzielić na kilka komór i przy przejściu gazu z jednej komory do drugiej usuwać zeń CO₂ zapomocą środków odpowiednich jak np. zapomocą wapna, ługu sodowego lub potasowego i w podobny sposób. Kwas węglowy można odzyskiwać zpowrotem i gromadzić go w gazomierzu 9.

Po przejściu przez komorę katalityczną, gaz płynie przewodem 13 do zbiornika 14, gdzie węgiel stały może się osadzić w sposób znany; można to skutecznie mechanicznie zapomocą filtru lub też systemem Cotrell'a; wymywanie węgla wodą jest również niewykluczone, chociaż mniej wskazane. Zależnie od rodzaju osadzaczy można je umieszczać jeden za drugim.

Gazy lub pary można doprowadzać w celu związania ich (zapomocą pochłaniania) z węglem w sposób wspomniany po-

wyżej. Po przejściu przez komorę katalityczną i osadzaczy, gaz składa się przeważnie, jeśli nie całkowicie, z kwasu węglowego, który gromadzi się w zbiorniku 9 i skąd przewodem 15 lub 16 doprowadza się do czadnicy 1 lub 2 dopóty, dopóki, dzięki charakterowi endotermicznemu reakcji $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, temperatura nie spadnie poniżej temperatury krytycznej reakcji t. j. poniżej 1150°C. Z chwilą, gdy to nastąpi, okres gazowania należy przerwać i rozpocząć okres dmuchu, który prowadzi się w sposób wskazany poniżej. Wobec tego, że otrzymywanie CO, osadzanie się węgla i odzyskiwanie CO₂ uskutecznia się podczas okresu gazowania o obiegu zamkniętym, zbiornik 9 odgrywa więc rolę zwykłego regulatora.

Sposób ciągły można przeprowadzać w rozmaitych odmianach, jak następuje.

Doprowadzając do czadnicy powietrze, otrzymuje się gaz czadnicowy, zawierający CO. W celu oddzielenia od CO azotu, gaz można ostudzić poniżej 150°C i przepuścić go przez jedną lub kilka komór katalitycznych, wypełnionych żelazem dokładnie sproszkowanym. Utrzymując w tych komorach temperaturę poniżej 150°C lecz powyżej 60°C otrzymuje się pentakarbonyłek żelaza $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, azot zaś zostaje usunięty. Skoro umieścić jedną nad drugą dostateczną ilość komór natenczas oddzielenie to może być przeprowadzone w stopniu, dającym się wykorzystać praktycznie. Po wyłączeniu komór z obiegu pierwszego, przepuszcza się przez nie, w celu uwolnienia związanego CO, gorący CO, o temperaturze wyższej od 150°. Można w tym celu wykorzystać ciepło zawarte w gazie dopływającym z czadnicy, ogrzewając nim zimny CO.

Dzięki temperaturze podwyższonej, karbonyłek się rozkłada, wydzielając całkowicie CO, żelazo zaś w stanie sproszkowanym służy do następnej reakcji, co

można skutecznie przez ponowne połączenie komór z czadnicą.

Po przejściu komór rzeczonych gaz obrabia się dalej tak, jak to wskazano w sposobie przerywanym, to jest wydzielanie węgla skutecznia się zapomocą katalizatora w postaci drobno sproszkowanego tlenku metalowego w temperaturze właściwej. Po przejściu komory katalitycznej węgiel zostaje oddzielony.

Poczynając od tej chwili, gaz otrzymany zużywa się inaczej. Gazu otrzymanego ostatecznie nie można w całej ilości doprowadzać do czadnicy, lecz tylko pewną część, która odpowiada charakterowi egzotermicznemu reakcji $C + O = CO$. Gdyby wdmuchiowano powietrze, temperatura podnosiłaby się zawsze, ponieważ 1 kg C spalonego na CO daje 2470 kaloryj. Równoważnik tej ilości kaloryj może być odzyskany przez reakcję $CO_2 + C = 2 CO$. Ponieważ nadmiar ciepła w czadnicy wynosi tylko 2470 kaloryj na 1 kg węgla, posiadającego zdolność cieplną 8185 kaloryj, więc należy skierować do czadnicy co najwyżej 29% wytworzonego CO, redukcja bowiem tych 29% CO_2 stanowi równoważnik spalania powietrza na CO. Zmieniając ilość doprowadzonego gazu, można temperaturę maksymalną czadnicy regulować w ten sposób, iż żużle będą usuwane w stanie płynnym.

