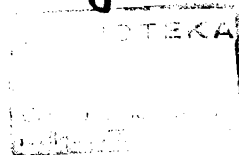


Warszawa, 26 listopada 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25434.

Kl. 12 o, 1/05.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób otrzymywania cennych węglowodorów przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów zawierających węgiel.

Patent dodatkowy do patentu nr 24817.

Zgłoszono 3 grudnia 1935 r.

Udzielono 28 sierpnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1934 r. (Wielka Brytania).

Najdłuższy czas trwania patentu do 12 kwietnia 1952 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu traktowania gazami uwodorniającymi materiałów nadających się do destylacji, jak węgla różnego rodzaju, włącznie z węglem bitumicznym, węglem brunatnym, smołami, olejami mineralnymi, torfem, łupkami bitumicznymi, drzewem i t. d., produktów destylacji, wyługowywania lub przemiany tychże materiałów na cenne węglowodory, zwłaszcza przez uwodornienie rozszczepiające w obecności związków chlorowcowodorowych.

Przy poddawaniu materiałów węglowych, zdolnych do destylacji, działaniu gazów uwodorniających czyli uwodornianiu, zwłaszcza z rozszczepianiem materiałów wyjściowych, zawierających składniki o reakcji zasadowej albo wykazujących odczyn zasadowy podczas procesu, np. przy uwodornianiu z rozszczepianiem węgla bitumicznego lub węgla brunatnego, stosuje się w celu ułatwienia rozkładu asfaltów chlorowce lub haloidki wodoru, np. chlor lub chlorowódz albo związki wydzielające

chlorowodor, jak organiczne związki chlorowcowe, np. czterochlorek węgla i chlorek benzylu, oraz nieorganiczne rozkładające się związki chlorowcowe, np. chlorek amonu. Niektóre z tych związków można w razie potrzeby stosować razem. Często stosuje się związek chlorowcowy w ilości większej, niż potrzeba do zobojętnienia składników zasadowych. Ponadto liczne materiały wyjściowe, np. pewne węgle bitumiczne, jak węgle marki Bentley, i pewne oleje oraz smoły zawierają substancje, które przy uwodornianiu z rozszczepianiem powodują wytwarzanie się np. chlorowodoru, chlorku amonu albo produktów dysocjacji tychże związków lub organicznych związków chlorowcowych, np. haloidek organicznych amin, jak chlorowodoru aniliny. Ponadto stosuje się nieraz chlorowce lub ich związki jako katalizatory w procesach uwodorniania, np. przy uwodornianiu z rozszczepianiem olejów mineralnych, smół, węgla i podobnych materiałów lub frakcji tych materiałów. We wszystkich tych przypadkach obecne są haloidek wodoru w naczyniu reakcyjnym.

Jak wykazały doświadczenia, powstają przy tym nadżerania aparatury, zwłaszcza jeśli produkty reakcji chłodzi się od temperatury reakcji, wynoszącej przeważnie 400 — 500°C, do temperatury, w której wyparowane węglowodory ulegają skropleniu. W patencie nr 24 817 opisano sposób pozwalający na uniknięcie takiego nadżerania i polegający na tym, że gorące gazy reakcyjne traktuje się związkiem potasowca lub wapniowca, przy czym potasowce lub wapniowce tworzą stałe haloidek w tej temperaturze. Wytworzony stały haloidek nie może być użyty jako taki do wytwarzania dalszych ilości haloidek wodoru potrzebnego w procesie uwodornienia. Wynalazek niniejszy dotyczy ulepszenia względnie odmiany wspomnianego sposobu.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób, za pomocą którego chlorowiec

w postaci stałego haloidek przemienia się podczas traktowania gorących gazowych produktów reakcji w postać nadającą się do dalszego użycia w procesie uwodorniającym. Ponadto wynalazek umożliwia oddzielenie jakiegokolwiek oleju, którego używa się do wytworzenia zawiesiny związku potasowca lub wapniowca.

