

Warszawa, 28 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 236 13/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22360.

486, 13/02
Kl. 48 b, 14/03.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób powlekania cynkiem urządzeń do uwodorniania materiałów węglowych.

Zgłoszono 27 czerwca 1934 r.

Udzielono 9 listopada 1935 r.

Przy traktowaniu materiałów węglowych, jak węgla, smoły, olejów mineralnych i tym podobnych albo produktów destylacji lub przemiany tychże, albo pozostałości po nich, gazami uwodorniającymi, jak wodorem lub gazami, zawierającymi lub wydzielającymi wodór, w podwyższonych temperaturach, ewentualnie pod ciśnieniem, występuje znaczna korozja wewnętrznych części urządzenia, stykających się z gorącymi mieszaninami reakcyjnymi. Zjawisko to wpływa ujemnie pod względem ekonomicznym na wspomniane procesy. Zjawiska korozji zachodzą głównie w komorze reakcyjnej, lecz również w przylegających częściach gorących, jak przewodach doprowadzających i odprowadzających, przegrzewaczu, wymienniku ciepła, odbieralnikach

i t. d. Przyczynę korozji przypisuje się obecności wodoru i związków siarki, jak siarkowodoru, który może powstawać z materiału wyjściowego. Wskutek tego przy traktowaniu węgla, smoły, olejów mineralnych i t. d. wodorem w podwyższonych temperaturach w przypadku, gdy materiał wyjściowy zawiera siarkę, co ma miejsce przy traktowaniu większości węgla, smoły z węgla oraz surowych olejów, zwłaszcza ropy amerykańskiej, meksykańskiego oleju skalnego Panuco, asfaltów lub mazi i t. d., należy na ścianki urządzeń stosować materiały, odporne na szkodliwe działanie wodoru i siarki. Znane jest wykładanie urządzenia stopem cynku, np. mosiądzem, w celu uniknięcia wspomnianych szkód. Ponadto proponowano wyposażanie odpowiednich

części urządzenia w powłokę z cynku przez zanurzenie odpowiednich części w kąpeli stopionego cynku.

Obecnie stwierdzono, że można unikać korozji wewnętrznej powierzchni urządzenia, wystawiając te wszystkie części urządzenia, które stykają się z gorącymi stałymi, płynnymi lub gazowymi środkami reakcyjnymi, zawierającymi siarkę, albo przynajmniej te części, które są wystawione najbardziej na działanie korozyjne, na działanie atmosfery, zawierającej pary cynku w nieobecności tlenu w temperaturze, przewyższającej punkt topliwości cynku, dzięki czemu uzyskuje się na nich warstewki ochronne.

Materiał, traktowany parą cynku, musi być zbadany na nieprzepuszczalność względem wodoru. Do wyrobu zewnętrznych ścian komór reakcyjnych lub innych części urządzenia, nieprzepuszczających wodoru i ewentualnie wytrzymałych na ciśnienie, wchodzi w rachubę gatunki stali, zawierające domieszki pewnych metali, np. stal, zawierająca $1 \div 6\%$ chromu samego albo w połączeniu z innymi pierwiastkami, jak molibdenem, glinem, wolframem, waniem, kobaltem, manganem, niklem i t. d., które są dostatecznie odporne na działanie siarki. Traktowanie cynkiem skutecznia się w ten sposób, iż części, przeznaczone do ochrony przed korozją, umieszcza się w zamkniętym naczyniu, zawierającym cynk, w miskach lub tyglach, przyczem cynk wyparowuje się po zamknięciu naczynia.

Po częściowym utlenieniu par cynkowych zapomocą zamkniętego w naczyniu powietrza uzyskuje się atmosferę, wolną od tlenu. Można jednakże usunąć powietrze również innymi sposobami, np. przez spalanie magnezji, przez wyparcie azotem i t. d. Małe ilości tlenu, wchodzące przez nie szczelności, nie są szkodliwe dla procesu działania cynkiem i powodują tylko zwiększone zużycie cynku.

W celu usunięcia wszelkich strat cynku

przez utlenianie, prowadzi się wolny strumień obojętnego albo (lepiej) redukującego gazu, jak wodoru albo gazów, zawierających wodór, przez kocioł, w którym traktuje się cynkiem, przyczem unika się przenikania tlenu do kotła przez utrzymywanie ciśnienia gazu przepływającego, odpowiednio wyższego od zewnętrznego ciśnienia atmosferycznego. Potrzebne pary cynku można również wytwarzać w oddzielnym naczyniu.

