

URZĄD PATENTOWY



B01j 9/04

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20351.

Kl. 12 g, 4/02.

Robinson Bindley Processes Limited  
(Mitcham, Wielka Brytania).

B01j 9/04

**Urządzenie do katalitycznej obróbki substancji organicznych i nieorganicznych,  
zwłaszcza materiałów, zawierających węgiel.**

Zgłoszono 1 kwietnia 1932 r.

Udzielono 16 lipca 1934 r.

Pierwszeństwo: 16 lutego 1932 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki katalitycznej węgla, lignitów, łupków, torfu i innych substancji węglowych, nadaje się również do obróbki katalitycznej minerałów, olejów zwierzęcych, roślinnych, olejów z ryb oraz tłuszczów, gazów i t. d., np. do uwodorniania, utleniania, chlorowania, przemiany i t. d., albo też do tworzenia połączeń substancji organicznych lub nieorganicznych, w celu otrzymywania kwasów, alkaliów lub innych substancji.

Wynalazek niniejszy dotyczy zwłaszcza obróbki węgla, polegającej na uwodornianiu go lub przemianie do celów zwykłych,

t. j. na przemianie węglowodorów i węgla stałych, gazów i produktów podobnych przez uwodornianie na ciecz zdatną jako paliwo do silników spalinowych. Znaczną wadą dotychczasowych procesów uwodorniania jest duży nakład oraz znaczny koszt prowadzenia procesu, spowodowany koniecznością pracy w wysokich temperaturach, co pociąga za sobą stosowanie zbiorników ciężkich i kosztownych, a także urządzeń kosztownych sprężających wodór do ciśnień wysokich. Dalszą wadą tych procesów jest ogrzewanie zewnętrzne w miejscach spojeń zbiorników, w których panuje

wysokie ciśnienie. Prócz tego, procesy powyższe są procesami nieciągłymi w przeciwstawieniu do procesu ciągłego według wynalazku niniejszego. Poza tem, w procesach dotychczasowych niezbędne było stosowanie wodoru możliwie najczystszej, a także konieczne — oddzielanie katalizatora od popiołu paliwa, wskutek czego znaczną ilość katalizatora tracono. Wreszcie, wadą procesów dotychczasowych był brak elastyczności procesu, jeśli idzie o regulowanie wydajności naczynia uwodorniającego. Wskutek słabego zetknięcia węgla z katalizatorem bieg procesu był powolny pomimo wysokich ciśnień oraz pomimo, że koszty były znacznie wyższe, niż w procesie według wynalazku.

Głównym przedmiotem wynalazku niniejszego jest proces ciągły, pozwalający uniknąć wad i niedogodności, wymienionych powyżej, oraz umożliwiający przemianę ekonomiczną, kontrolę i odzyskiwanie produktów w postaci żądanej, a więc rozmaitych gatunków paliwa silnikowego, szeregu olejów parafinowych, szeregu olejów cylindrowych, olejów do motoru Diesel'a, oleju gazowego lub piecowego wraz z produktami pośrednimi, o ile to jest pożądan.

W ogólności, wynalazek dotyczy procesu ciągłego, t. j. obróbki katalitycznej materiału ciekłego albo płynnego z gazami włącznie, przyczem materiał, przeznaczony do obróbki, przepuszcza się przez wąskie kanały, leżące jeden nad drugim, albo przez przeloty, w których umieszczono katalizator i przez które równolegle przepływa gaz, przeznaczony do reakcji, w sposób ciągły.

Zasadnicza cecha wynalazku polega na zastosowaniu powierzchni, umieszczonych jedna nad drugą i służących jako podłoża dla katalizatora. Powierzchnie te złożone są z płytek, oddzielonych jedna od drugiej wąskimi przestrzeniami, przez które płynie materiał, przeznaczony do obróbki.

Płytki te mają kształt stożków, umieszczonych jeden w drugim. Stożki zaopatrzone są we wgłębienia lub wypukłości, wytwarzające na powierzchni bocznej pewien odstęp między stożkami.

