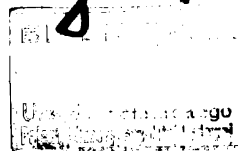


Warszawa, 22 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06²



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23234.

Kl. 12 o, 1/05.

Friedrich Uhde
(Dortmund, Niemcy).

Sposób uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.

Zgłoszono 20 marca 1934 r.

Udzielono 19 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 20 marca 1933 r. (Niemcy).

Podczas rozkładowego uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, np. stałych albo ciekłych bitumów, produktów ich destylacji, ekstrakcji albo przemiany, za pomocą sprężonego wodoru zachodzą jednocześnie obok siebie dwie reakcje, a mianowicie reakcja rozszczepiania, w której większe cząsteczki węglowodorowe rozszczepiają się na drobniejsze cząstki o charakterze nienasyconym, oraz przyłączanie wodoru, t. j. nasycanie wodorem tych cząsteczek nienasyconych.

Jeśli przyłączanie wodoru zachodzi nieco szybko, to reakcja rozszczepiania może przebiegać dalej z wytwarzaniem niepożądanych ilości gazu i węgla. Aby uniknąć powstawania tych niepożądanych produk-

tów, stosuje się katalizatory uwodorniania oraz doprowadza do strefy reakcyjnej wódór w nadmiarze, stosując pozostający wódór ponownie w obiegu kołowym.

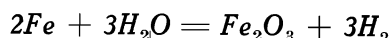
Jeśli w reakcji przyłączania wodoru zastosuje się zamiast wodoru sprężonego, doprowadzanego z zewnątrz, wódór in statu nascendi, wytwarzany w samym naczyniu reakcyjnym, np. przez działanie wody na metale, jak żelazo lub cynk, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, to do obu wyżej wymienionych reakcyj, rozszczepiania i przyłączania wodoru, dochodzi jeszcze wytwarzanie wodoru in statu nascendi.

Wytwarzanie wodoru in statu nascendi należy prowadzić tak, żeby w miejscach, w

których wytwarzają się cząstki rozpadowe węglowodorów, wytwarzały się jednocześnie ilości wodoru in statu nascendi, dostateczne do nasycenia nienasyconych produktów rozszczepiania. Należy naogół wytwarzać jedynie ilości stechiometryczne wodoru, ponieważ wodór in statu nascendi, nieprzyłączony do węglowodorów bezpośrednio po swym wytworzeniu, przekształca się w wodór cząsteczkowy, który wskutek swej mniejszej reaktywności zostaje gorzej wyzyskany.

Wiązanie wodoru in statu nascendi z cząsteczkami rozłożonego materiału, zawierającego węgiel, zachodzi szybko i w licznych doświadczeniach znaleziono, że można 90% lub więcej wodoru in statu nascendi, wywiązanego w strefie reakcyjnej, przyłączyć do materiału, przeznaczonego do uwodornienia. Jednakże w celu uzyskania tak wysokich wydajności należy tak oddziaływać na wytwarzanie wodoru in statu nascendi, na rozszczepianie węglowodorów albo innych materiałów wyjściowych, zawierających węgiel, oraz na przyłączanie wodoru, żeby odpowiednio wzajemnie do siebie dostosować reakcje te pod względem miejsca i czasu, dokładnie uwzględniając konsystencję materiału wyjściowego, przeznaczonego do uwodornienia, oraz pożądane produkty końcowe.

Wytwarzanie się wodoru zostaje przyspieszone, jeśli wodę, działającą np. na miazgkę rozdrobniony metal, jak cynk albo żelazo, zastosuje się nie w ilości teoretycznej, lecz w nadmiarze. Chcąc np. pozostałość podestylacyjną surowego oleju z Wietz, zaczynającą wrzeć w temperaturze 300°C, przekształcić przez uwodornienie w niższej wrzące węglowodory, stosuje się np. mieszaninę 100 części wagowych niedogonu, 80 części wagowych miazgki rozdrobnionego metalu, np. żelaza i 50 części wagowych wody. Teoretycznie do utlenienia wymienionej ilości żelaza, aby wytworzyć wodór in statu nascendi w myśl równania:



wystarczyłoby 35 części wody. Nadmiar wodoru jednocześnie zdaje się hamować zbyt daleko idący rozkład materiału surowego, przeznaczonego do uwodornienia.

Szybkość wytwarzania wodoru in statu nascendi można regulować również zapomocą katalitycznie działających dodatków, sprzyjających reakcji wodoru z metalem. Takimi katalizatorami są przedewszystkiem łatwo rozpuszczalne sole amonowe lub potasowcowe, jak haloidki, węglany, wodorotlenki i chlorki potasowców, dalej chlorki wapniowców i glinowców, np. wapnia, magnezu albo glinu, lub mieszane chlorki cerowe. Z powodzeniem można stosować sole metali, sprzyjające jednocześnie przemianie żelaza oraz reakcji uwodorniania. Związkami takimi okazały się chlorki i siarczany manganu, chromu, molibdenu, kobaltu, cyny i niklu. Odczynniki, stosowane do wywierania wpływu na szybkość wytwarzania wodoru in statu nascendi, mogą nie być niewrażliwe na zatrucie siarką.

W wyżej podanej mieszaninie 100 części pozostałości podestylacyjnej, 80 części żelaza i 50 części wody można zamiast wody stosować roztwór wodny, zawierający 2% chlorku manganu i 3% chlorku magnezu albo 3% chlorku amonu i 2% tlenochlorku molibdenu. Jako regulatory szybkości wytwarzania wodoru, odpowiedniami okazały się związki metali mniej szlachetnych od metalu, zapomocą którego wytwarza się wodór. Takie metale w nieznacznym stopniu reagują z metalem, użytym do wytwarzania wodoru, tak iż ciągle można je stosować na nowo. Metale, stosowane do wytwarzania wodoru, jak żelazo, cynk, cyna, mangan, glin, pojedynczo albo w mieszaninie, przyspieszają mniej lub bardziej rozszczepianie materiałów, zawierających węgiel. Aby zapobiec wytwarzaniu się niepożądanych ilości gazów, należy stosować

wymienione metale, zmieszane lub stopione z takimi metalami jak np. molibden, chrom, cyna, nikiel, uran, cer, które nadają inny kierunek rozpadowi oleju. W pewnych okolicznościach zamiast wymienionych metali można stosować amalgamat. Miałko rozdrobnione żelazo np. sprzyja wytwarzaniu węglowodorów lekkich, np. metanu. Jednakże wytwarzanie się gazów zostaje mocno zahamowane, jeśli zastosuje się mieszaninę żelaza i cyny albo żelaza, cyny i niklu. Przez zastosowanie wspomnianych metali albo mieszanin metali przy jednoczesnym podniesieniu ciśnienia w naczyniu reakcyjnym można jeszcze bardziej zapobiec zbyt daleko posuniętemu rozpadowi węglowodorów.

To stosowanie określonych metali albo mieszanin metali przy zwiększonym ciśnieniu jest również obok stosowania nadmiaru wodoru dalszym środkiem pomocniczym do osiągnięcia należytego wzajemnego dostosowania się poszczególnych reakcyj w celu osiągnięcia możliwie najwyższych wydajności.