W myśl wynalazku niniejszego stały haloidek, wytworzony przy traktowaniu gorących produktów gazowych, otrzymanych przez działanie na gazy uwodorniające związkiem potasowca lub wapniowca, poddaje się rozkładowi za pomocą kwasów nieorganicznych rozpuszczalnych w wodzie i zdolnych do wydzielenia haloidek wodoru z ich soli lub soli amonowych tych kwasów nieorganicznych, dzięki czemu chlorowiec zamienia się w haloidek amonu lub w haloidek wodoru, który wprowadza się ponownie do procesu uwodorniania razem z wprowadzanym materiałem wyjściowym albo oddzielnie.

Zasadniczo stosuje się wspomniane kwasy nieorganiczne lub ich sole amonowe w postaci wodnych roztworów i zwykle lepiej jest stosować sole amonowe niż wolne kwasy nieorganiczne w celu uniknięcia nadżerania urządzenia przez haloidek wodoru, a zwłaszcza chlorowodor. W praktyce stosuje się siarczan amonu lub kwas siarkowy w wodnym roztworze. Można również stosować kwas fosforowy lub fosforany amonu, lecz powodują one zwiększony rozpad materiałów węglowych. Dobre odzyskanie chlorowca osiąga się stosując sole amonu lub kwas nieorganiczny, np. siarczan amonu lub kwas siarkowy, w ilości równoważnej ilości haloidek, który ma być przemieniony, lecz w celu lepszego odzyskania chlorowca korzystnie jest stosować nadmiar siarczanu amonu, kwasu siarkowego lub też fosforanu amonu albo kwasu fosforowego ponad ilość teoretyczną, np. nadmiar wynoszący 50%.

W ten sposób zmniejsza się ilość do-

datkowego chlorowca doprowadzanego w celu uzupełnienia przy procesie uwodorniania do tej ilości, jaka odpowiada ilości składników w pierwotnym materiale węglowym, jak np. metali oraz związków metali, które w warunkach uwodornienia tworzą stałe haloidki usuwane z popiołem i nieprzemienionym materiałem węglowym, np. węglem usuwanym z procesu. Jeśli materiał wyjściowy, zawierający węgiel np. marki Bentley, zawiera związki, które podczas uwodorniania tworzą haloidki wodoru, ilość dodatkowo wprowadzonego chlorowca ulega dalszemu ograniczeniu.

Stały haloidek nie musi być oddzielony od oleju użytego do zawieszenia związku potasowca lub wapniowca albo od nadmiaru tych związków przed traktowaniem wodnym roztworem siarczanu amonu lub kwasu siarkowego. Nie jest również konieczne oddzielenie siarczanu potasowca lub wapniowca, utworzonego przy traktowaniu roztworem siarczanu amonu lub kwasu siarkowego, od haloidku amonu lub wolnego haloidku wodoru przed przejściem do naczynia uwodorniającego. Również nie potrzeba oddzielać wody, jednakże w celu uniknięcia nadżerania urządzenia lepiej jest to uczynić, ponieważ ilości wody, jakie mogą być obecne bez spowodowania nagryzania, nie są każdorazowo łatwe do określenia. Utworzone siarczany nie wpływają ujemnie na proces uwodornienia i ostatecznie opuszczają urządzenie razem z popiołem oraz innymi osadami stałymi. W pewnych przypadkach, jeśli popioły i pozostałości stałe nie są usuwane z urządzenia, pożądane jest oddzielanie, np. przez destylację, haloidku amonu lub haloidku wodoru.

Jeśli związku potasowca lub wapniowca użyto w ilości większej, niż potrzeba do reakcji z haloidkiem wodoru w gorących gazowych produktach reakcyjnych, dobrze jest wprowadzić w wodnym roztworze siarczanu amonu również wolny kwas siarkowy

w ilości wystarczającej do przemiany nadmiaru wspomnianych związków w siarczan. Kwas siarkowy stosuje się w tym lub innym okresie procesu w postaci odpadków, otrzymanych w procesach rafinacyjnych, przeprowadzanych przy rafinacji olejów węglowodorowych za pomocą kwasu siarkowego, a siarczan amonu można otrzymać przez zobojętnienie tego szlamu za pomocą amoniaku. Dzięki temu wyzyskuje się odpadki kwasowe, a ponadto osiąga się tę korzyść, iż nie traci się oleju zawartego w odpadkach, lecz zwiększa się przez to ilość materiału, zasilającego urządzenie uwodorniające.

