



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226017

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 B 57/06

- (22) Přihlášeno 04 08 80
(21) (PV 5396-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 08 79
(063824) a od 22 01 80 (114207)
Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 02 86

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

SWANSON ROLLAN dr., NEW YORK, NEW YORK, (Sp. st. a.)

(54) Způsob přeměny uhlí na plynné uhlovodíky a těkavé destiláty

1

Vynález se týká způsobu přeměny uhlí na plynné uhlovodíky a těkavé destiláty.

Protože kapalně a plynné zdroje energie, například nafta a zemní plyn jsou velmi rychle vyčerpávány, je nutno hledat náhradu za tyto zdroje. Jedním zdrojem uhlovodíkových materiálů by mohlo být uhlí. Způsoby, popsané pro přeměnu uhlí na uhlovodíkové frakce jsou uvedeny například v patentových spisech USA č. 3 926 775, 3 933 475, 3 944 480, 3 960 513, 3 957 503 4 018 572, 4 030 893, 4 057 422 a 4 078 917.

Při těchto postupech se obvykle užívá vyšších teplot, například nad 600 °C a vyšších tlaků, to znamená, že nejsou k dispozici postupy, které by umožňovaly pracovat při nižších teplotách a nižším tlaku.

Vynález si klade za úkol navrhnout postup, při němž by bylo možno užít teploty 100 až 400 °C v případě, že se k uhlí přidává pára a reakční činidla. Nemá být užito katalyzátoru, zvýšeného tlaku ani nemá být nutně přivádět vódk.

Nyní bylo zjištěno, že v případě, že se na uhlí působí určitým činidlem, je možno uhlí převést za přítomnosti páry na různé uhlovodíkové frakce, a to zejména plynnou frakci s obsahem uhlovodíků o 1 až 5 atomech uhlíku.

Dále bylo zjištěno, že v případě, že se tato přeměna provádí při různých teplotách, je možno měnit podíl získaných uhlovodíků. Při nižší teplotě vznikají těkavější uhlovodíky v kapalně formě, při vyšší teplotě převážně plynné uhlovodíky.

Dále bylo zjištěno, že různé typy uhlí, například lignity a subbituminózní typy uhlí

226017

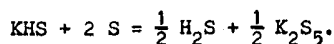
mají různý průběh destilace, přestože rovněž dochází ke vzniku kapalných a plyných uhlovodíků. Uhlí kvalitnějšího typu poskytuje větší množství kapalných uhlovodíků než uhlí nižší kvality, tento poměr je možno také měnit změnami reakčního činidla.

Vynález řeší způsob přeměny uhlí na plyné uhlovodíky a těkavé destiláty a jeho podstatu spočívá v tom, že se kontinuálně nebo po vsázkách uvede v reakci uhlí nebo rašelina a hydrogensulfid nebo sulfid alkalického kovu nebo směs těchto sloučenin za přítomnosti vody a popřípadě síry při teplotě 50 až 450 °C s následnou izolací kapalného destilátu a plyných uhlovodíků.

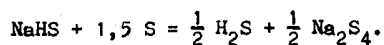
Draslík je nejvýhodnější alkalický kov pro výrobu sulfidů, hydrogensulfidů nebo polysulfidů, užívaných v reakčním činidle podle vynálezu, přestože je možno užít i sulfidy, hydrogensulfidy nebo polysulfidy lithia, sodíku, rubidia, nebo cesia. Hydrogensulfid sodíku a sirník sodný se obchodně dodávají. Obchodně se dodává rovněž sirník draselný, který je znám také jako "potaš s obsahem síry" a který je směsí thiosíranu draselného a polysulfidů draslíku. Tento materiál má určitou schopnost měnit uhlí na uhlovodíky, avšak v menší míře než specificky připravená směs hydrogensulfidu a pentasulfidu draselného.

Tato výhodná směs se připravuje tak, že se rozpustí 1 mol hydroxidu draselného ve 140 ml methanolu, 200 ml ethanolu nebo 333 ml 1-propanolu nebo ve vyšších množstvích alifatických alkoholů s delším přímým řetězcem. K tomuto roztoku se přidává sírovodík až do nasycení. Je nutno přidat i dostatečné množství vody, aby nedošlo k tvorbě a vysrážení sirníku draselného. Sirník draselný je jen málo rozpustný v alkanolu. Celkový obsah vody včetně vody, přítomné jako nečistota v alkoholu a v hydroxidu draselném je 9 ml na 1 mol hydroxidu draselného, rozpuštěný ve 140 ml methanolu, 18,5 mol vody na 1 mol hydroxidu draselného, rozpuštěného ve 200 ml ethanolu. Vzhledem ke klesající rozpustnosti sirníku draselného ve vyšších alkanolech je zapotřebí přidávat stále větší množství vody. Hydrogensulfid draselný není stálý za přítomnosti většího množství vody v roztocích hydroxidu draselného v alkanolech vyšších než ethanol. Vzniklý sirník draselný bude redukovat sírovodík a vytvoří červenou vrstvu polysulfidu draslíku s neznámým obsahem síry. Vysrážený sirník draslíku je možno užít jako činidla k provádění způsobu podle vynálezu v případě, že se přidá elementární síra, aby vznikaly polysulfidy se známým obsahem síry.

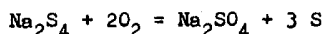
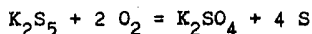
Množství elementární síry, které je nutno dodat k roztoku hydrogensulfidu draselného v alkanolu je 1 atom síry na každý atom kyslíku, síry a dusíku v uhlí, které má být zpracováno. Množství hydrogensulfidu draselného má být alespoň dvojnásobné vzhledem k množství, jehož by bylo zapotřebí k reakci se svrchu uvedeným množstvím síry podle rovnice



V případě, že se užije hydrogensirník jako reakční činidlo, má reakce s elementární sírou následující průběh:



Polysulfidy sodíku a draslíku budou zbavovat uhlí kyslíku podle následujících rovnic:



Při teplotách vyšších než 175 °C bude síra působit dehydrogenací uhlí. Je zapotřebí použít dvojnásobné množství hydrogensirníku sodného nebo draselného než bylo užito na počátku k reakci s elementární sírou.

Alkanol je možno odstranit před přidáním reakčního činidla k uhlí nebo při zpracovávání uhlí. Odstraňuje se při teplotě o něco vyšší než je teplota varu užitého alkanolu.

Rozměr částic uhlí není v průběhu postupu rozhodující.

V průběhu postupu je zapotřebí vyloučit přístup atmosférického kyslíku.