Stosowanie podwyższonych ciśnień, np. 500, 700, a nawet 1000 atm, nie jest w niniejszym wynalazku utrudnione, ponieważ nie powstają specjalne koszty sprężania, gdyż tylko ciecze należy dopompowywać do ciśnienia, panującego w naczyniu reakcyjnym. Wzrost wydajności, spowodowany zwiększeniem ciśnienia, jest widoczny z następującego przykładu.

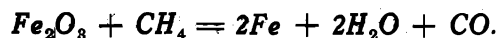
100 części wspomnianej pozostałości podestylacyjnej surowego oleju z Wietz uwodornia się zapomocą 80 części miałko rozdrobnionego żelaza metalicznego i 50 części 4%-owego wodnego roztworu chloru magnezu. Jeśli w naczyniu reakcyjnym utrzymuje się ciśnienie 100 atm i temperaturę około 450°C, to całkowita wydajność produktów ciekłych wynosi około 80% objętościowych. To samo doświadczenie, przeprowadzone w takiej samej temperaturze, jednakże pod ciśnieniem 290 atm, da-

je wydajność produktów ciekłych — 99,4% objętościowych. Wydajność wagowa benzyny o górnej granicy wrzenia 200°C jest, praktycznie biorąc, w obu przypadkach jednakowa. Dzięki zastosowaniu wyższego ciśnienia niepożądane wytwarzanie się gazu zostaje również znacznie osłabione.

Innym środkiem do łagodzenia procesu rozszczepiania materiałów, zawierających węgiel, oraz do hamowania procesu wytwarzania się niepożądanych węglowodorów gazowych jest zastosowanie zamiast rozdrobnionego żelaza zwartego, żelaza gąbczastego, niespiekanego i ewentualnie zawierającego również węgiel. Żelazo zwarte, otrzymywane np. przez rozdrobnienie zwartego kawałka żelaza metalicznego, sprzyja wytwarzaniu się węglowodorów lżejszych, np. metanu, etanu, i t. d. Jeśli przy wykonywaniu sposobu, opisanego w powyższym przykładzie, do reakcji metalu z wodą zastosować niespieczone żelazo gąbczaste, otrzymane przez redukcję gazem w niskiej temperaturze (około 800°C), to niepożądane powstawanie gazów zostaje w obu postaciach wykonania tego przykładu osłabione w przybliżeniu o 25%. Jednocześnie stosowanie takiego żelaza gąbczastego przyspiesza wytwarzanie się wodoru in statu nascendi, ponieważ żelazo gąbczaste, wytworzone w niskiej temperaturze przez redukcję gazem, reaguje z wodą znacznie szybciej, niż miałko rozdrobnione żelazo zwarte. A zatem zastosowanie żelaza gąbczastego daje tę dalszą korzyść, że w danej przestrzeni reakcyjnej można osiągnąć większy przerób materiału uwodornianego.

Stosowanie metali niespieczonych daje w procesie uwodorniania również pewne korzyści mechaniczne, ponieważ przy zastosowaniu metali spiekanych okazało się, że nawet przy daleko posuniętem ich rozdrobnieniu występują trudności mechaniczne, gdyż np. zawory i przenośniki stają się bardzo szybko nie do użytku wskutek ście-

rania ich metalami. Żelazo spiekane wykazuje również skłonność do szybkiego osadzania się z mieszaniny, co jest szczególnie szkodliwe w aparatach, pracujących w sposób ciągły. Zamiast żelaza gąbczastego można do wytwarzania wodoru in statu nascendi również stosować gąbczaste mieszaniny żelaza i innych materiałów, np. mieszaniny żelaza z cyną, niklem i węglem. Okazało się, że w takich przypadkach proces wytwarzania się niepożądanych ilości gazu osłabia się jeszcze dalej. Wykryto, że mieszanina, zawierająca np. około 65% Fe, 15% Sn, a resztę węgla oraz tlenu i niewielkie ilości siarki, jest szczególnie korzystna w zastosowaniu. Redukcję tlenków metali w niskiej temperaturze (poniżej 1000°C) na niespieczony metal gąbczasty, np. na żelazo gąbczaste, można wykonywać w najrozmaitszy sposób, np. zapomocą stałych albo gazowych środków redukujących. Jako środki redukujące można stosować: węgiel, tlenek węgla, wodór, metan, etan i t. d. Można też stosować mieszaniny gazowe, np. gaz z pieca koksowego, gaz ziemny, rozszczepiony gaz ziemny, gaz wodny albo gazy, powstające w destylacyjnych urządzeniach rozszczepiających lub uwodorniających. Przy użyciu gazowych środków redukujących okazało się rzeczą korzystną również dodawanie do tlenków metali węgla, wskutek czego zapobiega się spiekaniu, nawet w razie przejściowego podniesienia temperatury powyżej 900°C. Przypuszczalnie początkowo następuje wytwarzanie się nietrwałych węglików, które podczas rozpadu nadają metalowi szczególnie miękką budowę. Tlenki metali, np. tlenki żelaza, redukuje się najkorzystniej zapomocą gazów, bogatych w węgiel albo odszczepiających od siebie węgiel, np. zapomocą metanu. Przy użyciu takich gazów węglowodorowych redukcja przebiega np. jak niżej:



Zastosowanie metanu i innych gazów, odszczepiających od siebie węgiel, do redukcji daje szczególną korzyść, ponieważ redukcję można skutecznie przy zastosowaniu małych szybkości przepływu gazów, dzięki czemu w znacznym stopniu unika się dokuczliwego wytwarzania się pyłu. Jeśli w urządzeniu reakcyjnym pracuje się nie z samym żelazem gąbczastym, lecz z mieszaninami metali, np. z mieszaniną żelaza gąbczastego i cyny, to i w tym przypadku można redukcję tlenków metali przeprowadzić tak, żeby gąbczasta budowa żelaza została zachowana. Zwłaszcza cyna wykazuje właściwość podnoszenia temperatury spiekania się żelaza, tak iż redukcję mieszanin, zawierających tlenki cyny albo podobne metale, można prowadzić w temperaturach powyżej 800°C.

Naprzykład, tlenek żelaza, powstający w procesie uwodorniania, redukuje się w piecu szuflowym, zbudowanym piętrowo i zaopatrzonym w mieszadła, zapomocą gazu z pieca koksowego w temperaturze około 800°C. Gaz z pieca koksowego zawiera około 55% H_2 , 26% CH_4 , 2% węglowodorów ciężkich, 5% CO , 9% ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) i 3% CO_2 . Podczas tej obróbki powstaje żelazo gąbczaste, zawierające 80% żelaza gąbczastego i 7% FeO , podczas gdy reszta składa się z innych metali i węgla. Redukcję tlenków żelaza można również prowadzić i tak, że zamiast żelaza metalicznego powstaje tylko węglik żelaza i nieco węgla wolnego, mianowicie, jeśli redukcję tlenków żelaza prowadzi się w niskich temperaturach (450° — 550°) zapomocą tlenku węgla albo gazów, zawierających tlenek węgla. Powstawaniu węglików sprzyja obecność alkaliów. Takie węgliki również rozkładają wodę, wytwarzając jednocześnie wodór in statu nascendi.