Na rysunkach fig. 1 przedstawia widok schematyczny przykładu wykonania aparatu.

Fig. 2 — schematyczny rzut poziomy głównej części urządzenia do obróbki węgla lub materiału podobnego.

Fig. 3 przedstawia przekrój jednego z aparatów katalitycznych, zbudowanych zgodnie z najkorzystniejszą postacią wykonania wynalazku.

Fig. 4 — szczegół, dotyczący najlepszej postaci podłoża dla katalizatora.

Na rysunkach tych cyfrą 1 oznaczono mieszalnik, w którym węgiel sproszkowany lub dostatecznie miałko rozdrobniony miesza się dokładnie z olejem w ilości, wystarczającej do wytworzenia mieszaniny płynnej. Mieszalnik 1 składa się ze zbiornika, do którego wprowadza się mieszaninę węgla i oleju i utrzymuje ją w ruchu ciągłym zapomocą ubijaków 2, obracających się z wałem 3, dzięki działaniu silnika 6 za pośrednictwem napędu łańcuchowego 4 i wału 5. Aby zapobiec osiadaniu materiału stałego oraz aby usunąć siarkę, strącony tlenek żelaza, zawierający 10 — 15% tytanu, wprowadza się w postaci miałko rozdrobnionej. Materiał ten jest produktem ubocznym, otrzymywanym podczas przeróbki bauksytu na glinę. Wał 5 sprzężony jest również z pompą 7, która usuwa materiał obrabiany z mieszalnika 1 przewodem 8, zaopatrzonym w zawór 9, poczem materiał ten dostaje się przewodem 10 do jednego lub do wszystkich aparatów katalitycznych lub uwodorniających 11, 12 i 13 po przejściu przez zawór przepustowy 14, zależnie od nastawienia innych zaworów odpowiednich. Temperaturę w mieszalniku podnosi się do poziomu żadanego zapomocą palników ga-

zowych albo innych grzejników 15 i utrzymuje przy pomocy palnika lub grzejnika 16, ogrzewającego przewód 10.

Cyfrą 17 oznaczono sprężarkę do wodoru lub innego gazu, dostarczanego do tego aparatu przewodem 18. Po sprężeniu, wodór przewodem 19 przez zawór przepustowy 20 dostaje się do zbiornika 21, a stąd przewodem 22 — do przewodu 23, w którym styka się z materiałem, przeznaczonym do obróbki. Przewód 23 posiada odgałęzienia 24, 25 i 26, prowadzące do katalitycznych aparatów uwodorniających 11, 12 i 13, przyczem na odgałęzieniach wymienionych znajdują się zawory 27, 28, 29, regulujące przepływ gazu przez te odgałęzienia.

Należy zaznaczyć, że, manipulując odpowiednio zaworami, do uwodorniania można stosować jeden tylko uwodorniacz katalityczny albo dwa, trzy lub więcej takich uwodorniaczy, połączone szeregowo.

Na fig. 3 uwidoczniiono jeden z aparatów do uwodorniania 11 w przekroju i w skali zwiększonej, przyczem należy zaznaczyć, że wszystkie aparaty do uwodorniania 11, 12 i 13 mają ten sam kształt i pracują według tej samej zasady.

Zgodnie z fig. 3, materiał obrabiany i wodór lub inny gaz dostają się przewodem 24 do emulgatora 30, który w przykładzie uwidocznionym składa się z deflektorów 31 oraz rozdzielaczy 32 z siatki drucianej, lecz urządzenie to można zastąpić jakimkolwiek innym, umożliwiającem doskonałe zemulgowanie mieszaniny węgla oleju i wodoru lub innego gazu, wchodzącego do przestrzeni 33 między dnem emulgatora, a wierzchołkiem stożka żeliwnego 34, spoczywającego na dnie wykładziny ogniotrwałej 35 naczynia żeliwnego 11.