Jakmile byl alkanol odstraněn a teplota směsi reakčního činidla a uhlí je vyšší než 100 °C, nechá se procházet směsí pára. Při teplotě 104 až 105 °C je možno pozorovat endotermní reakci, teplota rychle stoupá na 220 °C. V rozmezí 100 až 220 °C dochází k pomalému vývinu plyných uhlovodíků. Při teplotě 220 až 270 °C dochází k rychlejšímu vývoji plyných uhlovodíků a při teplotě 360 až 380 °C je vývoj plynu velmi rychlý a uvolňuje se vodík.

V plyné frakci se nachází převážně nasycené i nenasycené uhlovodíky o 1 až 6 atomech uhlíku.

Jak je možno měřit tvorbu uhličitánů alkalických zemin, ztráta uhlíku vzhledem k produkci kyslíčnicku uhličitého nepřevyšuje 6,5 % hmotnostních vztaženo na celkové množství přítomného uhlíku.

Sirovodík, vznikající přidáním elementární síry k alkanolovému roztoku hydrogensulfidu alkalického kovu a při reakci přeměny uhlí na uhlovodíky je možno užít k získání dalšího množství hydrogensírníku alkalického kovu z hydroxidu alkalického kovu.

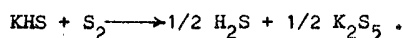
Určité množství hydrogensírníku draselného se rozloží v důsledku hydrolyzy na hydroxid draselný a sirovodík. Hydroxid draselný se při teplotě 360 °C a vyšší mění tak, že vzniká sirník vápenatý a směs hydroxidu draselného a uhličitanu draselného. Při této teplotě dochází také k extrakci draslíku s uhlím ve formě hydroxidu.

Většina typů uhlí vyžaduje 6 až 7 molů vody ve formě páry na 3,5 molu uhlíkových atomů přítomných v uhlí.

V průběhu 1 hodiny při nejvyšší teplotě 360 °C je možno oddestilovat polovinu uhlí (lignit), V průběhu 2 hodin se oddestiluje 80 % hmotnostních uhlí, po čtyřech hodinách zbývá jen popel a rekační činidlo.

V průběhu 2 hodin při teplotě 380 °C bylo možno získat z 50 g lignitu s obsahem uhlíku 44 % hmotnostních přibližně 0,12 m³ plyného destilátu. Tyto plyny byly zbaveny kyslíčnicku uhličitého a sirovodíku před vstupem do průtokoměru. Pak byly zchlazeny na teplotu místnosti.

Má se za to, že v případě že se přidá k uhlí alkoholový roztok hydrogensulfidu draselného, je možno postup provádět i bez dalšího přidání síry. Postup probíhá podle rovnice



Při přidání síry je však tato sloučenina stabilizována jako méně hydrolyzovatelné polysulfidy. Za přítomnosti vody se určité množství hydrogensírníku draselného mění na sirník draselný. Při hydrogenaci uhlí mají být přítomny obě tyto látky. V případě přidání síry vzniká polysulfid, který je stálejší ve vodě.

Přestože svrchu uvedená reakce je míněna pro hydrogensírník draselný, je možno užít i hydrogensírníku sodného, jeho použití je však výhodnější v případě, že se postup provádí bez přidání elementární síry.

Je také možno užít hydrogensírníka draselného nebo sodný v suchém stavu, to je bez přidání

alkoholu. Hydrogensírník sodný se obvykle dodává jako vločky s obsahem 30 hmotnostních % vody.

V případě, že sírník draselný a různé polysulfidy reagují s uhlím, dojde k odbourání kyslíku, síry a dusíku a uhlí, tyto látky jsou vázány a tím z uhlí odstraňovány. Za přítomnosti páry dochází k této reakci daleko snadněji, namísto uvedených prvků vzniká vodík a vznikají aromatické a alifatické sloučeniny s kratším řetězcem.

Bylo prokázáno, že kyslík musí být v uhlí přítomen. Z tohoto důvodu jsou k provádění způsobu podle vynálezu vhodné uhlí nižší kvality, například lignitu. Při stoupání kvality uhlí se snižuje obsah kyslíku a tím i možnost přeměny na plyn a/nebo vzniká větší podíl kapalných fází.

Bylo také zjištěno, že je způsobem podle vynálezu možno zpracovávat i uhlí horší kvality než lignit a dokonce i dehet.

Vynález bude osvětlen v souvislosti s přiloženým výkresem.

Reakční nádoba 11 je obvykle retorta nebo podobný přístroj, do něhož se přivádí jemně mleté uhlí. Částice uhlí jsou v případě lignitu obvykle velikosti 6 mm ale mohou být i větší. V případě horší kvality může mít uhlí tytéž rozměry, výhodný rozměr však je 0,8 mm. Po promytí systému tak, aby neobsahoval kyslík přiváděním inertního plynu jako vodíku nebo dusíku se přidá sírník nebo hydrogensulfid drslika v alkanolu. Pak se systém uzavře a teplota se zvýší na 65 °C, alkanol se oddestiluje. Inertní plyn zajišťuje míchání a kontinuální odstranění vody se provádí současně s oddestilováním alkanolu. Typickým alkanolem je methanol nebo ethanol, je však možno užít alkanoly o až 4 atomech uhlíku.

Jakmile se po oddestilování alkanolu dosáhne žádané pracovní teploty apřivádí se pára o příslušné teplotě, není již zapotřebí přivádět inertní plyn. Pára se přivádí z generátoru 12 do reakční nádoby 11, může být použito pomocného zahřívání.

Je rovněž možno užít vhodných prostředků k řízení reakce v reakční nádobě, jako jsou vyhřívací a chladičí spirály, míchadla, prostředky pro řízení teploty a podobně. Reakční nádobu je také možno zahřívát zvenčí.

Reakční produkt z reakční nádoby 11 se přivádí do chladiče 13, který může být zpětný, přičemž teplota přiváděné a odváděné vody se upravuje tak, aby došlo ke kondenzaci těžší frakce, která se nejprve uvolňuje z uhlí. Tato frakce může kondenzovat na stěnách 13a chladiče 13 a pak stéká dolů až do sběrače 14 a odtud se odvádí a čas od času analyzuje.

Plynný podíl ze sběrače 14 se vede do druhého chladiče 15, kde se plynné produkty dále chladí a přivádí do čističe 16. V čističích 16 se nacházejí kapaliny, které pohlcují požadovanou frakci produktu. V průmyslovém měřítku může být vhodnější užít k tomuto účelu destilační kolony.

Nerozpustné složky, které zůstanou v čističích a jejich plynné formy se pak dostávají do dalšího čističe, v němž se odstraňují další složky, jak bude dále uvedeno. Na vyobrazení je zařazeno 7 čističů, jejich počet závisí na předpokládaném počtu izolovaných plynných frakcí. To znamená, že tento počet je možno snížit nebo zvýšit. Množství výsledné plynné frakce se měří plynoměrem 17 a tuto frakci je možno dále čistit například destilací nebo je možno ji přímo použít.