Reakcję rozkładu węglowodorów można również regulować przez dodawanie siarki lub siarkowych związków żelaza, niklu, kobaltu, cyny albo uranu. Naprzykład,

100 części wagowych wyżej wspomnianej pozostałości surowego oleju z Wietz wprowadza się w temperaturze 475°C i pod ciśnieniem 300 atm w reakcję ze 100 częściami wagowymi żelaza gąbczastego, redukowanego w temperaturze 800°C, 3,5 częściami wagowymi siarczku niklu i 2 częściami wagowymi siarki oraz z 45 częściami wagowymi wodnego roztworu, zawierającego 3% chlorku magnezu i 1% chlorku chromu. Reakcja daje 102% objętościowych produktu uwodorniania, zawierającego 50% objętościowych benzyny, przyczem tylko 3,7% wagowych wprowadzonego oleju zostaje przekształcone na gazy. Wysokowrzące frakcje produktów uwodorniania można albo jeszcze raz poddać obróbce, albo zastosować do wytwarzania olejów smarnych, albo też można je zużytkować w jakikolwiek inny odpowiedni sposób jako materiał wyjściowy do wytwarzania rozpuszczalników. Wreszcie można je poddawać procesowi rozszczepiania lub kokosowania albo gazowania. Jeśli wspomniane wysokowrzące frakcje produktów uwodorniania stosuje się, jako materiały wyjściowe do wytwarzania olejów smarowych, to warunki procesu należy nieco zmienić. Temperaturę reakcji obniża się np. w przybliżeniu o 15° — 20°C, natomiast czas reakcji przedłuża się, dzięki czemu wydajność węglowodorów niskowrzących można znacznie obniżyć.

Fig. 1 rysunku uwidocznia tytułem przykładu zespół aparatów do wykonywania sposobu według wynalazku. Fig. 4 przedstawia inny odpowiedni zespół, fig. 2 i 3 zaś — specjalne postacie wykonania naczynia reakcyjnego.

Zgodnie z fig. 1, do mieszalnika 4 doprowadza się miałko rozdrobniony metal, np. żelazo, przez zasilacz 1, surowy zaś materiał, przeznaczony do uwodorniania — przez rurę 2, a dodawaną wodę przez rurę 3.

Jeśli do przyśpieszania reakcji wytwa-

rzania wodoru stosuje się sole, najkorzystniej jest dodawać ich do wody. Ponieważ metal wskutek swego dużego ciężaru właściwego nie utrzymuje się w zawieszynie w przewodach rurowych, więc potrzebne jest wprowadzanie w obieg masy, mieszanej w naczyniu 4. Do tego celu stosuje się pompę obiegową 5, włączoną do przewodu rurowego 5', która tłoczy mieszaninę w większej ilości, niż ją zabiera pompa wysokoprężna 6. Z obiegu kołowego pompy 5 pompa wysokoprężna 6 zasysa z przewodu rurowego 5' żadaną część mieszaniny, jaką trzeba doprowadzić do naczynia reakcyjnego, i przetłacza tę ilość pod dużym ciśnieniem przez wymiennik ciepła 7 do naczynia reakcyjnego 8. Część mieszaniny, nieopobrazona pompą 6, wraca ponownie do mieszalnika 4. Uwodorniony materiał po skończonej reakcji dostaje się z naczynia reakcyjnego 8 znowu do wymiennika ciepła 7, w którym oddaje część swego ciepła dopływającej mieszaninie, a następnie zostaje rozprężony w rozprężarce 9, złożonej zasadniczo z cylindra i tłoka. Po wytworzeniu zapomocą tłoka w cylindrze rozprężarki 9 ciśnienia, równego lub w przybliżeniu równego ciśnieniu w urządzeniu reakcyjnym, doprowadza się do tego cylindra silnie sprężoną mieszaninę materiałów, pochodzącą z naczynia reakcyjnego. Następnie porusza się tłok z odpowiednią szybkością tak, żeby szybkość dopływu mieszaniny reakcyjnej, wchodzącej do cylindra, nie była zbyt wielka. Po przebyciu przez tłok określonego odcinka drogi zamyka się zawór wpustowy i rozpręża całkowicie lub częściowo mieszaninę materiałów w cylindrze przez dalsze poruszanie tłoka. Po dostatecznym rozprężeniu wypycha się tłokiem część mieszaniny. Następnie zamyka się zawór wypustowy aparatu rozprężającego, a pozostałą jeszcze w cylindrze resztę mieszaniny spręża się zapomocą tłoka do ciśnienia początkowego. Po otwarciu zaworu wpustowego i ponownem odcia-

gnięciu tłoka do cylindra rozprężarki 9 zostaje doprowadzona nowa dawka mieszaniny z naczynia reakcyjnego 8 pod wysokim ciśnieniem. Po zamknięciu zaworu wpustowego zawartość cylindra znowu zostaje rozprężona, częściowo wypchnięta, częściowo znowu sprężona i t. d. W ten sposób duże ciśnienie, jakiemu podlegają produkty reakcji, zostaje znacznie zmniejszone, np. do 20 atm, albo nawet do ciśnienia atmosferycznego lub doń zbliżonego.

W rozdzielaczu 10, włączonym za urządzeniem 9, zmniejszającym ciśnienie, oddziela się gaz od składników ciekłych i stałych, przyczem w razie potrzeby między rozprężarkę 9 a rozdzielacz 10 można włączyć chłodnicę, nieprzedstawioną na rysunku. Aby z jednej strony rozdzielić gazy i pary, a z drugiej strony wysokowrzące części i tlenek żelaza, zmniejszenie ciśnienia w rozprężarce 9 skutecznia się możliwie przed ostygnięciem materiału, t. j. możliwie jeszcze w temperaturze, w której materiał opuszcza wymiennik ciepła 7. Rozdzielenie zachodzi wtedy w naczyniu 10 w podwyższonej temperaturze, przyczem stałe i wysokowrzące składniki odciąga się u dołu przewodem 11, podczas gdy składniki, wrzące poniżej 200° — 250°C, t. j. niskowrzące, i gaz opuszczają naczynie 10 przez wypust 47. Stałe i wysokowrzące składniki zostają oziębione w wymienniku ciepła albo w chłodnicy wodnej 12 do średniej temperatury, np. do 50° — 60°C. Te stałe i wysokowrzące składniki rozdziela się w wirówce 13 albo w innym urządzeniu, służącym do oddzielania składników stałych od ciekłych. Składniki ciekłe opuszczają wirówkę przez wypust 14.

Mieszaninę pary i gazu, oddzieloną w naczyniu 10, poddaje się dalszemu chłodzeniu w chłodnicy wodnej 48 i prowadzi do butli rozdzielczej 49, zaopatrzonej we wkładki 50, spust 51 do produktów ciekłych oraz wylot 52 do gazów. Produkty

niskowrzące, zawarte jeszcze w gazie, wydzielają się w butli 49 po oziębieniu w chłodnicy 48. Pozostający gaz zostaje ostаточно rozprężony w przewodzie 52 za pomocą zaworu redukcyjnego 52' i może być usunięty z układu albo też zastosowany do redukcji tlenków metali.

Produkty ciekłe, uchodzące z wirówki 13 w miejscu 14 oraz z butli rozdzielczej 49 w miejscu 51, dostają się osobno do urządzenia destylacyjnego, niewidocznego na rysunku i umieszczonego jak zwykłe.

