

Warszawa, 10 kwietnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



NOTEKA

Biuro Patentowe
ul. Jasna 10, Warszawa

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 21159.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób upłynniania materiałów węglowych, zwłaszcza bitumicznych.

Zgłoszono 26 czerwca 1933 r.

Udzielono 25 lutego 1935 r.

Pierwszeństwo: 12 listopada 1932 r. dla zastrz. 1, 2; 13 maja 1933 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy wytwarzania węglowodorów, np. niskowrzących, ze stałych materiałów węglowych, przez uwodornianie ich pod ciśnieniem wodorem lub gazami, zawierającymi lub wydzielającymi wodór.

Znane jest przemylanie węgla przed uwodornianiem przez wstępne, przesiewanie lub zapomocą tym podobnych zabiegów.

Obecnie stwierdzono, że osiąga się większe wydajności cennych węglowodorów, jeśli materiały bitumiczne, jak np. węgiel brunatny, traktuje się przed procesem uwodorniania pod ciśnieniem takimi ilościami kwasów i tak długo, aż osiągnie się

możliwie daleko posunięte rozpuszczenie składników, rozpuszczalnych w kwasach, a następnie oddzieli roztwór od materiału wyjściowego.

W celu przeprowadzenia sposobu według niniejszego wynalazku miesza się wilgotny materiał wyjściowy, np. węgiel brunatny lub torf, w większych kawałkach lub po drobnym zmieleniu, z kwasem w temperaturze zwykłej lub podwyższonej. Jako kwasy wchodzi w rachubę rozcieńczony kwas solny, azotowy, siarkowy, fosforowy, mrówkowy, octowy, organiczne sulfokwasy i inne. Kwasy mogą być odpowiednio rozcieńczone. Przy użyciu rozcieńczonych kwasów lub małych ilości kwasu do mieszaniny

reakcyjnej dodaje się odpowiednią ilość rozpuszczalnika. Można również do wodnej papki materiału wyjściowego wprowadzać gazy, uzyskane przez prażenie rud siarkowych.

Ilość użytego kwasu zależy od alkaliczności materiału wyjściowego. Dobrze jest stosować nadmiar. Obróbkę przeprowadza się najlepiej w naczyniu z dnem stożkowym, najlepiej mieszając. Dzięki temu piasek wskutek swego większego ciężaru właściwego gromadzi się na dnie naczynia, skąd się go usuwa. Można również stosować naczynia o innym kształcie, z których z łatwością można usunąć piasek. Przemity materiał oddziela się od roztworu sposobami mechanicznymi, jak sączeniem, wirowaniem, lewarowaniem, napawa ewentualnie roztworem substancji katalitycznych, np. wodnym roztworem molibdenianu, wolframianu, a następnie suszy. Zamiast tego albo dodatkowo można wprowadzić ten sam albo inny katalizator, stosowany przy uwodornianiu, w innej postaci, np. w postaci zawiesiny w oleju. Można stosować związki metali szóstej grupy lub żelaza, np. tlenki lub siarczki, ewentualnie rozproszone na odpowiednich nośnikach, jak np. węgla aktywnym.

Materiał wyjściowy, w ten sposób przygotowany, miele się drobno, zarabia na papkę z ciężkim olejem i poddaje uwodornianiu w odpowiednich warunkach. Można go również odvodnić w mieszaninie z olejem ciężkim przez prasowanie i następnie poddać uwodornieniu.

Niniejszy sposób nadaje się zwłaszcza do traktowania węgla brunatnego. Ponadto przemysł w myśl niniejszego wynalazku ułatwia odwadnianie materiału wyjściowego i pozwala na uzyskanie bardzo skutecznego wysuszenia.

Podczas uwodorniania przemitego materiału wyjściowego tworzą się bardzo nieznaczne ilości asfaltu, jeśli usunięty popiół, składający się z alkaliów, zastąpić w odpowiedniej ilości niealkalicznymi środkami

rozpraszającymi. Środki rozpraszające działają prawdopodobnie w ten sposób, że rozdziela się na swej dużej powierzchni wysokocząsteczkowe upłynnione produkty asfaltowe, tworzące się najpierw przy uwodornianiu pod ciśnieniem, ułatwiając dostęp i działanie wodoru. Jako środki rozpraszające można stosować małe ilości koksu z węgla kamiennego lub brunatnego, zobojętnionego lub zakwaszonego, węgiel aktywny, ziemię florydzką, ziemię okrzemkową, żel krzemionkowy, kwarc, ziemię folarską. Przemity materiał można również mieszać z nieprzemitym, lecz zobojętnionym lub zakwaszonym węglem.