Je zřejmé, že frakce, získaná při zpracování uhlí má poměrně úzké rozmezí, protože převážně sestává z uhlovodíků o 1 až 6 atomech uhlíku a ze sousedních kapalných uhlovodíků, to znamená, že je možno snadno provést frakcionaci za účelem izolace různých reakčních produktů. Je například možno užít destilační kolony a molekulárního síta. Tyto postupy jsou známy a není nutno je podrobněji popisovat.

Dále bude uvedeno jedno z možných provedení, které umožňuje rozdělení různých frakcí na základě různé rozpustnosti uhlovodíků o 1 až 6 atomech uhlíku.

Tento postup je možno provádět kontinuálně. Je možno užít funkce různých reakčních složek tak, aby bylo možno kontinuálně přivádět reakční činidlo, uhlí a páru a kontinuálně odvádět výsledné produkty. V tomto případě není zapotřebí užít inertního plynu. Z čističů 16 je možno rozpustěné složky oddělit běžným způsobem a izolovat je odstraněním kapaliny.

Pokud jde o rozpustnosti, jsou uváděny pro daný plyn při teplotě místnosti. Není nutno užít vyššího tlaku. Je však možno vyššího tlaku použít, aby v některých případech bylo možno zabránit použití nízkých teplot. V případě, že se změní tlakové podmínky, odborník snadno stanoví i změnu ostatních podmínek postupu.

Pokud jde o rozpustnosti, jsou uvedeny v učebnicích. Pro uhlovodíky o 1 až 6 atomech uhlíku je možno uvést hlavní rozpustnost následujícím způsobem:

Eten je rozpustný v etheru, hůře rozpustný v alkoholu, acetonu a benzenu a nerozpustný ve vodě. Ethan je rozpustný v benzenu, hůře rozpustný v alkoholu a acetonu a nerozpustný ve vodě. Propan je rozpustný ve vodě a alkoholu, velmi dobře rozpustný v etheru a benzenu a hůře rozpustný ve vodě, alkoholu a kyselině octové. Butan je dobře rozpustný v alkoholu, etheru a chloroformu a rozpustný ve vodě. 1-buten i 2-buten je velmi dobře rozpustný v alkoholu a etheru, rozpustný v benzenu a nerozpustný ve vodě. 1-, 2- a trans-penten je mísitelný s alkoholem a etherem, velmi rozpustný ve zředěné kyselině sírové, rozpustný v benzenu a nerozpustný ve vodě. Pentan je mísitelný s alkoholem, etherem, acetonem, benzenem, chloroformem a heptanem a hůře rozpustný ve vodě.

Hexan je rozpustný v etheru a chloroformu, velmi rozpustný v alkoholu a nerozpustný ve vodě. 1-, 2-, 3- a trans-hexen jsou rozpustné v alkoholu, etheru, benzenu, chloroformu, petroletheru, a nerozpustné ve vodě. Methan je rozpustný ve vodě, alkoholu, etheru, benzenu, methanolu a toluenu a hůře rozpustný v acetonu.

Reakční činidlo, například hydrogensírník draselný nebo sodný nebo jejich polysulfidy se rekonstituují v reakčních nádobách, v nichž je čisticí kapalinou alkanolový roztok hydroxidu draselného nebo sodného za vzniku příslušného sulfidu nebo hydrogensulfidu v závislosti na množství sirovodíku, který reaguje s hydroxidem. Reakční činidla většinou vytvoří bílou sraženinu jako hydrát sírníku draselného nebo sodného. V ethanolu nebo vyšším alkanolu je možno odstranit málo rozpustný sírník alkalického kovu prostým odstraněním sraženiny z čističe.

Popel, zbývající v reakční nádobě 11 se odstraňuje a zpracovává tak, že se rozpustný podíl odstraňuje extrakcí, například v závislosti na různé rozpustnosti hydroxidu vápenatého a hydroxidu draselného, například se draslík extrahuje hydroxidem vápenatým, vysráží se síran vápenatý a odstraní se hydroxid draselný. Hydroxid sodný je přítomen v menším množství a je možno jej odstranit stejným nebo jiným způsobem. Sodík je přítomen v podstatě menším množstvím než draslík, může však dojít k jeho zvýšení v průběhu kontinuálního postupu v případě, že reakční činidlo obsahuje sodík.

Uhlí obsahuje dostatečné množství draslíku. Ze svrchu uvedených údajů je zřejmé, že při použití lignitu při nižších teplotách vzniká frakce v oblasti 3 až 6 atomů uhlíku, převážně 4 atomů uhlíku. Tato frakce se obvykle získává do teploty 120 °C. Při 220 °C vzniká methan až butan a nenasycené homology. Při 360 až 450 °C vzniká ethen a malé množství vodíku. Aby bylo zajištěno, že nedojde k výstupu sirovodíku, čistí se proud produktu alkalickým kovem, to je například alkanolovým roztokem hydroxidu draselného nebo sodného v nasyceném stavu. Sirovodík reaguje s hydroxidem, čímž dojde k regeneraci reakčního činidla, sírníku draselného, nebo sodného a za přítomnosti vody hydrogensírníku draselného nebo sodného. V takto čistěném plynu je obsah sirovodíku menší než 0,01 objemových %.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

Příklad 1

Reakční činidlo, sestávající z 0,24 g hydrogensírníku draselného v 1 ml se smísí s elementární sírou. 100 ml ethanolového roztoku hydrogensíranu draselného se mísí s 8 g elementární síry. Tato elementární síra byla přidána k 5 g lignitu s obsahem 44 % hmotnostních uhlíku, 2,68 % hmotnostních vodíku, 33 % hmotnostních vody, 12 % hmotnostních kyslíku, 2 % hmotnostních dusíku a 0,5 % síry. Obsah popelovin byl 5 % hmotnostních.

Uhlík a reakční činidlo se smísí v reakční nádobě a směs se míchá magnetickým míchadlem. Největší částice uhlí měly rozměr 6 mm.

Směs byla zahřáta na 78 °C a pak na 95 °C a ethanol byl oddestilován a kondenzován v chladiči chlazeném vodou a odebírán do nádoby opatřené u dna kohoutem. Zpět bylo získáno 64 ml původního destilátu ethanolu.

Kondenzační banka dovoluje, aby nekondenzované plyny přešly do ethanolového roztoku hydroxidu draselného, pak prošly do roztoku hydroxidu sodného ve vodě. Z tohoto roztoku hydroxidu sodného prochází plyn do trubice pro analytickou plynovou chromatografii, načež prochází plynoměrem.

