

1 lutego 1927 r.

6106153/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 4696.

Kl. 10 a 21.

S. E. Company

(San Francisco, California, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób suchej destylacji łupku, węgla brunatnego lub t. p. materiałów.

Zgłoszono 22 grudnia 1923 r.

Udzielono 17 kwietnia 1926 r.

Wynalazek dotyczy procesów suchej destylacji i obejmuje metodę suchej destylacji łupka bitumicznego, węgla brunatnego, węgla kamiennego i t. p. materiałów przy niskiej temperaturze, w celu otrzymania cennych produktów lotnych; metoda ta obejmuje utworzenie warstwy spalania gazowego u góry czyli pod wierzchem słupa z łupku bitumicznego lub temu podobnego materiału w zamkniętej pionowej komorze, a to w celu rozpoczęcia i podtrzymywania warstwy suchej destylacji w tej komorze, przyczem ta granica suchej destylacji opuszcza się ku dołowi w owym słupie czyli kolumnie.

Sucha destylacja łupku bitumicznego lub temu podobnego materiału jest uskuteczniata dzięki palącemu się ciągowi gazów i powietrza, przechodzącego ku dołowi

poprzez łupek bitumiczny lub jemu podobny materiał, który jest w stanie możliwym do przenikania i który może być bądźto wilgotnym, bądź zwilżonym. Gazy palne, użyte do utworzenia granicy spalania, w najlepszym wykonaniu są otrzymywane z procesu suchej destylacji i spalane są z domieszką powietrza, w razie potrzeby w ilości niedostatecznej dla spalania tych gazów tak, żeby nadać masie gazowej własności oddleniające. Pas poprzeczny procesu suchej destylacji przesuwają się tedy stopniowo nadół ku zimniejszemu wilgotnemu dolnemu końcowi kolumny łupku bitumicznego, poczem temperatura w tym pasie bywa zwykle około 375° C, a przesuwający się ku dołowi pas podlega działaniu gorącego prądu gazów palnych, najlepiej gazów powrotnych, zmieszanych z powietrzem.

Dla otrzymania olejów, smół i amonjaku przy suchej destylacji łupków bitumicznych, węgla brunatnego, węgla kamiennego i tym podobnych materiałów ciała bitumiczne przedewszystkiem rozkładają się dzięki reakcji, która jeżeli nie zupełnie jest egzotermiczną, to jednak w każdym razie wymaga dodania bardzo małej ilości ciepła z zewnątrz, skoro tylko materiały są doprowadzone do temperatury, przy której rozwija się reakcja. Gdy tylko w jednym punkcie masy gorącego paliwa rozpocznie się reakcja rozkładowa, dąży ona do samoczynnego rozszerzania się i przesuwu do innych miejsc. Być może istotny rozkład sam w sobie jest zawsze egzotermiczny; jednak ostateczny wynik kompleksu reakcyj, jakie tam zachodzą i ułatwianiu tworzących się produktów lotnych przy zużywaniu ciepła, może się odbywać lub nie odbywać z wydzieleniem ciepła. Zresztą, jeżeli zachodzi potrzeba dodania ciepła, to ilość jego w jednostkach termicznych, jak to było wyżej zaznaczone, jest zwykle bardzo mała. Stosując różne węgle w różnych warunkach, otrzymuje się graniczne wyniki, wahające się od wydzielenia ciepła około 470 kaloryj na kg węgla do pochłaniania około 170 jednostek. Jednym z produktów pierwotnego rozkładu jest zawsze gaz palny (etylen, etan i t. d.), a gdy warunki podgrzewania niestaranie są regulowane, ilość tego gazu znacznie się powiększa przez wtórny rozkład olejów i smół wytworzonych pierwotnie. To rozumie się nie jest pożądanem, chyba w wypadku, gdy gaz jest produktem poszukiwanym.