Skoro wziąć pod uwagę ilość ograniczoną CO_2 , jaka może być doprowadzona ponownie do czadnicy, natenczas może być korzystne usunięcie reakcji karbonylkowej i przepuszczanie przez aparat katalityczny i osadacz azotu, podczas gdy gaz ostateczny możnaby oddzielić w stanie złożonym w sposób znany, aby następnie uwolnić oddzielnie pewną ilość CO_2 , odpowiadającą ilości gazu węglowego, jaka może być doprowadzana do czadnicy po uwzględnieniu równoważnika cieplnego. Kwas węglowy można również czerpać z jakiegokolwiek bądź źródła postronnego.

W górnym pasie czadnicy destylację, w wypadku stosowania sposobu przerywanego, skutecznia się zapomocą przepuszczania części gazów gorących przez materiał wyjściowy, co prowadzi do tworzenia się produktów pobocznych. Te ostatnie zawierają siarkę w postaci H_2S , amonjak, smołę i gaz pozostały. Po oczyszczeniu gazy można przepuścić przez węgiel pierwiastkowy, który wchłonie wodór, metan, benzol i podobne substancje. Pochłanianie to nie zmienia charakteru węgla, lecz ten ostatni zwiększa znacznie swą wartość cieplną. Nadmiar ewentualny gazów można doprowadzić do czadnicy, unikając w ten sposób jakichkolwiek bądź strat ciepła.

Cieęższe frakcje smoły można zużyć np. do przekształcenia węgla pierwiastkowego na masę plastyczną. Frakcje lżejsze można również w postaci pary związać z węglem pierwiastkowym.

Stosownie do wynalazku niniejszego, wychodząc z zawierających węgiel surowców, oddziela się z tych ostatnich popiół i wilgoć, usuwa amonjak i siarkę, odyskując ewentualnie je zpowrotem podczas gdy wszystkie składniki palne można połączyć w postaci bardziej czystej. Otrzymuje się więc węgiel udoskonalony, wykazujący właściwości, przytoczone na wstępie, i to nie w postaci związanej chemicznej, lecz w postaci prostej struktury fizycznej, utworzonej z węgla czystego i podczas gdy wodór w stanie związanym lub wolnym może być zatrzymany przez węgiel pierwiastkowy nie chemicznie lecz fizycznie t. j. może być przezeń pochłonięty.

Wodór więc znajduje się w węglu w stanie sprężonym, co usuwa w stopniu znacznym trudności, jakie napotyka się przy stosowaniu go w stanie gazowym. To samo dotyczy również węglowodorów, w stanie pary lub gazu (t. j. połączeń C, H, O), jak np. CH_4 , C_6 , H_6 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wysoko wartościowego pod względem cieplnym paliwa o podstawie z węgla chemicznie czystego z zawierających węgiel surowców, jako to olejów, lignitu, drzewa, torfu i ich odpadków lub też z mieszaniny tych materiałów, znamieny tem, że składniki niepalne i niepożądane oddziela się od wodoru i węgla zapomocą gazowania lub destylacji, poczem węgiel oddziela się zapomocą rozkładu otrzymanych produktów gazowych, w postaci stałej, cząsteczkowej i bezpostaciowej.

2. Sposób otrzymywania paliwa, zna-

mienny tem, że węgiel aktywowany, otrzymany w sposób według zastrz. 1, nasycy się wodorem, metanem, węglowodorami w stanie pary lub substancjami podobnymi, wytwarzającymi ciepło, lub też mieszaniną tych substancyj.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że tworzywo otrzymane według tych sposobów miesza się z węglowodorami ciekłymi w celu utworzenia z niego masy plastycznej.

Jacobus Gerardus Aarts.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

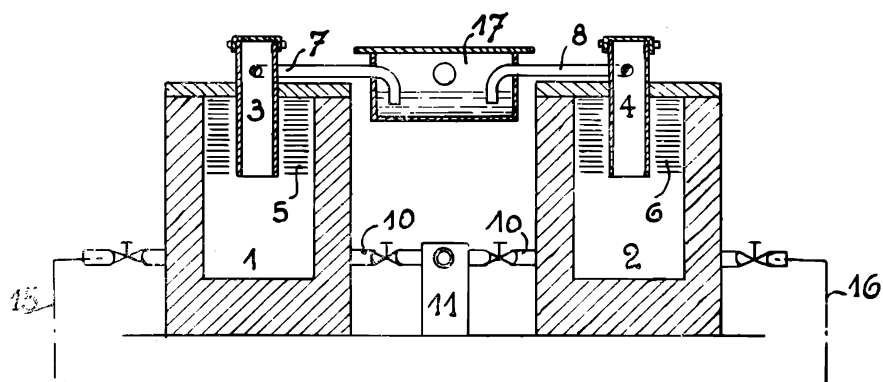


Fig. 2