Materiały stałe, t. j. tlenki metali z ewentualnie domieszanym katalizatorem, dostają się z dna wirówki w miejscu 15 do wpustu 17 urządzenia 18, w którym zostają zmieszane z olejem średnim albo z wodą, dodawaną przewodem 16. Ponownie zmieszana masa opuszcza mieszalnik w miejscu 19 i może dalej albo podlegać odwirowaniu wtórnemu, albo też można ją z większą korzyścią uwolnić od oleju albo wody w pracującej bez przerwy prasie 20 z wlotem 21 i wylotem 22.

Składniki stałe, oddzielone w prasie 20, można uwolnić od ewentualnie jeszcze przylegających do nich niewielkich resztek oleju i wody w urządzeniu 23 do suchej destylacji. To urządzenie destylacyjne jest zaopatrzone w zasilacz 24, zbudowany w taki sposób, iż nie zachodzą w nim straty gazów i par, a dalej w mieszałce i przenośniki 25 oraz w urządzenie ogrzewające 26. Przenośniki 27, 28 przesuwają wolny od oleju tlenek metalu do pieca redukcyjnego 30, który może być zbudowany, jako pracujący poziomo piec redukcyjny, albo, jak przedstawiono na rysunku, jako piec pionowy, w którym masę regeneruje się przy ewentualnem zastosowaniu również gazu, otrzymanego podczas uwo-dorniania. W przypadku użycia pieca, u-widocznionego na rysunku, tlenki metali dostają się do zasilacza 29 pieca redukcyjnego, a w piecu tym dzięki działaniu mie-

szadła 36 są prowadzone nadół przeciwprądowo względem wznoszących się gazów redukujących.

Piec redukcyjny 30 posiada postać pieca, otoczonego płaszczem szamotowym; piec ten jest ogrzewany pośrednio za pośrednictwem przestrzeni grzejnej, znajdującej się między piecem 30 a płaszczem szamotowym, zapomocą gazu, doprowadzonego przewodem 33. W płaszczu szamotowym przewidziana jest specjalna przestrzeń okrężna 32, służąca do podgrzewania zasysanego powietrza. W rurze pieca 30, odpornej na działanie ciepła, obraca się oziębiany wodą wał 34, zaopatrzony w ramiona mieszające. Tlenek metalu, przeznaczony do redukcji, doprowadza się zapomocą ślimaka 28 do zasilacza 29 pieca. Materiał, przeznaczony do redukcji, spada wtedy do właściwej przestrzeni redukcyjnej na wbudowane piętra 35, które przebywa kolejno zgóry nadół wskutek przyspieszającego jego spadanie działania urządzeń mieszających 36, osadzonych na wale.

W niniejszym przykładzie gazy redukujące są prowadzone od wlotu 37 przeciwprądowo względem materiału, przeznaczonego do redukcji. W szczególnych przypadkach potrzebne jest współprądowe prowadzenie gazów redukcyjnych, a mianowicie wtedy, gdy trzeba zredukować tlenek metalu, np. tlenek cynku, przeprowadzany w oddestylowujący się metal. Zregenerowane części stałe, opuszczające wypust 38 w dnie pieca redukcyjnego, dostają się wraz z zawartym w nich i również zregenerowanym katalizatorem zapomocą odpowiednich przenośników 39, 40, 41 znowu do urządzenia w miejscu 1 albo 42 tak, iż proces kołowy jest zamknięty.

Gazy, dopływające ze strefy redukcyjnej 30, można uwolnić zapomocą odpowiedniego urządzenia przemywającego 31 od wszelkich pyłowych części stałych. Takie urządzenie przemywające można za-

stąpić odpylaczem elektrycznym albo urządzeniem, w którym gazy zostają jednocześnie oziębione. Urządzenia odpylające można stosować również do osadzania wszelkich cząstek metalowych, porywanych z pieca redukcyjnego w postaci pyłu albo pary.

Na fig. 1 wyjaśniono tytułem przykładu, w jaki sposób można w procesie nieprzerwanym poddawać ponownemu uwodornianiu w tym samym procesie również środkowe albo końcowe frakcje uwodorniania, otrzymywane przy wyżej wymienionem oddzielaniu albo destylacji. W tym celu część zredukowanego metalu wprowadza się zapomocą zasilacza 42 do mieszalnika 45. Do tegoż mieszalnika przez rurę 44 doprowadza się również materiały, zawierające węgiel i przeznaczone do ponownej obróbki, wody zaś dodaje się przez rurę 43. Pompa 46 tłoczy mieszaninę z mieszalnika 45 do odpowiedniej strefy naczynia reakcyjnego 8.

Naczynie reakcyjne 8 może być leżące lub stojące oraz zaopatrzone w mieszadło 53, zapewniające dokładne przemieszanie ze sobą składników reakcji. Materiał, przeznaczony do uwodornienia, wchodzi do naczynia reakcyjnego w miejscu 54 i opuszcza je w miejscu 55. Specjalna pompa 56 umożliwia osobne doprowadzanie do odpowiednich miejsc naczynia reakcyjnego wody, ewentualnie uprzednio podgrzanej.

Kierowanie przebiegiem reakcyj, zachodzących obok siebie w strefie reakcyjnej 8, musi być dostosowane do każdorazowych warunków, zwłaszcza do konsystencji materiału wyjściowego, przeznaczonego do uwodornienia. Okazało się np., że węglowodory, zawierające siarkę, albo węglowodory wysokowrzące, jak smołę z węgla kamiennego, naftalen i podobne, dobrze jest najpierw przez pewien czas trzymać w temperaturze reakcyjnej, zmieszane z metalem bez znacznych ilości wody, tak iż początkowo uwodornianie nie następuje

zupełnie lub zaledwie w słabym stopniu. Ta krótkotrwała obróbka surowego materiału przed działaniem wody, na metal wytwarza szczególnie reaktywny stan wspomnianych związków, zwłaszcza zawierających tlen i trudno uwodorniających się, dzięki czemu następujące potem uwodornianie zostaje ułatwione. Korzyści takiej krótkotrwałej obróbki materiału, przeznaczonego do uwodornienia, wyjaśniono w następującym przykładzie.

10 części oleju smołowego z niemieckiego węgla brunatnego, wrzącego powyżej 300°C i zawierającego około 35% fenoli, podgrzewa się z 10 częściami żelaza gąb-

czastego, zawierającego molibden oraz węgiel, a następnie w miejscu wpustowym 54 doprowadza do pionowego naczynia reakcyjnego 8, zaopatrzonego w mieszađło, jak na fig. 1. Po odpowiednim podgrzaniu do naczynia reakcyjnego, np. pośrodku, dodaje się 3,5 części wodnego roztworu 3% chlorku wapnia i 0,5% chlorku uranylu. Smołę z węgla brunatnego poddaje się następnie w naczyniu reakcyjnym obróbce termicznej oraz następującemu potem uwodornianiu w temperaturze 465°C pod ciśnieniem 300 atm. Z dolnej części naczynia reakcyjnego odciąga się produkt uwodorniania o następującym składzie:

29,3%	objętościowych benzyny (wrzącej do 220°C)
55,1%	„ oleju średniego (wrzącego między 220° a 360°C)
15,6%	„ niedogonu (wrzącego powyżej 360°C).