Jest rzeczą dobrze znaną, że niska temperatura destylacji jest pożądana w celu otrzymania maximum olejów i smół, i wiele sposobów destylacji proponowano w tym celu. Przeważnie jednak są one nieskuteczne w zabezpieczeniu całkowitego poszukiwanego wyniku, gdyż ze względu na trudności konstrukcyjne i techniczne, wypadkiem

tylko można nagrzać równo i do należytej temperatury jakąkolwiek masę czy to w stanie sproszkowanym, czy w kawałkach, a w szczególności gdy, jak np. w wypadku niniejszym, wynik jest lub może być reakcją samoczynnie się rozszerzającą egzotermiczną. Zwykle zresztą te sposoby są, mówiąc z punktu widzenia termicznego, kosztowne, wymagają one wiele ciepła do swego zastosowania i w szczególności przy retortach podgrzewanych zewnętrznie; jest to szczególnie słuszone gdy poszukiwanym produktem jest amonjak i gdy stosuje się prąd pary, by pomóc wydzielaniu się jego. Sprawa potrzebnego ciepła jest szczególnie ważna gdy ma się do czynienia z łupkami i węglami brunatnymi, bogatymi w substancje mineralne, lecz o małej właściwości palnej.

Celem wynalazku niniejszego jest podać sposób nadający się szczególnie do traktowania łupków bitumicznych, ale również pożyteczny dla węgla brunatnych i kamiennych, a to w celu otrzymania maximum produktu olejów i smół, jak również i amonjaku przy minimalnem zużyciu paliwa. Stałym produktem tego działania może być popiół, albo też może to być zwęglona masa koksu lub produktu o charakterze półkoksu, mającego wartość palną.

W celu osiągnięcia wskazanego celu została wykorzystana własność zaznaczonego samoczynnie rozszerzania się reakcji suchej destylacji, mocą którego reakcja zwęglania, rozpoczęta u góry kolumny czyli stosu łupku zawartego w odpowiednim zbiorniku, przesuwu się regularnie poprzez ten stos ku dołowi jego. Działanie zwęglania jest, jak to było zaznaczone, egzotermiczne, to jest odbywa się przy jednoczesnem miejscowem wytwarzaniu się ciepła i wzroście temperatury. W celu regulowania reakcji i rozszerzania się jej, ciepło i objętość gazów palących się, a przesuwających się w kierunku rozszerzania się procesu, są miarkowane czynnikiem ochładzania, pochodzącym z

wyparowywania wilgoci. Wobec tego może być osiągnięty nowy wynik, polegający na szybkim zwęglaniu przy regulowanej i niskiej temperaturze. Praktycznie rzecz biorąc, powyżej kolumny łupków bitumicznych (albo w kierunku rozszerzania się ciepła) gazy są zapalane dla wytworzenia wyższej temperatury niż ta, która jest potrzebna dla rozpoczęcia procesu zwęglania, gdyż masa łupków bitumicznych jest mokra lub zwilżona aż do punktu poniżej czasowego miejsca granicy zwęglania, a przeto będącego przy temperaturze nie wyższej nad 100°C. Ładunek zwykle składa się z kawałków 5 cm lub mniejszych, jednak może być również używany szlam węglowy, przyczem resztki wody są spuszczone nadół. Gorące gazy przechodzą nadół poprzez warstwę łupku ku zimnemu końcowi. Regulując ilość gazów w ciągu ku dołowi i ich temperaturę, oczywiście można uskutecznić dokładną regulację postępu granicy zwęglania. Należy zrównoważyć ciepło i objętość gazów, opuszczających się nadół, z działaniem chłodzącym wilgoci w warstwie łupku poniżej warstwy spalania.

Zwykle część gazów palnych, pochodzących z samego procesu destylacji i zbieranych poza skraplaczami (mogą one być nazywane „gazami tyłowymi” „tailgasses”) wraca do aparatu destylacyjnego do punktu tuż nad warstwą łupku destylowanego i ulega spalaniu zapomocą powietrza. Gorąca zmieszana masa gazów, przechodząc nadół poprzez warstwę łupku daje potrzebne ciepło do rozpoczęcia i podtrzymywania procesu destylacji, t. j. ciepło potrzebne do wyrównania straty na promieniowanie, do podgrzewania materiałów stałych do nieco wyższej temperatury, do odparowania i t. p. celów. Postępujące nadół ciepło, jak również parv gazy, poza dolnym posuwającym się końcem warstwy zwęglania, podgrzewa materiały, które mają być poddane destylacji. Dzięki temu pierwotne produkty destylacji studzą się. Poza tem je-