Jeśli związek potasowca lub wapniowca, np. wapno, tworzy sól, np. siarczan, skłonny do spiekania się, uskutecznia się mieszanie produktów procesu uwodorniania, zawierających stałe haloidki, z wodnym roztworem kwasu nieorganicznego lub soli amonowej, np. siarczanem amonu lub kwasem siarkowym, w młynie rurowym lub kulowym.

Wynalazek niniejszy daje dobre wyniki zwłaszcza przy traktowaniu materiałów węglowych, podatnych do destylacji, gazami uwodorniającymi, przy użyciu bromu lub jodu lub ich związków jako dodatków do materiału reakcyjnego, przy czym ze względów gospodarczych jest rzeczą ważną, ażeby ilości tych związków zmniejszyć do granic możliwych. Jeżeli jod lub brom albo związki tychże chlorowców stosuje się do uwodorniania materiału węglowego, jak węgla bitumicznego, zawierającego składniki zasadowe albo wykazującego odczyn zasadowy podczas uwodorniania, tak iż pewne ilości chlorowca uchodzą z urządzenia z popiołem oraz innymi osadami stałymi, korzystnie jest stosować również chlorowodór w ilości wystarczającej przynajmniej do zobojętnienia tych składników zasadowych. W ten sposób chlorek usuwa się w postaci osadu, a kosztowniejszy brom i jod odzyskuje się w sposób zadowalający przez

traktowanie gazowych produktów reakcji w sposób opisany. Ewentualnie, wspomniane składniki zasadowe można zobojętnić przez potraktowanie odpowiednim kwasem przez reakcją.

Traktowanie gazami uwodorniającymi w myśl wynalazku przeprowadza się w obecności katalizatorów ze związków metali. W większości przypadków skutecznia się to traktowanie pod ciśnieniem, wynoszącym co najmniej 50 atm, a często powyżej 100 atm, np. 200, 300 atm lub więcej.

Niżej podany przykład służy do wyjaśnienia sposobu według wynalazku przy wykonywaniu go w praktyce.

Przykład. Pastę składającą się z 50% węgla bitumicznego i 50% oleju ciężkiego, do którego dodano chlorku amonu w ilości równoważnej 0,4% chloru obliczonego w stosunku do wagi węgla, uwodorniano sposobem ciągłym. Chlor w parach i gazach, opuszczających gorące naczynie chwytające, został pochłonięty w drugim gorącym naczyniu za pomocą zawiesiny wapna w ciężkim oleju, jak opisano w patencie nr 24 817. Chlorek amonu usunięto następnie

z pasty i równoważną ilość chloru zapewniono przez ponowne wprowadzenie oleju i chlorku wapnia, otrzymanego w drugim naczyniu razem z siarczanem amonu.

Chlorek wapnia stosowano w postaci 20%-owej zawiesiny w ciężkim oleju razem z około 5% wapna wolnego. Powyższą zawiesinę wprowadzano do oleju, stosowanego do przeprawowania pasty z wyściowego węgla równoważnej 0,4% chloru obliczonego w stosunku do wagi węgla. Przed dodaniem węgla wprowadzono mieszaninę do młyna kulowego, w którym zmieszano tę mieszaninę z teoretycznie obliczoną ilością prawie nasyconego siarczanu amonu, otrzymanego przez zobojętnienie kwaśnej smoły wodnym roztworem amoniaku. Dodano również 20% kwasu siarkowego, która to ilość jest potrzebna do przybliżonego zobojętnienia wolnego wapna.

Poniższa tabela wykazuje, że stopień przemiany węgla, sądząc z wydajności ciężkiego oleju oraz nierozpuszczalnego osadu organicznego, był zasadniczo jednakowy w obydwu przypadkach.