Ponad stożkiem 34 umieszczono stos podpór stożkowatych 36 dla katalizatora, ułożonych jedna na drugiej, przyczem na spodzie i na wierzchu stosu znajdują się stożki azbestowe 37.

Podstawy stożkowate 36 katalizatora przedstawiono szczegółowo na fig. 4, gdzie widać niewielkie wgłębienia lub wypukłości 38, służące do wytwarzania pustej przestrzeni między podstawami. Jedna lub obie powierzchnie każdego podłoża (podstawy) zaopatrzone są w katalizator w postaci sproszkowanej.

Sposobem, powyżej opisanym, można pracować przy użyciu katalizatora o składzie znanym, lecz najlepiej jest stosować katalizator według wynalazku, złożony z piasku monacytowego o własnościach promieniotwórczych, zmieszanego z kobaltem lub kobaltem i niklem, uprzednio sproszkowanymi i ogrzanymi w strumieniu wodoru lub innego gazu redukującego dla odtlenienia ich powierzchni.

Strąconą miedź, odtlenioną gazem redukującym, miesza się z piaskiem monacytowym i kobaltem albo kobaltem i niklem. Dodaje się również tlenku cerowego i korzystnie chromu, w postaci metalu lub tlenku, i całość miesza się dokładnie.

Zmieszane metale sproszkowane i tlenki metaliczne można umieścić na podłożu 36 katalizatora, np. żelaznem lub wykonanem z odpowiedniego materiału niepalnego, jak azbestu, przy użyciu estru lub estrów kwasu krzemowego, korzystnie rozpuszczonych w odpowiednim rozpuszczalniku lub rozpuszczalnikach, np. alkoholu. Podłoża katalizatorów najpierw się ogrzewa, poczem zwilża, natryskuje, smaruje lub pokrywa w jakimkolwiek sposób odpowiedni estrem lub estrami kwasu krzemowego, a następnie mieszaniną, złożoną ze sproszkowanego katalizatora, przez rozpylanie, próśnienie lub w jakimkolwiek inny sposób, dopóki ester lub estry kwasu krzemowego są jeszcze lepkie.

Następnie katalizator ogrzewa się najlepiej w atmosferze gazu redukującego, o ile to jest pożądane.

W celu wykonania procesu według wynalazku materiał, przeznaczony do obrób-

ki, wprowadza się do przestrzeni 33, skąd pod własnym ciśnieniem wznosi się on do szczytu przestrzeni pierścieniowej między emulgatorem 30 i stożkami 36. Ponieważ materiał może znaleźć jedyne ujście tylko poprzez wąskie przełoty między podłożami stożkowatymi 36 katalizatora, więc jest zmuszony do przepływu przez przełoty między stożkami 36, a tem samem do ścisłego zetknięcia z katalizatorem. Jeśli zawór 39 jest zamknięty, otrzymana ciecz przepływa przewodem wypustowym 40 do następnego uwodorniającego aparatu katalitycznego, w którym może podlegać dalszej obróbce. Przewód 41 jest przewodem spustowym dla mułu. W przewody te zaopatrzone są wszystkie aparaty uwodorniające. Cyfrą 42 oznaczono końcówkę grzejnika elektrycznego, dzięki któremu w naczyniu katalitycznym można utrzymywać temperaturę żadaną.

Chcąc otrzymać produkty niżej procentowe (mniej uwodornione), produkty z pierwszego aparatu uwodorniającego 11 można odprowadzać przez przewód 43, zaopatrzony w zawory, a produkty z drugiego aparatu 12 — przewodem 44, zaopatrzonym również w zawory. Całkowity proces wymaga przejścia produktów przez wszystkie aparaty 11, 12, 13, połączone szeregowo, przyczem produkt końcowy przepływa przewodem 45 do skraplacza lub innego znanego aparatu oczyszczającego lub rektyfikującego.