Před začátkem pokusu se systém promyje dusíkem. Vznikající sirovodík se vyvinul v množství 0,001 m². Tento sirovodík byl pohlcen ethanolovým roztokem hydroxidu draselného a část dusíku byla také nahrazena tímto plynem.

Do zařízení byla přiváděna pára o teplotě 105 °C. Tato pára byla získána varem 200 ml vody a byla přiváděna zahřívanou trubicí do dna reakční nádoby s obsahem uhlí a reakčního činidla. Po zahřátí v trubici měla pára teplotu 140 °C, reakční směs teplotu 195 °C a celková teplota směsi poklesla na 100 °C. Po několika minutách však začala stoupat, jakmile došlo ke stoupnutí na 220 °C, začal plynoměr zaznamenávat malé množství plynu. Při teplotě 220 až 270 °C bylo toto množství již desetkrát větší a zůstalo nezměněno při teplotě 270 až 320 °C. V teplotním rozmezí 360 až 400 °C se toto množství zvýšilo ještě dvakrát a proud plynu, vycházející z odvodní trubice bylo možno zapálit.

Tento plamen získal modrou barvu v případě, že byl rozdmýcháván.

Pokus byl prováděn dvě hodiny, po této době zůstala v reakční nádobě čtvrtina uhlí. Šlo o uhlíkatý materiál, který neobsahoval popel ani vodu, původně přítomnou ve výchozím materiálu.

Extrakce ukázala, že 5,25 % hmotnostních uhlíku bylo přeměněno na uhlíčitany.

Plynovou chromatografií bylo možno prokázat, že plyn je směsí nasycených a nenasycených uhlovodíků o 1 až 6 atomech uhlíku s malou příměsí vodíku.

Příklad 2

100 g lignitu s obsahem 44 % hmotnostních uhlíku, 33 % hmotnostních vody, 12 % hmotnostních kyslíku, 2,8 % hmotnostních vodíku, 1,6 % hmotnostních dusíku a 0,6 % hmotnostních síry se mísí s 16 g elementární síry a pak se uvede ve styk s 200 ml ethanolového roztoku hydrogensíranu draselného s obsahem 0,24 g této látky v 1 ml.

Plyny byly zchlazeny na teplotu místnosti a pak procházely roztokem chloridu vápenatého o koncentraci 1 N v 225 ml vody a pak roztokem 0,75 M chloridu železitého v 300 ml vody. Pak byly plyny analyzovány plynovou chromatografií.

Reakční nádoba s obsahem lignitu a reakčního činidla byla zahřívána. Do nádoby byla přiváděna pára z banky s obsahem 300 ml vroucí vody. Tato pára byla před přívodem do reakční nádoby ještě předehřívána.

Systém byl před pokusem promyt dusíkem. Plynoměr ukázal na počátku reakce $0,001 \text{ m}^2$ plynu.

Teplota reakční banky byla zvýšena na 135°C k oddestilování ethanolu a snížení obsahu vody v lignitu.

Při teplotě 170°C vznikl hnědočerný těžký destilát, kondenzát měl hnědovou barvu a vůni po nenasycených uhlovodících.

K největší tvorbě plynu došlo při teplotě 220 až 270°C a pak zvláště při 360 až 380°C . Celková tvorba plynu byla 1 m^2 .

Byly získány nasycené a nenasycené uhlovodíky o 1 až 6 atomech uhlíku. Rovněž bylo získáno malé množství vodíku.

Proud plynu, vycházející z plynoměru bylo možno kontinuálně zapálit.

V reakční nádobě zbylo po 4 hodinách $0,5 \text{ g}$ uhlíkatého materiálu.

P ř í k l a d 3

50 ml methanolového roztoku hydrogensíranu draselného o koncentraci $0,37 \text{ g/ml}$ bylo užito jako činidlo. Dále bylo užito 71 g lignitu s obsahem 66% hmotnostních uhlíku, $3,97 \%$ hmotnostních vodíku, $18,2 \%$ hmotnostních kyslíku a $0,9 \%$ hmotnostních dusíku a malé množství těkavých látek. Surový lignit obsahoval 33% vody a 9% hmotnostních popele. Obsah organické síry byl $0,69 \%$ hmotnostní, obsah síry v pyritu byl neznámý.

Lignit byl sušen 2 hodiny při teplotě 135°C , další pokus byl proveden s nesusušeným lignitem. Základní rozdíl spočíval v tom, že z vlhkého lignitu byla získána velmi lehká frakce o teplotě varu nižší než je teplota varu vody, voda z lignitu dodávala vodík pro výrobu tohoto destilátu.

K lignitu byla přidána elementární síra, je možno ji také přidat k alkoholovému roztoku reakčního činidla. Celkové množství síry bylo $8,25$ včetně síry v lignitu.

Zařízení sestávalo z nádoby, přívodu pro vodík a dusík, tyto inertní plyny byly přiváděny přímo nebo přívodem pro páru. Pára byla předehřívána na 140°C a přiváděna do dna reakční nádoby.

Průběžně byla měřena teplota, míchání bylo na počátku prováděno přiváděním dusíku a vodíku. Je však možno míchat směs i mechanicky. V průběhu destilace vznikal plyn, rozpustný v methanolu nebo ethanolu.

Produkce kapalných uhlovodíků se snižuje na minimum v případě použití sušeného lignitu.

Reakční nádoba 11 má obvykle kulaté dno a další přívod pro přidávání a odstraňování lignitu. Další přívod vede do chladiče 13, z něhož se kondenzované produkty vedou do sběrače 14 se vstupním a výstupním otvorem pro odstraňování destilátu.

Zbývající plyny se vedou ze sběrače 14 do druhého chladiče 15, rovněž chlazeného vodou.

Pak se plyn vede do série čističů. Jde o tyto stupně: a) promývání vodou, b) promývání

ethanolem nebo methanolem, c) promývání 1 M roztokem hydroxidu draselného ve 135 ml methanolu, d) promývání benzenem, e) promývání 1 M hydroxidem sodným ve 2 molech vody, f) promývání 24% roztokem 98% kyseliny sírové. Je možno užít prázdnou nádobu k zabránění zpětného proudu.

Zbývající plyny se také shromažďují, před plynoměrem 17 může být zařazen plynový chromatograf k analýze plynu.

Plynoměr 17 dovoluje celkové odečítání získaného množství plynu.

Reakce se provádí tak, že se lignit s obsahem síry uvede do reakční nádoby a zahřeje na 35 až 50 °C. Pak se systém promyje vodíkem nebo dusíkem a přidá se 50 ml reakčního činidla. Systém se uzavře a teplota zvýší na 65 °C k oddestilování methanolové složky. Jak již bylo uvedeno, vodík a dusík mohou zajistit dostatečné míchání směsi. Činidlo rovněž obsahuje vodu jako nečistotu, další voda se vytváří při vzniku činidla. Tato voda se oddestiluje při teplotě 135 °C.