Zawartość fenoli w trzech wymienionych produktach jest następująca:

benzyna — 4% fenoli	
olej średni — 5,6% fenoli	(% w stosunku do produktu)
niedogon — 6,2% fenoli	

razem 5,23% fenoli w stosunku do materiału wyjściowego.

A zatem zawartość fenoli z 35% w materiale wyjściowym spadła do 5,23% w trzech uwodornionych produktach. Okazało się, że zawartość składników aromatycznych wynosiła 28%.

Jeśli w warunkach wymienionego przykładu w temperaturze około 460°C uwodornia się frakcję smoły z węgla kamiennego, zawierającą 60% związków tlenowych, jak kumaron albo żywicę kumaronową, to otrzymuje się około 50% objętościowych benzyny, zawierającej około 55% benzenu. Pozostałość, wrzącą powyżej 180°C, można poddać temu procesowi ponownie. Przy wykonywaniu tego przykładu można do mieszalnika 4 przez rurę 3 dodawać niewielką ilość wody. Jednakże potrzebną ilość wody doprowadza się głównie do naczynia reakcyjnego 8 zapomocą pompy 56

przez niewidoczny na rysunku wymiennik ciepła względnie przegrzewacz.

Aby rozkładu, który można uważać za proces rozluźniania, nie posunąć zbyt daleko, to znaczy, aby nie doprowadzić do zbyt energicznego wytwarzania się gazu i węgla, należy dbać o zwiększony dopływ wodoru, odpowiadający przebiegowi rozszczepianiu materiałów wyjściowych. A więc działanie metalu powinno się rozpoczynać przy użyciu wyżej wymienionych materiałów najpierw w nieobecności znaczniejszych ilości wody, a tem samem w nieobecności wodoru in statu nascendi. Skoro nastąpi dostrzegalne rozszczepianie węglowodorów, a tem samem niebezpieczeństwo wytwarzania się gazu względnie węgla, należy cząstkom rozpadu dostarczyć potrzebne ilości wodoru in statu nascendi.

Warunkom tym można najlepiej uczynić zadość, prowadząc przez strefę reakcyjną w przeciwnym kierunku względem wody materiały wyjściowe razem z metalami albo innymi materiałami, rozszczepiającymi wodę.

Oleju, przeznaczonego do uwodornienia, albo innych materiałów, zawierających węgiel, dodaje się do górnej części naczynia reakcyjnego wraz z metalami, np. żelazem, i z dodatkiem ewentualnie potrzebnych przyspieszaczy (soli) i w razie potrzeby katalizatorów uwodorniania, jak to np. przedstawiono na fig. 2, według której mieszaninę tę wprowadza się do naczynia reakcyjnego 80 przez rurę 81. Naczynie reakcyjne 80 korzystnie jest zaopatrzyć w mieszałkę 82, a wprowadzony materiał wędruje przez naczynie reakcyjne z góry nadół. Wodę, korzystnie podgrzaną produktami, opuszczającymi naczynie reakcyjne, i ewentualnie dalej przegrzaną, można wprowadzać do dolnej części naczynia reakcyjnego 80 przewodem 84 oraz rurami rozdzielczymi 85, 86, 87. Powstające gazy wraz z parami powstałymi podczas tej reakcji węglowodorów lekkich można odciągać z naczynia 80 rurą 88.

Woda, wznosząca się w naczyniu reakcyjnym ku górze, reaguje z metalem, posuwającym się nadół, np. z żelazem, tak, iż w górnej części naczynia reakcyjnego zbiera się zasadniczo tylko mieszanina par i gazów. Częstki metalowe, dostające się do dolnej części naczynia reakcyjnego, ulegają tam całkowitemu utlenieniu, ponieważ dzięki procesowi przeciwnemu w dolnej części naczynia reakcyjnego największa część wody styka się z metalem już prawie zużytym. Przy takim sposobie postępowania trzeba dodawać zasadniczo tylko teoretycznie potrzebną ilość wody.

W zespole aparatów według fig. 2 ciepło, zawarte w produktach, uchodzących z rur 83 i 88, wyzyskuje się w znacznym stopniu do podgrzewania materiałów, prze-

znaczonych do uwodornienia. Urządzenie rozprężające, jak na fig. 1, można stosować tak samo, jak zwykle aparaty do oddzielania składników gazowych od ciekłych i stałych oraz do oddzielania materiałów stałych od ciekłych produktów uwodorniania. Również przy pracy przeciwnym według fig. 2 produkty reakcji z naczynia reakcyjnego oddziela się od siebie w odpowiednich urządzeniach, a tlenki metali wraz z ewentualnie zawartymi w nich katalizatorami, oddzielone od produktów uwodorniania, obrabia się w piecu redukcyjnym gazami albo węglem lub jednym i drugim.

Specjalną postać wykonania naczynia reakcyjnego, odpowiedniego do przeprowadzania sposobu według wynalazku i stanowiącego zasadniczą część zespołu reakcyjnego, przedstawia fig. 3.

Naczynie reakcyjne 8 jest utworzone, np. z odpornego na ciśnienie płaszcza zewnętrznego, do którego wsunięty jest właściwy cylinder reakcyjny 69, niewytrzymały na ciśnienie. Wewnątrz zbiornika reakcyjnego obraca się mieszałka 53, napędzana urządzeniem napędowym 57. Liczbą 58 oznaczono pokrywę naczynia, liczbą 59 — pierścień uszczelniający, liczbą 60 — nakrętkę dociskową, która utrzymuje w połączeniu uszczelkę i pokrywę. Zapomocą śrub 61 uszczelnienie naczynia zostaje odpowiednio dociągnięte. Pierścień 62 służy jako obsada tych śrub. Materiał, przeznaczony do uwodornienia, wchodzi przez otwory wpustowe 54 do naczynia i wędruje wdół, przyczem mieszałka zapewnia powolne przenoszenie materiału od wpustu 54 do wypustu 55. Mieszałka składa się z poszczególnych talerzy nieruchomych, umieszczonych ponad sobą. Każdy talerz składa się z dna 64, wyższego kołnierza zewnętrznego 63 oraz nieco niższego kołnierza wewnętrznego 65. W każdym talerzu osadzone są nieruchome trzpienie 66. Ponad każdym talerzem umieszczona jest

tarcza obrotowa z trzpieniami 68, przypadającymi między trzpieniami nieruchomymi 66. Wszystkie tarcze 67 są napędzane łącznie wałem 53. Dzięki opisanemu umieszczeniu talerzy materiał nie może spadać z górnej części naczynia do dolnej bezpośrednio wzdłuż wału, lecz jest zmuszony do kolejnego przejścia wszystkich poszczególnych talerzy, tak iż talerze te są wypełnione stale materiałem, przeznaczonym do uwodornienia. Prócz tego, dzięki rozbijającemu działaniu trzpieni, pomimo dużej szybkości mieszania, nie następuje wyrzucanie cząstek stałych. Opisane urządzenie obok dobrego przemieszania materiału, przeznaczonego do uwodornienia, umożliwia najlepsze wyzyskanie rozporządzalnej przestrzeni reakcyjnej, przyczem wszystkie cząstki materiału są zmuszone do przejścia razem przez wszystkie talerze naczynia reakcyjnego tak, iż wszystkie cząstki, biorące udział w reakcji, pozostają w naczyniu reakcyjnym przez czas jednakoowo długi.