Zmieniając temperaturę działania oraz czas, można wytworzyć powłoki różnej grubości. Naprzykład, pracując w temperaturze 900°C przez 48 godzin, otrzymuje się powłokę o grubości 1 mm. Pracując w temperaturze $600^{\circ} \div 700^{\circ}\text{C}$, otrzymuje się taką samą powłokę w ciągu 3 razy dłuższego czasu. Zwykle utrzymuje się temperaturę poniżej 900°C . W wielu przypadkach korzystnie jest działać najpierw w wyższej temperaturze, np. 800°C , a następnie w temperaturze niższej, np. 600°C , przez dłuższy czas.

Zaletę niniejszego sposobu stanowi, iż otrzymuje się powłoki ochronne tak równomierne, jakich dotychczas nie udało się otrzymać. Powłoka ta składa się prawdopodobnie częściowo z cynku, częściowo zaś z mieszanych kryształów cynku i metalu traktowanego materiału. Ponadto osiąga się przy niniejszym sposobie znaczną oszczędność materiału oraz możliwość stosowania taniego pyłu cynkowego.

Inną zaletę niniejszego sposobu stanowi, że dzięki działaniu redukcyjnemu par cynku na tlenki żelaza nie jest konieczne specjalne traktowanie wstępne części powlekanych, jak np. bajcowanie, które jest konieczne w innych przypadkach do osiągnięcia trwałych powłok cynkowych. Korzystnie jednakże jest obrobić traktowaną powierzchnię dmuchawą piaskową.

Urządzenie według wynalazku nadaje się do prowadzenia pewnych reakcji, o ile siarka jest obecna w materiałach reakcyj-

nych, np. do rozkładowego uwodorniania materiałów węglowych, jak węgla wszelkich rodzajów, lignitów, innych stałych materiałów węglowych, jak torfu, bitumów i drzewa, olejów mineralnych, smoły oraz produktów destylacji przemiany i ekstrakcji tychże. Uwodornianie można stosować w celu wytwarzania wszelkiego rodzaju węglowodorów, jak paliwa do silników, a zwłaszcza niepowodującego stukania paliwa, solwentnafty, olejów średnich, nafty i olejów smarowych. Można w niem również prowadzić usuwanie zanieczyszczeń niewęglowodorowych, jak związków siarki lub tlenu lub związków azotu, działaniem wodoru lub gazów, zawierających lub wydzielających wodór, z surowych materiałów węglowych, np. przy rafinacji benzolu działaniem wodoru lub paliwa do silników albo olejów smarowych, ponadto przemianę związków, zawierających tlen lub siarkę, na odpowiednie węglowodory lub uwodornione produkty, np. przemianę fenoli lub krezoli w odpowiednie węglowodory cykliczne lub produkty uwodornienia tychże.

Wspomniane reakcje z wodorem albo gazami, zawierającymi wodór, przeprowadza się zwykle w temperaturach między 200° a 700°C , najlepiej powyżej 250°C , a właściwie między 360° i 550°C . Ciśnienia stosuje się powyżej 20 atm, najlepiej powyżej 50 atm. W pewnych przypadkach stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub niewiele wyższe, np. ciśnienie 10 atm stosuje się przy redukcji fenoli na odpowiednie węglowodory aromatyczne. Przy rafinacji surowego benzolu otrzymuje się dobre rezultaty przy niskich ciśnieniach, na przykład 40 atm. Naogół jednak wchodzi w rachubę ciśnienia około 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru w przestrzeni reakcyjnej i częściach przylegających waha się w zależności od jakości materiału traktowanego albo żądanych wyników. Naogół stosuje się 300, 600, 1000, 2000 m^3 lub więcej wodoru

w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia na 1 tonnę użytego materiału. Najmniejsza ilość wodoru na 1 tonnę materiału węglowego wynosi około 100 m^3 , a największa — powyżej 4000 m^3 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób powlekania cynkiem urządzeń do uwodorniania materiałów węglowych, znamieny tem, że wszystkie części albo te części urządzenia, które stykają się z gorącymi, stałymi, płynnymi lub gazowymi środkami, zawierającymi związki siarki, wystawia się na działanie atmosfery, zawierającej pary cynku i pozbawionej tlenu, w temperaturze, przekraczającej punkt topnienia cynku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że części, przeznaczone do powlekania, umieszcza się w zamkniętym kotle, zawierającym cynk, i wyparowuje cynk po zamknięciu kotła.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że w kotle utrzymuje się temperaturę nieco poniżej 900°C .

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamieny tem, że traktowanie parami cynku przeprowadza się w pierwszej w wyższej temperaturze, około 800°C , a następnie w temperaturze około 600°C .

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, znamieny tem, że przez kocioł, w którym traktuje się parami cynku, przepuszcza się wolny strumień gazu obojętnego lub redukującego, np. wodoru.

6. Sposób według zastrz. 1 ÷ 5, znamieny tem, że utrzymuje się odpowiednie wyższe ciśnienie gazu przepuszczanego, niż ciśnienie zewnętrzne, w celu uniknięcia przenikania tlenu do naczynia.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.