szcze te produkty wychodzą z posuwającego się końca warstwy spalania w rzeczywistości jako rodzaj mgły lub dymu dokładnie rozdzielonego w całym prądzie i przeto warstwa łupku nie może ulec zapchaniu smołą. Granica podgrzewania uprzedniego poniżej posuwającego się końca warstwy zwęglania jest ograniczoną w jej długości, dzięki obecności poniżej jej wody w stanie ciekłym. W pewnych punktach niedaleko od posuwającego się końca warstwy zwęglania, która zwykle jest utrzymywana w temperaturze około 375°C temperatura łupku nie może przewyższać 100°C. Pomiędzy temi punktami i posuwającym się końcem granicy zwęglania znajduje się granica uprzedniego podgrzewania i osuszania. Wilgoć z paliwa jest wyparowywana w pasie uprzedniego podgrzewania wraz z odpowiednim zużyciem jednostek ciepła; lecz te jednostki ciepła są obficie zwrócone ku warstwie łupku, gdy para wodna przechodzi nadół i znów jest skraplana przez leżące poniżej warstwy zimnego łupku. Obecność pary wodnej tuż poniżej posuwającego końca granicy zwęglania wydatnie współdziałała w wytwarzaniu się amonjaku i jest również bardzo pożyteczna w uskutecznianiu szybkiego chłodzenia par, wychodzących z przestrzeni zwęglania, dzięki ciągowi nadół. Łupek olejowy, zawierający od 15 do 20% oleju lub substancyj bitumicznych, może zawierać od 8 do 12% wody i zatrzymuje znaczną jej ilość nawet po przejściu czy to przez suszarnię, czy to przez podgrzewacz, czy to przez wymiennicz ciepła. W sposobie prowadzenia procesu tu opisanego obecna w łupku woda, jakkolwiek bądź nie istotnie potrzebna, to jednak ostatecznie jest korzystną zamiast być szkodliwą. Poza wodą czyli wilgocią, znajdującą się w łupku, nieco H_2O tworzy się przy spalaniu gazów powrotnych, i te gazy w każdym razie są wilgotne; one wychodzą ze skrubera przesycone parą wodną. Jest to zresztą rzecz często stosowana,

że dodaje się nieco wody do materiału, który z natury nie zawiera w sobie wody. Woda naturalna w materjale, czy też dodana, gdy obraca się w parę podczas procesu, skrapla się zpowrotem w znacznym stopniu i z tego względu wyparowywanie nie powoduje straty w cieple. Używając łupku na przykład z 10% wody, znaczną część tej wody odciągniętej z łupku otrzymuje się w sposobie niniejszym pod postacią ciekłą.

U podstawy kolumny z materiału, podawanego suchej destylacji, wpływają woda i ciekłe olejowe i smołowe produkty wraz z rozmaitemi gazami i parami, pochodzącymi z procesu. Zwykle, dopóki granica zwęglania i uprzedniego podgrzewania nie zbliży się do podstawy kolumny z łupku, temperatura w tym punkcie jest około 60—72°C. Gazy odciągnięte z tego punktu są mieszaniną gazów węglowodorowych, wytworzonych przy destylacji, wraz z gazem pochodzącym od działania powietrza na węgiel i są nasycone parą wodną odpowiednio do temperatury u podstawy kolumny. One zawierają wiele oleju i wody w postaci mgły lub dymu. Zwykle woda i oleje są odciągnięte do zbiornika osadowego dla oddzielania, zaś gazy przechodzą przez wieże ochładzające i oczyszczające, gdzie odbywa się dalsze odzyskiwanie ciekłych olejów. Gazy ostateczne mogą być oczyszczone z olejów aż do otrzymania par nieskondensowanych. Gazy tyłowe w całości lub częściowo mogą być skierowane do zbiornika zapasowego lub też wprost do wierzchołka kolumny z łupku dla wytworzenia ciągu podgrzewającego ku dołowi. Gdy się ma kilka takich kolumn, czynnych zgodnie z wynalazkiem niniejszym, wskazaniem jest zmieniać kierunki gazów tak, żeby kolumny, dające wiele gazu, dosyłały je do kolumn wytwarzających takowe w ilości niedostatecznej. Zwykle uważa się za pożądane, w razie obecności większej ilości gazów, doprowadzać więcej gazu, niż powietrza do wierzchołka kolumny, dzięki czemu wytwa-