Przy stosowaniu wyżej opisanej aparatury trzeba do naczynia reakcyjnego doprowadzać dodatkowe ilości ciepła. Również i w przypadkach, w których omawiana reakcja przebiega endotermicznie, np. przy działaniu pary wodnej na materiały, zawierające mniej lub więcej węgla, w celu wytwarzania wodoru in statu nascendi, zużywa się ciepło dodatkowe. Na fig. 3 przedstawione jest urządzenie grzejne, dające się regulować, zapewniające ogrzewanie silnie promieniujących ciepło końców naczynia reakcyjnego przy jednocześnie słabszym ogrzewaniu środka. Naczynie to można ogrzewać w znany sposób, np. zapomocą gazów grzejnych, ewentualnie z niewielką zawartością tlenu, albo zapomocą gazów obojętnych. Gazy grzejne można podgrzać np. do żądanej temperatury, a następnie przez rury 70, 71 wprowadzić do kanałów 72, 73. Z tych kanałów gazy przechodzą się wieloma rowkami 74, 75, wyko-

nanymi w zewnętrznym lub wewnętrznym naczyniu reakcyjnym. W ten sposób gazy grzejne oddają swe ciepło naczyniu reakcyjnemu. Następnie gazy grzejne można zbierać w kanałach 76, 77 i usuwać przez rury wylotowe 78, 79.

W razie potrzeby, bieg gazów grzejnych w górnej albo dolnej części naczynia reakcyjnego może być również odwrotny, gazy grzejne mogą też bez przerwy przepływać z jednego końca naczynia aż do drugiego. W tym przypadku gazy można prowadzić np. przez rurę 71 do kanału 73 i do rowków 75. W tym przypadku rowki 75 przechodzą bez przerwy w rowki 74, albo też łączy się ze sobą otwory 78 i 79. Gazy opuszczają wtedy naczynie przez kanał 72 i rurę 70. Zależnie od warunków ruchu przepływ gazów grzejnych urządza i reguluje się tak, żeby do każdej części naczynia reakcyjnego doprowadzana była żądana ilość ciepła.

Zamiast stojącego naczynia reakcyjnego, uwidocznionego na fig. 3, można również stosować poziomo leżące naczynie reakcyjne, przyczem zupełnie tak samo, jak w pionowych naczyniach reakcyjnych, stosuje się dobrze działające mieszadła, aby zapobiec niebezpieczeństwu osadzania się materiału na ścianach.

Przy uwodornianiu trudno uwodorniających się materiałów, zawierających węgiel, np. pozostałości po uwodornianiu albo wysokowrzących węglowodorów, jak również asfaltów albo smoł, zawierających fenole, i podobnych materiałów okazało się celowym takie regulowanie szybkości powstawania wodoru in statu nascendi zapomocą wyżej wymienionych środków, żeby wyprzedzało ono nieco rozszczepianie cząsteczek węglowodorowych, ponieważ w ten sposób można znacznie podwyższyć wydajność żądanych produktów ciekłych. Takie postępowanie powoduje ten skutek, że niewielka sama przez się ilość wodoru cząsteczkowego w odlocinach zostaje zwięk-

szona. Warunki te wyjaśniono w poniższym przykładzie.

10 części wagowych smoły z węgla brunatnego, otrzymanej w niskiej temperaturze z węgierskiego węgla brunatnego i zawierającej 5,5% siarki i 15% wagowych wody, w postaci emulsji, wprowadza się w reakcję z 10 częściami wagowymi żelaza gąbczastego, zawierającego chrom, nikiel i węgiel, oraz z 3,5 części wagowych wodnego roztworu 2,5% chlorku magnezu,

1,5% chlorku ceru i 0,1% chlorku uranylu w temperaturze 455°C i pod ciśnieniem 320 atm. Po osiągnięciu żądanych warunków ciśnienia i temperatury zwiększa się ilość smoły z 10 do 12 części, dzięki czemu udział żelaza zostaje odpowiednio zmniejszony. W stosunku do bezwodnego materiału smołowego otrzymuje się 96%-ową (objętościowo) wydajność ciekłego produktu uwodorniania o następującym składzie:

45%	objętościowych benzyny o	końcowym punkcie wrzenia 220°C,
38%	„	oleju średniego, wrzącego między 220° a 360°C
i 17%	„	niedogonu, końcowym punkcie wrzenia 220°C,

Zawartość siarki, która w materiale surowym wynosiła 5,5%, obniżyła się w produkcie uwodorniania do 0,08%.

Również naturalne emulsje ropowe można bardzo korzystnie obrabiać w podobny sposób, przyczem dzięki ilości wody, zawartej w takich emulsjach, zbytecznym się staje częściowo albo całkowicie dodatek wody.

Wodór, wytworzony w nadmiarze przy wyprzedzającym powstawaniu wodoru in statu nascendi i przekształcony w wodór cząsteczkowy, można stosować do redukcji tlenków metali. Korzystniej jednakże nadmiar wytworzonego wodoru cząsteczkowego, znajdującego się pod ciśnieniem reakcyjnym, stosować znowu w urządzeniu reakcyjnym po ewentualnym usunięciu zeń zawartych w nim węglowodorów gazowych. To powrotne wprowadzanie wodoru cząsteczkowego do strefy uwodorniania, uskuteczniane np. przy pomocy pomp obiegowych, daje jednocześnie tę korzyść, że niskowrzące produkty można oddzielać w zespole reakcyjnym od wyżej wrzących frakcji oraz od stałych pozostałości, ponieważ krążący gaz obniża prężność par uwodornionych produktów, przeznaczonych do odparowania. Oddzielanie składników, ulegających skropleniu, od produk-

tów gazowych można uskutecznić przez zwykłe chłodzenie.

Wspomniano już, że dalszym środkiem do regulowania reakcji rozpadu materiałów, zawierających węgiel, jest dodawanie określonych ilości siarki lub związków siarkowych. Podczas uwodorniania materiałów, zawierających siarkę, np. podczas uwodorniania pozostałości podestylacyjnej ropy teksaskiej albo podczas uwodorniania smoły z węgla brunatnego, należy oczywiście dążyć do uniknięcia wzrostu zawartości siarki poza pewną określoną wartość. W proponowanym sposobie pracy składnik siarkowy materiału wyjściowego, przeznaczonego do uwodorniania, łączy się zasadniczo z wprowadzonymi metalami na siarczki metali. Aby zapobiec powolnemu wzrostowi zawartości siarki w substancjach metalowych, dodawanych oraz stosowanych w obiegu kołowym, należy tlenki metali, zawierające siarkę, poddawać przed redukcją ściśle uregulowanemu traktowaniu w podwyższonej temperaturze tlenem lub gazami, zawierającymi tlen. Podczas takiej obróbki utleniającej niepożądane ilości siarki zostają usunięte, jako dwutlenek siarki. Taką obróbkę można np. uskutecznić w urządzeniu 23 według fig. 1 albo w osobnym aparacie o budowie piono-

węj albo poziomej, stosowanym zwykle do przeróbki pirytu. Jednocześnie z odsiarczaniem substancji metalicznych w takim znanym aparacie można skutecznie również usuwanie wody albo składników olejnych. Z powiedzianego wyżej wynika, że sposób według wynalazku niniejszego, związany ze stosowaniem znacznych ilości miałko rozdrobnionych metali, nie jest ograniczony do stosowania katalizatorów uwodorniania, niewrażliwych na działanie siarki, ponieważ siarka, zawarta w materiale, reaguje z wprowadzonymi metalami tak, iż wprowadzone katalizatory nie zostają naruszone lub ulegają działaniu siarki zaledwie w słabym stopniu, podczas gdy związaną siarkę po właściwym uwodornieniu można bez trudu usunąć z połączeń metalowych.