Destilát při destilaci methanolu nebo ethanolu bude obsahovat uhlovodíky, rozpustné v těchto alkoholech. Voda je téměř čirá, protože se odstraňuje až po odstranění methanolu. Může obsahovat malé množství hnědavých kapalných uhlovodíků. Při teplotě 135 až 190 °C obvykle dochází k tvorbě malého množství kapalných uhlovodíkové frakce, jejíž množství stoupá s kvalitou uhlí. Tato frakce kondenzuje v chladiči 13 jako pevná nebo polotuhá hmota.

Po oddestilování vody a methanolu je možno uzavřít přívod vodíku nebo dusíku. V tomto okamžiku, to je při teplotě 170 až 190 °C je možno užít k míchání směsi již pouze páry nebo vhodného míchadla. Do této doby se pára nepřivádí, protože směs vody a methanolu by udržovala teplotu v určitém specifickém rozmezí až do konce destilace.

Po přívodu páry nebo páry s vodíkem mají různé typy lignitů a sub-bituminózních typů uhlí různé destilační teploty pro různá množství plyných uhlovodíků.

Přívod vodíku je výhodné uzavřít při přívodu páry, protože jinak by nebylo možno změnit přesně získané množství plynu. Je však možno užít i dalšího plynoměru, kterým se měří přiváděný vodík, takže je pak možno množství vodíku odečíst od výsledného množství plynu. Je samozřejmé, že vodík se spotřebovává k hydrogenaci uhlí, takže tímto způsobem není možno vodík měřit.

V případě méně kvalitního uhlí dochází k tvorbě uhlovodíků při teplotě varu methanolu nebo ethanolu a toto množství se zvyšuje až do teploty 280 °C. Při použití uhlí vyšší kvality je nutno použít vyšší teploty. Tyto plyny jsou obvykle pohlceny v čističích.

V případě, že se odstraní čističe a počáteční sirovodík se odvádí odděleně nebo se měří pohlcením, je možno měřit i množství tohoto počátečního plynu.

Jak již bylo uvedeno, počáteční množství plynu je malé, řadu 0,001 m² na 50 g celkového množství plynu do teploty 280 °C.

Obvykle se nejprve uvolňuje metan, jehož rozpustnost je nejlepší ve všech kapalinách v čističích, ve srovnání s dalšími uhlovodíky. Penta, hexan, hexen a penten jsou rovněž dobře rozpustné v uvedených kapalinách s výjimkou vody. Hexeny a hexeny kondenzují v chladiči a mění se v plyn pouze pod vlivem parciálního tlaku dalších lehkých plynů, které procházejí nad kapalinou. Až do plynoměru 17 se obvykle dostává ethen, který má omezenou rozpustnost v kerosenu a malou rozpustnost ve vodě a alkoholu v čističích 16. Ethen má charakteristickou vůni nenasyceného uhlovodíku, nasycené uhlovodíky jsou bez zápachu. Rozpustnost nenasycených uhlovodíků v kyselině sírové může být užita k oddělení nasycených a nenasycených uhlovodíků.

Jakmile teplota dosáhne 335 °C, je možno získat rychlejší produkci plynu a 1 až 5 atomů uhlíku. Tato produkce ještě vzroste po dosažení 360 °C a na nejvyšší míru při 380 až 450 °C. Při teplotě 360 až 380 °C také dochází k produkci sirouhlíku, a to zejména v sub-bituminózních druzích uhlí, sirouhlík může tvořit například 4,7 hmotnostních % celkového množství uhlovodíkových plynů.

Při vyšší teplotě plyn prochází čističem a je zaznamenáván plynoměrem. Ze 100 g vlhkého sub-bituminózního uhlí je možno po odečtení sirovodíku získat obvykle až 0,15 m² plynu při 47 g uhlíku v uhlí při vyšší teplotě.

Při standardní teplotě a tlaku ukazuje 3,7 molů plynu s obsahem 47 g uhlíku na průměrný obsah uhlíku 2,25 % hmotnostních u produktu. Je však nutno uvést, že produkt, získaný při různých teplotách může mít různé hodnoty.

Plynovou chromatografií produktu z příkladu 1 bylo prokázáno, že připadají 2 atomy vodíku na každý atom uhlíku. Počáteční lignit obsahoval 1 atom vodíku na 1,38 atomu uhlíku, to jest 0,725 atomů vodíku na každý atom uhlíku. Chromatografií nebyl prokázán kyslík, takže plyny byly zřejmě pouze uhlovodíky. Vzhledem k obsahu 1 až 6 atomů uhlíku jde o plyny nebo velmi těkavé kapaliny.

Čističe odstraňují kyslíčník uhličitý jako uhličitán draselný ve formě sraženiny v methanolovém nebo ethanolovém roztoku hydroxidu draselného. Obvykle se užívá roztok o koncentraci 1 M a alkohol se přidává k vodnému roztoku hydroxidu alkalického kovu.

P ř í k l a d 4

25 g technického hydrogensirníku sodného se smísí se 100 g sub-bituminózního uhlí (Maverick). Hydrogensirník sodný má formu vloček a různé analytické hodnoty, užitý vzorek obsahoval přibližně 30 % hmotnostních vody. Vločky se uloží na vrchol uhlí v reakční nádobě. Uhlí mělo následující složení:

Voda 3,3 % hmotnostních, popel 12,9 % hmotnostních, síra 0,69 % hmotnostních, uhlík 70,2 % hmotnostních, vodík 4,4 % hmotnostních, dusík 1,13 % hmotnostních, a kyslík 6,16 % hmotnostních %.

Směs byla zahřáta na 280 °C a byla přiváděna pára o teplotě 140 °C k míchání a přívodu vodíku k hydrogenaci uhlí. Pára byla přiváděna až po dosažení teploty 175 °C. Sirovodík se alespoň částečně rozkládá na sirník v průběhu zahřívání v důsledku přítomnosti vody v reakčním činidle a v uhlí.

Při teplotě nižší než 175 °C bylo získáno pouze několik čirých kapek oddestilovaného uhlovodíku spolu s vodou. Reakční činidlo se pění při 175 °C, zřejmě v důsledku tvorby nižšího hydrátu sirníku sodného s následným uvolněním vody.

Při 280 °C dochází ke kontinuální produkci uhlovodíkového plynu, který je možno na konci trubice zapálit. Při 350 °C byl pokus ukončen, zbývala asi polovina uhlí.

Kapalný destilát měl objem 15 ml a obsah 9,8 % hmotnostních vodíku, 87 % hmotnostních uhlíku, 0,67 % hmotnostních síry a 0,07 % hmotnostních dusíku. Při chromatografické analýze byl hlavním plynem ethen. Bylo získáno přibližně 0,003 m² plynu.

Dochází pravděpodobně k tomu, že kyslík, síra a dusík jsou odstraňovány z uhlí komplexními reakcemi, které umožňují sloučeniny síry s draslíkem nebo jiným alkalickým kovem. Reakce poskytuje vodík, nutný pro reakci z uhlí v okamžiku, v němž je uhlí zbavováno kyslíku, síry a dusíku. Je tedy zapotřebí, aby uhlí obsahovalo kyslík, je však také výhodné, aby obsahoval síru a dusík v organické formě. Některé typy uhlí však není možno snadno

přeměnit na plynné uhlovodíky, přestože je to rovněž možné při malé změně reakčního směsu.

Bylo zjištěno, že uhlí s obsahem uhlíku nižším než 70 % hmotnostních je možno úplně nebo téměř úplně změnit v plyn, takže se získá méně než 5 % hmotnostních pevného podílu a/nebo kapalného destilátu. Uhlí s obsahem 75 % hmotnostních uhlíku poskytuje 10 % hmotnostních kapalného destilátu. Zbytek je plyn. Uhlí s 82,5 % hmotnostních uhlíku poskytuje 33 % hmotnostních kapalného destilátu, zbytek je plyn. Antracit s obsahem 92 % hmotnostních uhlíku poskytuje malé množství plynu a pouze 2 % hmotnostních polotuhého destilátu. V případě, že se užije sodík, získá se přibližně stejné množství kapalného destilátu, avšak menší množství plynu.

Z tohoto důvodu se vynález týká převážně přeměny lignitu a sub-bituminózních typů uhlí na plyn. Je možno převést na plyn i dehet. Z ekonomických důvodů to však není výhodné vzhledem k nižšímu obsahu uhlíku v těchto materiálech na ekvivalent hmotnosti.

Přestože rubidium je stejně účinné, z praktických důvodů je nutno dát přednost sirníku draselnému. Je možno užít i sodík, protože jeho sloučeniny se sírou poskytují nutné reakce. Cesium arubiduium není výhodné převážně z cenových důvodů. Lithium je méně účinné než sodík. Směs rubidia, draslíku, a sodíku ve formě sirníku je účinnější než jednotlivé sirníky. V tomto případě jde většinou o směs hydrogensirníků a polysulfidů. Výhodný poměr je 14 % hmotnostních rubidia, 26 % hmotnostních draslíku a 60 % hmotnostních sodíku ve formě sulfidů, vztaženo na elementární kov. Výhodný poměr složek povrchu uvedené směsi je 1:1,5 až 2,5:3,5 až 4,5.

Množství hydrogensirníku draselného je 5 až 30 g na 100 g uhlí, obvykle se užívá 10 až 25 g. Běžně se užívá zejména 18 g na 100 g uhlí. Toto činidlo se však rekonstituuje, takže nedochází k žádným ztrátám hydrogensirníku draselného a poměr reakčního činidla k reakční směsi při kontinuálním provádění je velmi výhodné

Obvykle se zdůrazňuje, že je zapotřebí dostatečného množství síry, sirníku, hydrogensirníku nebo polysulfidu k příjmu síry, která je vypuzována z uhlí, tak aby nedošlo k dehydrogenaci uhlí při teplotě vyšší než 175 °C. Je také nutno zachovat integritu reakčního činidla, při teplotě vyšší než 325 °C, jinak dojde k pomalé dehydrogenaci uhlí roztaveným hydroxidem alkalického kovu. Síra vytváří polysulfidy a polysulfid alkalického kovu je tím méně hydrolyzován, čím vyšší obsah síry obsahuje, je tímto způsobem možno zabránit hydrolyze výsledného produktu působením páry nebo vody.

Volba nutného množství reakčního činidla se tedy provádí pro každý typ uhlí a je možno ji přesně stanovit.

Při výpočtu síry v uhlí je možno brát v úvahu pouze organickou síru, vázanou na uhlík. Dusík z uhlí se mění na amoniak a při provádění způsobu podle vynálezu ve větším měřítku může být izolován jako cenný vedlejší produkt.

Pára se užívá při zvolené reakční teplotě, která závisí na typu uhlí a na požadovaném produktu. Je také zdrojem vodíku. Je nutno užít dostatečného množství páry, aby bylo možno zajistit vodík pro hydrogenaci uhlí tak, aby výsledný atom měl průměrný počet 2 atomů vodíku na 1 atom uhlíku. V případě, že je požadována nižší hydrogenace, užije se menšího množství páry.

V případě, že se zvýší množství síry v reakčním činidle odstraněním síry z uhlí a přidáním elementární síry, dojde ke snížení reakční teploty. Například je možno užít místo teploty 380 °C s tímž výsledkem jako doklad toho, že množství síry je základním faktorem, který ovlivňuje reakci a reakce závisí zásadně na teoretické sloučenině K_2S_3 . Vznikají však větší molekuly, například pentan a isopentan.

Typ uhlí ovlivňuje složení destilátu, čím je uhlí kvalitnější, tím vyšší je podíl kapalných destilátů za stejných podmínek.

V případě, že teplota se mění, mění se i složení produktu. Složení produktu se rovněž mění s obsahem síry v reakčním činidle.

Je tedy možno měnit teplotu, obsah síry, typ uhlí a také užít zpětného přívodu destilátů, absorbovaných alkoholem tak, aby byla získána žádaná frakce. Všechny tyto možnosti je možno uskutečnit při použití zařízení z obr. 1.

Je možno užít například následujících změn: teplota se upraví na 425 °C, avšak destilace počíná již při teplotě 40 až 50 °C, obsah síry v reakčním činidle může odpovídat až sloučenině K_2S_5 , typem uhlí je s výhodou lignit až bituminózní uhlí. V případě použití antracitu může být získán destilát při teplotě 380 °C a při použití K_2S_4 .

Ze sloučenin sodíku je výhodný hydrogensírník sodný, sírník sodný Na_2S_2 . Hydrogensírník je stálejší než odpovídající sloučeniny draslíku a reaguje již při teplotě o 10 až 20 °C nižší. Rubidium je ještě výhodnější, jeho použití je však neekonomické.

V případě, že se alkoholový destilát včetně jakýchkoliv uhlovodíkových složek přivádí zpět ze sběrače 14 do reakční nádoby 11, je rovněž možno měnit složení produktu. Je také možno přivádět zpět různý podíl destilátů. Do teploty 280 °C je možno získat kapalný destilát o teplotě varu nižší než 180 °C. Při teplotě až 310 °C je možno tímto způsobem získat destiláty parafinů. I v tomto případě musí být přítomna voda o teplotě 135 °C nebo vyšší.