rza się ciąg ku dołowi o charakterze jakoby, redukującym, t. j. że jest niedostateczną ilość powietrza dla spalania całej ilości gazu. Ale, jak to zaznaczono, w pewnym stadium tej operacji może nie być dość gazu by to uskutecznić, a w takim razie stosuje się taką ilość powietrza, jaka jest konieczną by podgrzać i nadać należyłą objętość odciągany gazom. Powietrze wchodzi w reakcję z pozostałym węglem, by wytworzyć gaz generatorowy. Jak to już było zaznaczone, spalanie gazów zachodzi ponad wierzchem kolumny i materiału; poza tem spalanie w większym lub mniejszym stopniu zachodzi w przerwach warstw wierzchnich, tworząc tak zwane „spalanie powierzchniowe”. Poszczególne wypadki, w którym spalanie uskutecznia się powyżej kolumny, zależy do pewnego stopnia od materiału. Wobec tego, że materiał w łupku bitumicznym jest bogaty w materiał łatwo topliwy, lepiej jest gdy temperatura spalania nie jest zbyt wysoka; a gdy resztką pozostała po suchej destylacji zawiera dosyć węgla, by stać się cennym paliwem, jak to ma miejsce, gdy poddaje się destylacji węgle brunatne lub kamienne, dostęp powietrza może być przerwany w takim stopniu, w jakim to możliwe ze względu na dostarczenie ciepła lub ciągu. W każdym razie obecność względnie wielkiej ilości niespalonych zwrotnych palnych gazów jest korzystna. Wobec zwykłych zasad równowagi obecność tych gazów dąży do zmniejszenia tworzenia się tych gazów w procesie suchej destylacji, przyczem one powstają by „zabezpieczyć” oleje. Utlenianie w pasie suchej destylacji nie jest pożądane.

Oleje odciągnięte u podstawy kolumn i zbierane w różnych urządzeniach oczyszczających, są poddawane destylacji w sposób zwykły, by otrzymać oleje handlowe, jak gazolinę, naftę, smary i t. d. Ponieważ sucha destylacja łupku bitumicznego uskutecznia się w powietrzu, zawierającym

parę wodną, wielka ilość azotu obecna w materiale pierwotnym, zjawia się w postaci amonjaku. Ten amonjak otrzymuje się ponownie z odpływającej wody zwykłym sposobem.

Na załączonym rysunku jest wyobrażony mniej lub więcej schematycznie aparat o konstrukcji zgodnej z wynalazkiem niniejszym i odpowiedni do uskutecznienia opisanego procesu. Rysunek przedstawia przekrój osiowy pionowy, przyczem niektóre części są pokazane w widoku z boku.

Pudło, komora czyli „generator” 1 z dowolnie odpowiedniego materiału, takiego jak cegła, żelazo i t. d. jest zaopatrzony w urządzenie do ładowania 2, w ruszta 3 i w zbiornik na olej 4; posiada on w punkcie powyżej normalnego poziomu materiału stałego, wlot dla powietrza 5 i wlot dla gazu 6. U podstawy pudło jest pochylone i zakończone rurą wylotową 7, odprowadzającą gazy i skondensowane ciecze. Ciecze przechodzą do rozdzielacza 8, zaopatrzonego w wewnętrzne przegrody, gdzie olej i woda są oddzielone; każde z nich jest wyciągane dla poddawania obróbce w innym miejscu: olej dla poddawania go destylacji, a woda jest skierowywana do oddzielacza amonjaku. Gazy z rury 7 przechodzą przez odgałęzienie 9 do ochładzanego wodą skraplacza 10, gdzie odbywa się dalsze oddzielanie oleju i wody, które mogą być skierowane do rozdzielacza 8 poprzez wylot z zaworem 11 lub do podobnych urządzeń rozdzielczych. Ostudzone pozostałe gazy są wyciągane przez wentylator ssący 12, który wytwarza ciąg w całym przewodzie i zwykle są pędzone do drugiego ochładzanego wodą skraplacza 13. Gdy ma być odciągany amonjak, gazy przepuszczane są przez jeden lub więcej oczyszczaczy amonjaku 14, zwykłego typu. Zwykle gazy ostatecznie są przepuszczane przez oczyszczacz olejowy albo wieżę absorbcyjną 15. Gazy tyłowe wychodzą z tej wieży przez rurę 16 i w ilości, jaka jest potrzebna są zwracane po-

przez rurę zaopatrzoną w zawór 17, i zakończoną wlotem dla gazu. 6. Odgałęzienie 18 może być dane dla odprowadzenia gazu do zbiornika gazowego (nie uwidocznionego na rysunku) w celu zebrania zapasu lub dla wyrównywania wahań.