Gaz uwodorniający, stosowany podczas przeprowadzania materiału węglowego w stan płynny oraz podczas przemiany ciężkich węglowodorów z domieszanego oleju na materiały lżejsze, niekoniecznie musi być czystym wodorem, lecz można w tym celu stosować mieszaninę gazów, np. gaz wodny, wytwarzany bezpośrednio z węgla.

Wodór albo mieszany gaz wodny spręża się do ciśnienia żadanego, jakie ma być utrzymane w naczyniu katalitycznym, przy-

czem gaz, jeszcze przed wprowadzeniem go do tego naczynia, ogrzewa się przez sprężanie, a w razie potrzeby — jeszcze przez dodatkowe ogrzewanie podczas przepływu ze sprężarki.

Odpowiednie temperatury i ciśnienia, niezbędne do szybkiego przebiegu reakcji, zależą oczywiście od rodzaju materiału, przeznaczonego do obróbki, a obszerna powierzchnia katalizatora ogrzanego stanowi dobry środek, zapewniający ścisłe zetknięcie między materiałem obrabianym a katalizatorem, co jest zasadniczym warunkiem szybkiej reakcji. Proces jest ciągły, ponieważ odpływ ciał lekkich można uzgodnić z dopływem materiału lub gazu, przeznaczonego do obróbki oraz gazu, powodującego tylko uwodornienie lub również i przemianę.

Materiał ciekły wprowadza się do drugiego naczynia katalitycznego z gazem uwodorniającym, następnie znowu do trzeciego naczynia, a stąd do komory rozprężania i skraplacza albo bezpośrednio do skraplacza, a następnie do kolumny rektyfikacyjnej. Charakter produktu można regulować: normując szybkość przepływu przez naczynie katalityczne; dostosowując odpowiednio ilość wodoru lub innego gazu odpowiedniego; przez dobór ciśnień; przez dobór temperatur. Temperatury i ciśnienia robocze zmieniają się oczywiście, zależnie od rodzaju materiału obrabianego i gazu stosowanego. W doświadczeniach z gazem węglowym okazało się, że wyniki zadowalające daje wprowadzanie gazu do przewodu, wiodącego do naczyń katalitycznych lub uwodorniających, pod ciśnieniem co najmniej 3,5 kg na cm kwadratowy, oraz przy temperaturze około 230°C. wewnątrz naczyń katalitycznych. Dostarczanie ciepła do tych aparatów uwodorniających nie jest konieczne. W niektórych przypadkach może być pożądanem wprowadzanie do niektórych aparatów uwodorniających innego gazu, niż do reszty, przy-

czem można to uskutecznić przy pomocy wtórnego przewodu z odpowiednim zaworem regulującym.

Z powyższego wynika, że aparat opisany zapewnia nie tylko przepływ materiału lub gazu, przeznaczonego do obróbki, w zetknięciu bezpośrednim z bardzo dużą powierzchnią katalityczną, lecz także, dzięki usunięciu pokryw z naczyń katalizacyjnych czyli uwodorniających, pozwala na łatwe wyjmowanie podłoża katalizatorów oraz zastępowanie go, a także oczyszczanie i odnawianie wnętrza naczyń wspomnianych.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Urządzenie do katalitycznej obróbki substancji organicznych i nieorganicznych, zwłaszcza do uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, znamienne tem, że zaopatrzone jest w metalowy materiał nośny, niekatalityczny, do którego powierzchni przymocowany jest zapomocą estru kwasu krzemowego katalizator ziarnisty lub sproszkowany, przyczem powierzchnie katalityczne rozmieszczone są w urządzeniu katalitycznym w ten sposób, iż materiał, zawierający węgiel albo gaz obrabiany, przechodzi strumieniem lub strumieniami od otworu wpustowego do wypustowego ponad powierzchnią katalityczną.