Bez względu na to, czy uwodornianie węglowodorów wodorem in statu nascendi oraz wytwarzanie wodoru działaniem wody na metale wykonywa się współprądowo, jak opisano powyżej, czy też przeciwpądowo, przy użyciu wszystkich materiałów, uwodorniających się powoli, korzystne jest doprowadzanie wody do różnych miejsc naczyń reakcyjnych. Również i metal można wprowadzać do naczyń reakcyjnych w różnych miejscach. Dzięki temu można wywierać wpływ na szybkość wytwarzania się wodoru in statu nascendi w różnych strefach naczyń reakcyjnych. Zwłaszcza materiały trudno uwodorniające się wymagają nadmiaru wodoru, a tem samem także stosowania nadmiaru wody i metalu. Jednakże powstawanie nadmiaru wodoru in statu nascendi w stosunkowo małej części strefy reakcyjnej może być powodem miejscowego przegrzania, ponieważ reakcja między metalem a wodą, a zwłaszcza reakcja między cynkiem a wodą albo między żelazem a wodą, przebiega egzotermicznie. Jeśli jednakże do metalu, zmieszanego, z materiałami, zawierającymi węgiel, dodawać wody małemi porcjami w

rozmaitych miejscach naczyń reakcyjnych, to osiąga się równomierne rozprowadzenie ciepła reakcyjnego po całej strefie reakcyjnej tak, iż wzrost temperatury, spowodowany reakcją egzotermiczną, utrzymuje się w normalnych granicach, które można dokładnie regulować.

Przy takim sposobie postępowania dobrze jest również dodawać wyżej wrzących frakcji węglowodorowych już uwodornionego albo inaczej obrobionego wstępnie materiału surowego w celu obróbki wtórnej w tych miejscach naczyń reakcyjnych, w których występują wyższe temperatury, ponieważ takie cięższe frakcje olejowe wymagają do ich rozłożenia wyższych temperatur.

Przy opisanem osobnem wprowadzaniu wody do strefy reakcyjnej w wielu miejscach można ewentualnie jeszcze brakujące ciepło doprowadzać zapomocą mocno podgrzanej wody. Zabieg ten ma wtedy pełne znaczenie, gdy się uwodornia materiały, zawierające węgiel o małej zdolności pochłaniania wodoru i gdy wskutek tego tylko niewielkie ilości metalu reagują z wodą, ponieważ przy tym sposobie postępowania temperaturę reakcyjną w każdej części naczyń można regulować prostemi środkami. W wielu z wymienionych postaci wykonania wprowadza się wodę, ogrzaną do temperatury krytycznej albo wyższej.

Jak wiadomo, krytyczna temperatura czystej wody wynosi 374°C , a krytyczne ciśnienie 218 atm.

Zastosowanie wody w tych specjalnych warunkach stanowi dalszy środek pomocniczy, wpływający na przebieg wymienionych trzech reakcyj. W stanie krytycznym woda jest szczególnie reaktywna, co wpływa na szybkość wytwarzania się wodoru in statu nascendi.

Fig. 4 przedstawia urządzenie, w którym materiał uwodorniany jest prowadzony przeciwpądowo względem wody, gazy

nieskroplone są odprowadzane zpowrotem do urządzenia reakcyjnego, woda zaś jest doprowadzana do naczynia reakcyjnego w kilku miejscach, ogrzana do temperatury krytycznej albo wyższej.

Podobnie, jak w schemacie postępowania według fig. 1, metal, stosowany do reakcji, wprowadza się do mieszalnika 93 przez zasilacz 91. Materiał, zawierający węgiel, przeznaczony do uwodornienia, doprowadza się przewodem 92 również do tego mieszalnika. Pompa obiegowa 94 z okrężnym przewodem rurowym 94' utrzymuje mieszaninę w obiegu, podczas gdy pompa wysokoprężna 95 tłoczy mieszaninę metalu i surowego materiału przez wymiennik ciepła 96 i przewód rurowy 98 do górnej części naczynia reakcyjnego 97. Naczynie reakcyjne jest zaopatrzone wewnątrz w mieszkadła 99 tak, iż mieszanina metalu i materiału, przeznaczonego do uwodorniania, przechodzi przez naczynie zgóry nadół. Wodę z ewentualnie potrzebnymi materiałami dodatkowymi wtłacza się zapomocą pompy 100 poprzez wymiennik ciepła 101 i podgrzewacz 102 do dolnej części pionowego naczynia reakcyjnego w miejscach 103, 103a, 103b i t. d., a zatem można do naczynia reakcyjnego wtłaczać wodę pod powiększonym ciśnieniem i o wysokiej temperaturze, np. około 400°C lub wyższej, ewentualnie podgrzewa się wodę w urządzeniu grzejnym 102 do temperatury 400° — 450°C lub wyższej pod ciśnieniem około 200 atm lub większym, oddzielnie od pozostałych materiałów, doprowadzanych do naczynia reakcyjnego.

Woda, wprowadzona do naczynia reakcyjnego, reaguje z metalem prowadzonym przeciwpądowo zgóry nadół, i w warunkach roboczych uwodorniania, przy ciśnieniach powyżej 200 atm i w temperaturach około 400°C lub wyższych daje z powstającym gazem oraz rozmaitymi produktami uwodorniania spienioną masę,

wznoszącą się do góry, która w miarę postępującej reakcji wody z metalem stopniowo rozpada się podczas wznoszenia się ku górze.

Produkty parowe (węglowodory lekkie) oraz gazy, powstałe podczas reakcji, opuszczają naczynie reakcyjne przewodem 104. Składniki ciężkie wraz z cząstkami stałymi odciąga się przewodem 105. Te ciekłe i stałe cząstki przepływają przez wymiennik 101, w którym oddają ciepło dopływającej wodzie i dostają się do rozprężarki 106, zbudowanej podobnie, jak rozprężarka 9 na fig. 1. Ciśnienie wspomnianych produktów reakcji zostaje w tej rozprężarce częściowo albo całkowicie zniesione, a rozprężone produkty zbierają się w rozdzielaczu 107, w którym reszta gazów oraz pary węglowodorów niskowrzących zostają oddzielone w odpowiedniej temperaturze, np. 180°C lub wyższej, od stałych i ciekłych pozostałości. Gazy i pary opuszczają rozdzielacz 107 przewodem 108 i przez wymiennik ciepła albo chłodnicę wodną 109 uchodzą do butli rozdzielczej 110. Węglowodory, wydzielone w postaci ciekłej, opuszczają butlę rozdzielczą 110 przewodem 111, a następnie przechodzą do niewidocznej na rysunku aparatury destylacyjnej, podczas gdy węglowodory gazowe są prowadzone przewodem 112 do pieca redukcyjnego 123 albo do innych miejsc zużycia.