Przy czynności opisanego urządzenia do łupku olejowego komora może być napełniona łupkiem do normalnego poziomu A, a gaz i powietrze dosyła się do wierzchołka komory, by wytworzyć gorący ciąg ku dołowi pod wpływem działania ssącego wentylatora 12. Mogą być one także w razie potrzeby dosłane pod ciśnieniem. Gorący ciąg ku dołowi gazów palnych daje początek granicy suchej destylacji, która przesuwając się ciągle ku dołowi. Na rysunku przesuwająca się poprzeczna warstwa jest wskazana nieco poniżej wierzchołka w miejscu B. Poniżej znajduje się warstwa csuszająca i podgrzewająca wskazana w miejscu C. Ponieważ granica suchej destylacji przesuwa się ku dołowi, gorące odciągane gazy przesuwają się od jej przedniej strony podgrzewają i suszą materiał w granicy C, i przechodzą przez niepoddane destylacji czyli zimne łupki; ta cała zimna warstwa jest wskazana w miejscu D. Tutaj gazy tracą swoją wilgotność, smołę i oleje, które ściekają nadół. Ta czynność ciągnie się, dopóki warstwa suchej destylacji nie zbliży się do spodu kolumny, przyczem warstwa D aż do tego czasu wciąż pozostaje w temperaturze nieco niższej 100°C. Gdy granica suchej destylacji osiąga rusztów 3, czynność przerywa się, i pozostały popiół lub koks usuwa się sposobem zwykłym. W razie destylacji łupków olejowych, pozostałość ma zwykle małą wartość cieplną, lecz gdy poddaje się działaniu węgiel brunatny lub t. p. materiały jest ona znacznej wartości palnej. Wynalazek niniejszy w szczególności nadaje się do węgla brunatnych, gdyż daje on możliwość usunięcia większej ilości wody w postaci ciekłej t. j. bez zużycia cie-

pła na podsuszanie lub całkowite wysuszenie w sposób zwykły.

Poza gazami palnymi, pochodzącymi z samego procesu, mogą być stosowane lub uzupełnione gazy z innych źródeł, takich jak np. gaz naturalny. Jako składnik gazu, odciąganego ku dołowi, gaz naturalny, który głównie składa się z etanu, ma pewne zalety. Czynność wykazana na rysunku i opisana jest przerywaną, gdyż ładunek jeden za drugim są poddawane działaniu w generatorze, lecz mogą być zbudowane aparaty pozwalające na ciągłość czynności.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób suchej destylacji łupków i t. p. materiałów przy niskiej temperaturze, znamienny tem, że palący się ciąg gazów palnych i powietrza przenoszony jest ku dołowi przez przenikliwą mokrą lub wilgotną kolumnę z łupków lub t. p. materiałów dla celu wskazanego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że gazy palne, użyte do rozpoczęcia warstwy spalania, wracają jako gazy palne, pochodzące z czynności suchej destylacji, i są spalane po zmieszaniu z powietrzem, w razie potrzeby, w ilości niedostatecznej dla spalania tych gazów, a to żeby nadać gazom spalonym własności odtleniające.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że warstwa suchej destylacji

jest wprowadzona w ruch przez warstwy łupków lub im podobnych materiałów przez ciąg ku dołowi produktów spalania gazów.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tem, że spód kolumny z łupków jest utrzymywany w temperaturze nie wyżej 100°C, dopóki posuwająca się ku dołowi warstwa suchej destylacji nie dosięgnie do tego spodu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że skroplone lub nieskroplone produkty destylacji są odciągane na spód komory, w której łupki lub temu podobne materiały są poddawane suchej destylacji i poddawane działaniu w sposób znany, a zaś część nieskroplonych gazów jest zawracana w postaci gazu palnego do wierzchu tej komory dla wytworzenia i podtrzymywania warstwy spalania gazów na tym wierzchu i przez ciąg ku dołowi kolumny.

6. Sposób według zastrz. 1 lub 3, znamienny tem, że posuwanie się warstwy suchej destylacji jest regulowane przez zmianę działania ogrzewczego i objętości palącego się ciągu gazów, przechodzących przez łupki lub im podobne materiały po linii rozszerzania naprzeciw działaniu chłodzącemu, posuwającemu się w kierunku przeciwnym.

S. E. Company.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy