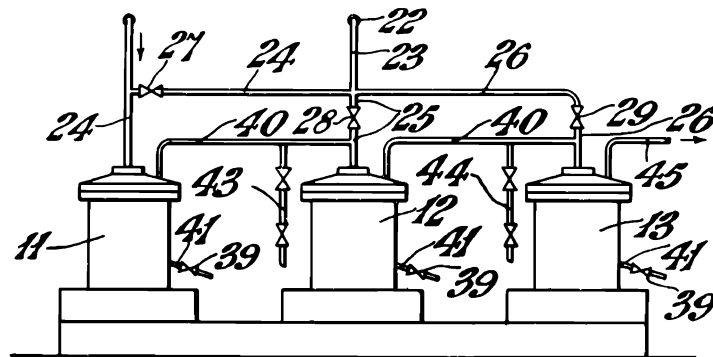
2. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tem, że jest zaopatrzone w mieszalnik, w którym węgiel sproszkowany

albo miazko rozdrobniony miesza się dokładnie z olejem, w sprężarkę do sprężania wodoru lub innego gazu uwodorniającego, w aparat lub aparaty do uwodorniania, w przyrządy do ogrzewania aparatów, w pompę do usuwania materiału z mieszalnika i doprowadzania go wraz z gazem uwodorniającym do aparatów uwodorniających oraz w przewody i zawory, w środki do emulgowania mieszaniny wewnątrz aparatów uwodorniających oraz w środki do przeprowadzania gazu obrabianego do innych aparatów uwodorniających, w komory rozprężania, w chłodnicę lub w urządzenie rektyfikujące, w katalityczny aparat uwodorniający, w środki, doprowadzające sprężony gaz do aparatów uwodorniających, oraz w środki, utrzymujące katalizator w wąskich kanałach lub przelotach, złożonych z dużej liczby płyt, nałożonych jedna na drugą, oddzielonych od siebie i pokrytych na powierzchni katalizatorem sproszkowanym albo dostatecznie miazko rozdrobnionym, przyczem płyty, podtrzymujące katalizator, mają kształt stożków.

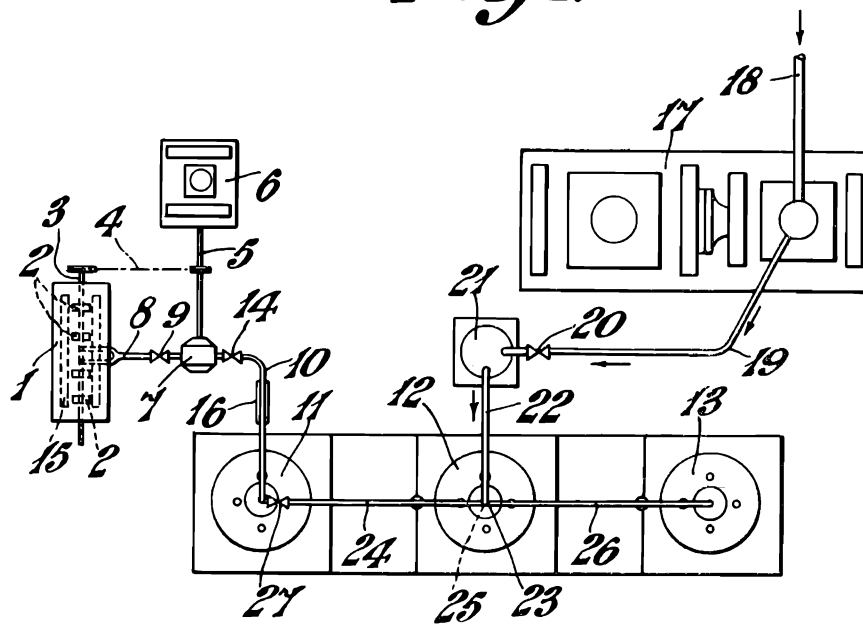
3. Urządzenie według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że katalizator jest przymocowany do powierzchni płyt, stanowiących jego podłoże.

Robinson Bindley  
Processes Limited.  
Zastępca: M. Skrzypowski,  
rzecznik patentowy.





*Fig. 1.*



*Fig. 2.*