Znany jest sposób usuwania popiołu z węgla aktywnego, stosowanego jako nośnik katalizatorów przy uwodornianiu materiałów, zawierających węgiel, niniejszy zaś wynalazek ogranicza się do przemysłowego przetwarzania materiałów węglowych, które mają być przemienione w cenne węglowodory.

Przykład I. 2 kg wilgotnego węgla brunatnego (wilgoć naturalna) o zawartości 13% popiołu, licząc na suchy węgiel, rozdrabnia się na kawałki o wielkości 4 mm i miesza z 90 gramami czystego kwasu solnego o stężeniu 5 — 10% w 50°C. Zawiesinę sączy się i pozostały węgiel przemylwa wodą, aż zawartość popiołu spadnie poniżej 1 — 2%, chlorki zaś zostaną, praktycznie biorąc, usunięte. Tak przygotowany węgiel napawa się roztworem molibdenianu amonu (0,02% MoO_3 , licząc na suchy węgiel), suszy następnie do zawartości 1 — 2% wody i dobrze rozdrabnia. Następnie zarabia się węgiel na pastę z równą ilością ciężkiego oleju, uzyskanego z tego samego węgla przez uwodornianie, i wprowadza cienkim strumieniem na płyty, umieszczone jedna nad drugą w autoklawie, wytrzymałym na wysokie ciśnienie, przez który prowadzi się strumień wodoru. W autoklawie utrzymuje się ciśnienie 200 atm przez 3 godziny w 450°C, dzięki czemu węgiel przemienia się w 97% na płynne składniki. Uzyskany olej

zawiera 1,0% asfaltu. Jeśli węgiel nie poddaje się wstępnemu działaniu przy pomocy kwasu, uzyskuje się wtedy 80% wydajności, a olej zawiera 3,5% asfaltu.

Przykład II. 1 część wilgotnego węgla brunatnego, zawierającego 13% popiołu (licząc na suchy węgiel), rozdrabnia się na kawałki 4 mm i zawiesz w 2,5 częściach wody. Następnie wprowadza się, mieszając, taką ilość gazowego dwutlenku siarki, iż 90 gramów SO_2 przypada na 1 kg suchego węgla. Po skończonem wprowadzaniu SO_2 miesza się w dalszym ciągu przez $\frac{1}{2}$ godziny, węgiel sący się i przemienia.

Tak traktowany węgiel napawa się roztworem molibdenianu amonu (0,1% MoO_3 , licząc na suchy węgiel), suszy i dobrze rozdrabnia. Przygotowany węgiel zarabia się na pastę z olejem ciężkim, uzyskanym z tego samego węgla, i ogrzewa razem z wodorem przy 200 atm w przegrzewaczu rurowym, ogrzewanym gazem, do $450^\circ C$, a następnie w naczyniu reakcyjnym i przylegającym rozdzielacz. Utworzone płynne składniki stanowią benzynę i olej średni, przyczem 98% węgla ulega przemianom.

Przykład III. Niemiecki wilgotny węgiel brunatny z zawartością 11% popiołu (licząc na suchy węgiel), rozdrabnia się na kawałki 4 mm i traktuje czystym kwasem solnym 5 — 10%. Następnie sący się i przemienia wodą aż do usunięcia chlorków. Zawartość popiołu obniża się przytem do 2%.

Następnie napawa się węgiel roztworem molibdenianu amonu do zawartości 0,02%, licząc na suchy węgiel, miesza się z 2% zubożonego koksu z węgla bru-

natnego, zarabia na pastę smołą, uzyskaną przez zwęglanie w niskich temperaturach, i następnie poddaje uwodornianiu pod ciśnieniem 200 atm i w $450^\circ C$, przyczem 99% materiału wyjściowego przemienia się, wytwarzając produkt, podobny do smoły, o zawartości 3,5% asfaltu. Jeśli pominie się dodatek małej ilości rozdrobnionego koksu do przemytego węgla po nasyceniu roztworem molibdenianu amonu, to uzyskuje się smołę o zawartości 7% asfaltu, przyczem przemianie ulega tylko 97% materiału.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób upłynniania materiałów węglowych, zwłaszcza bitumicznych, przez uwodornianie pod ciśnieniem, znamieny tem, że materiał wyjściowy poddaje się wstępnej obróbce kwasem w takiej ilości i tak długo, aż składniki, rozpuszczalne w kwasie, rozpuszczą się w znacznym stopniu, a następnie oddziela się roztwór od materiału wyjściowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w czasie obróbki kwasem z materiału wyjściowego usuwa się piasek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że do materiału, traktowanego kwasem, przed uwodornianiem lub w czasie uwodorniania dodaje się niealkalicznych środków rozpraszających.

International Hydrogenation
Patents Company Limited.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.