V případě použití zpětného proudu alkoholového destilátu je výhodným alkoholem methanol. Je možno prokázat, že zpětný přívod destilátu může modifikovat produkt ve velké míře tak, že se dosahuje daleko vyššího množství kapalných destilátů.

V případě, že reakce začíná při atmosférickém tlaku a teplotě místnosti a postupně se zvyšuje teplota za přidání elementární síry je také možno přidat síru k reakčnímu roztoku. Za těchto podmínek se odstraňuje sirovodík vytvořený při reakci z výsledného plynu k následné rekonstituci reakčního činidla. Při zvýšení teploty se přeruší přívod páry a k hydrogenaci uhlí dochází pouze působením vody v uhlí nebo reakčního činidla. Při teplotě 135 °C je možno přivádět páru v případě, že je požadován lehký destilát. Páru je však možno přidat jakmile se začne znovu tvořit hydrát reakčního činidla, pro reakční činidlo s obsahem draslíku. Jde o teplotu 170 °C.

Původní hydráty se obvykle mění na nižší hydráty a uvolňují hydratační vodu, čímž se získají velká množství páry. Je tedy zřejmé, že stav reakční směsi jasně určuje okamžik, v němž má být pára přiváděna.

Způsob podle vynálezu je možno provádět kontinuálně. Obvykle se zvolí určitá teplota a uhlí a reakční činidlo se přivádí do reakční zóny a rekonstituuje se reakční činidlo, například sirovodíkem. Plynná a kapalná frakce se běžným způsobem izolují v destilační koloně nebo čističích včetně sirovodíku. Tímto způsobem je možno zajistit plně kontinuální postup s rekonstitucí reakčního činidla.

Je zřejmé, že jde o komplexní proces, v němž dochází současně k celé řadě reakcí. Tyto reakce je možno jen částečně teoreticky vysvětlit. Praktický postup však probíhá vždy zcela bezpečně.

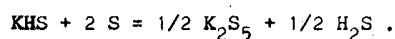
V případě, že by síran draselný reagoval s kyslíkem v uhlí při vyšší teplotě v bezkyslíkatém uzavřeném systému za vzniku síranu draselného, reakce by se zastavila v případě, že by veškerý K_2SO_3 byl převeden na K_2SO_4 .

Z toho vyplývá, že by síran draselný byl v systému inertní, pokud by nebyl převeden na kysličník uhelnatý a siřník draselný redukcí uhlíkem z uhlí. Kdyby k tomu však skutečně docházelo, byla by reakce nebezpečná, protože by mohlo dojít ke karbonylové sloučenině draslíku, která je velmi výbušná. Z průběhu způsobu podle vynálezu je však jasné, že analyzované plyny neobsahují kysličník uhelnatý ani kysličník uhlíčitý.

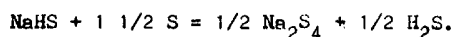
Je také známo, že elementární síra způsobuje dehydrogenaci uhlí při teplotě vyšší než 175 °C. Další oxidací pentasulfidu draselného vzduchem vzniká elementární síra, thiosulfát draslíku $K_2S_2O_3$ a tetrathionát draslíku $K_2S_4O_6$. Pentasulfid draslíku se rozkládá na tetrasulfid a síru při teplotě 300 °C, reakce je pomalá a zrychluje se při zvyšování teploty nad 300 °C.

Siřník draselný udrží 5 molekul hydratační vody až do teploty 150 °C, kdy se mění na dihydrát. Tento dihydrát se rozkládá při teplotě 270 °C na pevný nižší hydrát a vodu a při teplotě 779 až 840 °C na ještě nižší hydrát, při této teplotě se siřník draselný rozkládá na disulfid a elementární draslík. Elementární draslík je rozpustný v pevném sulfidu. Thiosulfát $K_2S_2O_3$ se rozkládá při teplotě vyšší než 200 °C na síran, spolu s malým množstvím pentasulfidu a pentasulfid se rozkládá na tetrasulfid a síru při teplotě od 300 °C.

V případě, že se užívá jako reakčního činidla hydrogensirníku draselného v alkanolu, způsobuje obsah vody v uhlí a v roztoku hydrogensirníku draselného hydrolyzu a pak rozklad na hydrogensirník a hydroxid draselný. Hydroxid draselný reaguje s nerozloženým hydrogensirníkem draselným za vzniku siřníku draselného v hydratované formě a vody. Pentasulfid draslíku, vytvořený reakcí organické síry z uhlí a přidané elementární síry vytváří hydrogensirník draselný následujícím způsobem.



Pro sodík platí následující reakce:



Při reakci s draslíkem se netvoří žádné polysulfidy s jiným obsahem síry, to je zejména o 2 až 5 atomech síry a tím se stává, že zbývá nezregovaný hydrogensirník draselný. K této reakci dochází pouze v alkoholových roztocích. V případě sodíku se vytváří pouze tetrasulfidy.

Sulfidy draslíku s obsahem síry menším než v pentasulfidu se kyslíkem rozkládají na draslík.

Z toho vyplývá, že při odstraňování kyslíku, dusíku a organické síry se vytváří voda a sirovodík a tím i vodík v okamžiku, kdy je uhlí zbavováno kyslíku, síry a dusíku. Dusík obvykle poskytuje amoniak, síra polysulfid, například draslíku a při nižších teplotách v alkanolu také mercaptan. Mercaptany se absorbují v alkoholu a alkoholovém roztoku hydroxidu draselného.

Hydroxid draselný v methanolu jako kapalina pro čištění proudu plynu poskytuje thio-síran, nerozpustný v alkanolu. Tato reakce vzniká redukcí sirovodíku na síru a vodu s následnou reakcí síry s hydroxidem draselným na thiosulfát a siřník draselný. Siřník draselný může poskytnout další síru pro vytvoření polysulfidu draslíku v reakčním činidle podle vynálezu. Při různých teplotách mají produkty, získané z uhlí obvykle různé složení. Tyto teploty je možno volit tak, aby byly získány takové destiláty nebo plynné frakce. Například při teplotě 340 až 365 °C byla získána následující analýza plynné frakce ze sub-bituminó-

ního uhlí: methan 80,19 % hmotnostních, ethan 9,12 % hmotnostních, ethen 1,41 % hmotnostních, propan 2,67 % hmotnostních, propen 1,41 % hmotnostních, isobutan 0,16 % hmotnostních, n-butan 0,31 % hmotnostních, sirovodík 0,001 % hmotnostních a sirouhlík 4,72 % hmotnostních, zbytek byl neidentifikovaná plynná frakce.

Je zřejmé, že uhlí může být zdrojem plynných uhlovodíků, přičemž způsob přeměny je možno provádět za nízké teploty, nízkém tlaku a s rekonstitucí reakčního činidla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přeměny uhlí na plynné uhlovodíky a těkavé destiláty, vyznačující se tím, že se kontinuálně nebo po vsázkách uvede v reakci uhlí nebo rašelina a hydrogensulfid nebo sulfid alkalického kovu nebo směsi těchto sloučenin za přítomnosti vody a popřípadě síry při teplotě 50 až 450 °C s následnou izolací kapalného destilátu a plynných uhlovodíků.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se uvede v reakci uhlí a alkanolový roztok hydrogensulfidu alkalického kovu sulfidu nebo polysulfidu tohoto kovu nebo směsi těchto sloučenin při teplotě alespoň 50 °C za přítomnosti vody a reakce se provádí do teploty 450 °C s izolací těkavého kapalného destilátu a plynných uhlovodíků.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se k alkanolovému roztoku hydrogensulfidu alkalického kovu přidá elementární síra.
4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako hydrogensulfidu alkalického kovu užije hydrogensulfidu draselného.
5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako hydrogensulfidu alkalického kovu užije hydrogensulfidu sodného.
6. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se užije směsi hydrogensulfidů a sulfidů rubidia, draslíku a sodíku.
7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se uvede v reakci uhlí nebo rašelina s obsahem kyslíku, síry nebo dusíku ve vázané formě s hydrogensulfidem nebo polysulfidem alkalického kovu nebo směsi těchto sloučenin jako reakční činidla, reakce se provádí při teplotě 135 až 450 °C za přítomnosti páry, izoluje se těkavý destilát nebo plynné uhlovodíky a činidlo se rekonstituuje.
8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že výchozím materiálem je lignit.
9. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že výchozím materiálem je sublignit.
10. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že výchozím materiálem je bituminózní nebo sub-bituminózní uhlí.
11. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že výchozím materiálem je rašelina.
12. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že alkalickým kovem je draslík.
13. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se užije směsi hydrogensulfidu, sulfidu nebo polysulfidu rubidia, draslíku a sodíku.
14. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že alkalickým kovem je sodík.

15. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se část destilátu vrací zpět ve formě alkalického roztoku do reakční směsi uhlí nebo rašeliny s reakčním činidlem.

16. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotě 135 až 450 °C.

17. Způsob podle bodu 15, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotě 170 °C až 380 °C.

18. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kontinuálně přivádí do reakční zóny o teplotě 160 až 450 °C uhlí nebo rašelina spolu s parou o teplotě 100 °C a vyšší pára vypudí vzduch z uhlí nebo rašeliny, kontinuálně se přivádí jako reakční činidlo hydrogensulfid, sulfid, nebo polysulfid alkalického kovu nebo směsi alkalických kovů a směsi hydrogensulfidů, sulfidů a polysulfidů těchto kovů v alkoholovém roztoku, do reakční zóny se přivádí pára o teplotě 180 až 450 °C, načež se izolují těžké destiláty a/nebo plynné produkty, sirovodík, nebo sirouhlík, odstraňuje se popel s uhlí nebo rašeliny a nezreagované reakční činidlo se z popela získává zpět jako hydroxid alkalického kovu a uvádí se v reakci se získaným sirovodíkem za rekonstituce reakčního činidla, které se pak přivádí v dostatečném množství zpět do reakční zóny k udržení reakce mezi uhlím a rašelinou a reakčním činidlem.

19. Způsob podle bodu 16, vyznačující se tím, že se do reakční zóny přivádí zpět alkoholový roztok s obsahem části rozpuštěného destilátu.

20. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako uhlí užije lignitu.

21. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako reakčního činidla užije sulfidu, polysulfidu nebo hydrogensulfidu draselného nebo směsi těchto sloučenin.

22. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se teplota reakční zóny udržuje na 135 až 450 °C.

23. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se teplota reakční zóny udržuje na 170 až 450 °C.

24. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako reakční činidlo užije hydrogensulfid, polysulfid nebo sulfid sodíku nebo draslíku nebo směs těchto sloučenin.

25. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako reakční činidlo užije směs polysulfidů, sulfidů, nebo hydrogensulfidů rubidia, draslíku a sodíku, nebo směs těchto sloučenin.

26. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako reakční činidlo užije průmyslový hydrogensulfid sodný.

27. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se reakční činidlo rekonstituuje tak, že se uvede v reakci hydroxid alkalického kovu v nasyceném alkoholovém roztoku se sirovodíkem, činidlo se vysráží jako směs sulfidu a hydrogensulfidu hydroxidu alkalického kovu a sraženina se oddělí jako reakční činidlo pro uhlí.

28. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se plynný uhlovodík čistí v roztoku hydroxidu alkalického kovu k odstranění sirovodíku, který se pak uvede v reakci s alkalickým kovem za současně regenerace reakčního činidla.

29. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se plynné uhlovodíky oddestilují jako požadovaná frakce.

30. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se užije teoretické sloučeniny K_2S_3 .
31. Způsob podle bodu 18, vyznačující se tím, že se jako uhlí užije entracitu.
32. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se užije hydrogensulfid draslík a pentasulfid draslíku, přičemž hydrogensulfid je přítomen v alespoň stechiometrickém množství vzhledem k pentasulfidu, obsah síry pentasulfidu je vyšší než obsah monosulfidového iontu a užije se alespoň stejného množství jako celkové množství kyslíku, síry a dusíku v uhlí.
33. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se užije sirníku draselného a pentasulfidu draselného a počet atomů síry v pentasulfidu je vyšší než množství monosulfidového iontu a je alespoň rovné množství kyslíku, síry a dusíku v uhlí.
34. Způsob podle bodu 34, vyznačující se tím, že monosulfid draslíku je přítomen v množství alespoň stechiometrickém k pentasulfidu draslíku.
35. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije hydrogensulfidu sodíku a tetrasulfidu sodíku, přičemž počet atomů síry v tetrasulfidu je vyšší než počet atomů síry v monosulfidu a alespoň roven počtu atomů kyslíku, síry a dusíku v uhlí, přičemž hydrogen-síran sony je přítomen alespoň ve stechiometrickém množství vzhledem k tetrasulfidu sodíku.
36. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se para předehtívá před uvedením do reakční směsi.
37. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako reakční ho činidla užije polysulfidů a monosulfidů alkalických kovů, přičemž polysulfidy jsou přítomny v množství nejvýše stechiometrickém vzhledem k monosulfidům.

1 výkres