Ilość dodanego chloru, obliczona procentowo w stosunku do węgla	0,4% jako chlorek amonu	0,4% jako chlorek wapnia
Wytworzona ilość ciężkiego oleju, obliczona procentowo w stosunku do węgla	29,6	30,9
Procent organicznych produktów nierozpuszczalnych w benzenie obliczony procentowo w stosunku do węgla	4,7	4,2
Chlor odzyskany przez oczyszczenie par i gazów za pomocą substancji zasadowych, wyrażony procentowo w stosunku do węgla	0,34	0,28

Porównanie ilości odzyskanego chloru z gazów i par przy traktowaniu zasadami w dwóch tych doświadczeniach wykazuje, że odzyskuje się ponad 70% chloru z chlorku wapnia wprowadzonego do pasty węglowej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania cennych węglowodorów przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów, zawierających węgiel i zdolnych do destylacji, w obecno-

ści haloidek wodoru, według patentu nr 24 817, znamienny tym, że stałe haloidek, utworzone przez traktowanie gorących gazowych produktów uzyskanych w tym procesie działania gazami uwodorniającymi w obecności związku potasowca lub wapniowca, rozkłada się za pomocą nieorganicznych kwasów rozpuszczalnych w wodzie i zdolnych do wydzielenia haloidek wodoru z ich soli lub soli amonowych tych kwasów nieorganicznych, wskutek czego przemienia się chlorowiec w haloidek amonu lub haloidek wodoru i skierowuje wspomniane haloidek amonu lub haloidek wodoru do obiegu razem z wprowadzanym materiałem wyjściowym albo oddzielnie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się wodne roztwory nieorganicznych kwasów rozpuszczalnych w wodzie i zdolnych do wydzielenia związków chlorowcowodorowych z ich soli albo soli amonowych tych kwasów nieorganicznych.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że stosuje się siarczan amonu lub kwas siarkowy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór siarczanu amonu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się siarczan amonu lub kwas siarkowy w ilości większej, niż potrzeba do przemiany haloidek potasowca lub wapniowca.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się siarczan amonu lub kwas siarkowy w ilości o 50% większej, niż potrzeba do przemiany haloidek potasowca lub wapniowca.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że wprowadza się do procesu dodatkowo chlorowiec w ilości odpowiadającej składnikom, jak metalom i związkowi metali zawartym w wyjściowym materiale węglowym, które w warunkach uwodorniania tworzą stałe haloidek, a które następ-

nie usuwa się z urządzenia, przy czym należy uwzględnić haloidek wodoru, które w pewnych przypadkach, jak np. przy użyciu węgla Bentley, wydzielają się z samego materiału wyjściowego.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że stałe haloidek traktuje się siarczanem amonu lub kwasem siarkowym bez oddzielania ich od oleju, użytego do zawieszania związków potasowców lub wapniowców.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że stałe haloidek traktuje się siarczanem amonu lub kwasem siarkowym bez oddzielania nadmiaru związków potasowców lub wapniowców.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór siarczanu amonu, zawierający wolny kwas siarkowy w ilości wystarczającej do przemiany w siarczan nadmiaru związków potasowcowych lub wapniowcowych.

11. Sposób według zastrz. 1 — 3 i 5 — 10, znamienny tym, że stosuje się kwas siarkowy w postaci szlamu kwaśnego, otrzymanego przy procesach rafinacyjnych.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamienny tym, że stosuje się siarczan amonu otrzymany przez zobojętnienie szlamu kwaśnego za pomocą amoniaku.

13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamienny tym, że siarczan amonu miesza się z materiałem, który poddaje się rozkładowi, w młynie rurowym lub kulowym.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamienny tym, że uwodornianie z rozszczepianiem materiałów węglowych, podatnych do destylacji, przeprowadza się pod ciśnieniem co najmniej 50 atm.

15. Sposób według zastrz. 1 — 14, znamienny tym, że traktowanie materiałów, zawierających węgiel i podatnych do destylacji, za pomocą gazów uwodorniających przeprowadza się w obecności jodu lub bromu albo ich związków.

16. Sposób według zastrz. 15, zna-

mienny tym, że przy traktowaniu materiałów, zawierających składniki zasadowe lub skłonnych do oddziaływania z odczynem zasadowym przy uwodornianiu, stosuje się chlorowodór w ilości, wystarczającej co najmniej do zobojętnienia składników zasadowych, albo zobojętnia się powyższe składniki zasadowe przez traktowanie wstępne za pomocą kwasu.

17. Sposób według zastrz. 1 — 16, znamienny tym, że w celu wytworzenia lekkich węglowodorów stosuje się do uwodorniania węgle bitumiczne.

Imperial Chemical Industries
Limited.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.