Stałe i wysokowrzące składniki z rozdzielacza 107 odciąga się przewodem 114; można je przerabiać dalej, jak wyjaśniono bliżej na fig. 1, a mianowicie w wirówce 115, ugniatarce 116, prasie 117, urządzeniu do suchej destylacji 118, zaopatrzonym w mieszkadło 119 i urządzenie ogrzewające 120. Produkty ciekłe, wydzielone w rozdzielaczach 115 i 117, można odprowadzać do wspomnianego aparatu destylacyjnego albo bezpośrednio prowadzić zpowrotem do procesu uwodorniania.

Tlenki metali, uwolnione od przylega-

jących do nich węglowodorów, są przenoszone zapomocą przenośników 121 i 122 oraz przez zasilacz 113 do pieca redukcyjnego 123, w którym ulegają regeneracji, ewentualnie przy zastosowaniu gazów, otrzymywanych w procesie uwodorniania. Tlenki metali są przesuwane nadół w piecu redukcyjnym 123 zapomocą mieszadła 124 w przeciwnym kierunku do wznoszących się gazów redukujących. Zregenerowane materiały, opuszczające piec 123, doprowadza się znowu do mieszalników 93 i 128 zapomocą odpowiednich przenośników 125, 126, 127.

Składniki niskowrzące, odciągane z górnej części naczynia reakcyjnego przewodem 104, i gazy z ewentualnie obecną niewielką ilością wodoru oddają w wymienniku ciepła 96 swoje ciepło doprowadzanemu materiałowi, przeznaczonemu do uwodornienia, oziębiają się dalej w następnym wymienniku ciepła albo chłodnicy wodnej 129, a następnie są prowadzone przez zespół rozdzielaczy 130, 131, 132. Produkty ciekłe z tych rozdzielaczy odciąga się przewodami 133, 134, 135 i prowadzi albo do magazynu, albo do urządzenia do destylacji wtórnej.

Oprócz rozpadu piany opisany przeciwny sposób postępowania daje tę dalszą korzyść, że reakcja przebiega równomiernie, gdyż wytwarzanie się wodoru w dolnej części naczynia reakcyjnego, w której znajduje się zaledwie niewiele metalu i reakcja sama przez się przebiegałaby powoli, zostaje przyspieszone wskutek nadmiaru wody. Z drugiej strony reakcja w górnej części naczynia reakcyjnego, w której znajduje się dużo metalu i w której wskutek tego reakcja przebiegałaby bardzo burzliwie, jest tłumiona dzięki regulowanemu brakowi wody. Wpust 98 i wypust 104 umieszcza się tak, żeby usuwanie wytworzonych w naczyniu reakcyjnym niskowrzących węglowodorów w postaci pary wraz z ewentualnie wytworzonymi gazami

odbywało się możliwie bez porywania składników ciekłych. Aby polepszyć tłoczenie ku górze wody, wprowadzanej w miejscu 103, zaleca się prowadzenie wszystkich gazów, wytworzonych w tym procesie, lub ich części w obiegu kołowym z wprowadzaną wodą. Urządzenia do wykonywania obiegu gazu przedstawiono na fig. 4, np. przewód 136 i sprężarkę obiegową 137. Gaz, odciągnięty z rozdzielacza 132, spręża się zpowrotem w sprężarce 137 do ciśnienia roboczego i przewodem 103 tłoczy się go do naczynia reakcyjnego, po ewentualnem domieszanii wody, dopływającej z pompy 100 przewodem 138.

Miejsca wpustu i wypustu rozmaitych produktów w naczyniu reakcyjnym zostały w podanym schemacie przedstawione tylko, jako przykład, tak że doprowadzanie wody można również uskutecznić w jednym lub kilku miejscach na różnych poziomach naczynia reakcyjnego. Zależnie od przesunięcia wpustów do wody przy jednoczesnem regulowaniu dodawanych ilości wody, ma się możliwość wprowadzania przeznaczonego do uwodornienia materiału najpierw w górnej części naczynia reakcyjnego w reakcję z metalem i samym katalizatorem, podczas gdy właściwa reakcja między wodą a metalem następuje dopiero w miejscu niżej leżącym. W pewnych przypadkach zaleca się również stopniowe doprowadzanie żelaza albo innych materiałów, przeznaczonych do reakcji z wodą, przyczem najpierw do naczynia reakcyjnego wprowadza się część żelaza z przeznaczonemi do uwodornienia materiałami, zawierającymi węgiel, a mianowicie na fig. 4 w miejscu 98 i na fig. 1 w miejscu 54, a resztę metalu, potrzebną do całkowitego wytworzenia wodoru, dodaje się do naczynia reakcyjnego osobno. Takie wprowadzanie metalu może się odbywać np. z wodą albo razem z olejem albo razem z obydwoma temi składnikami, do czego na fig. 4 służą przewody zasilające 139 i 140, mieszal-

nik 128 i przenośnik 141, a na fig. 1 przenośnik 46, które tłoczą materiał do naczynia reakcyjnego.

Przy silnem pochłanianiu wodoru przez przeznaczony do uwodornienia materiał surowy podczas endotermicznego przebiegu powstawania wodoru, np. przy łącznem stosowaniu znacznych ilości węgla do wytwarzania wodoru, doprowadzanie potrzebnego ciepła nie byłoby możliwe jedynie przy zastosowaniu ilości wody, potrzebnych do reakcji. W takich przypadkach korzystnie jest doprowadzać silnie ogrzaną wodę w nadmiarze, przyczem wodę albo nadmiar pary wodnej utrzymuje się celowo w obiegu kołowym. Utrzymywanie takiego kołowego obiegu wody albo pary pozwala na doprowadzanie do naczynia reakcyjnego dowolnie dużych ilości ciepła przy minimalnych różnicach temperatur między wprowadzaną wodą a mieszaniną reagującą, znajdującą się w naczyniu reakcyjnem. Takie prowadzenie procesu można osiągnąć np. przy użyciu naczynia reakcyjnego, uwidocznionego na fig. 2.

Do naczynia reakcyjnego 80 doprowadza się przez rurę 84 z odpowiedniego urządzenia ogrzewającego oraz przez jedną albo kilka rur 85, 86, 87 wodę o temperaturze około 460°C pod ciśnieniem około 200 atm lub większem. Materiał, zawierający węgiel, przeznaczony do uwodornienia, np. niedogon z destylarni albo pozostałości z urządzenia rozszczepiającego, zmieszane z węglem, ewentualnie z dodatkiem odpowiednich miałko rozdrobnionych metali, po wymianie ciepła z produktami, odpływającymi z naczynia reakcyjnego, pompuje się rurą 83 do dolnej części naczynia reakcyjnego 80 pod żądanem ciśnieniem reakcyjnem. Woda względnie para wodna, stosowana w nadmiarze, wznosi się w naczyniu reakcyjnem ku górze wraz z uwodornianym materiałem oraz pozostałymi dodatkami, jak również węglem i ewentualnie obecnymi miałko rozdrobnionymi

metalami. Wodór in statu nascendi, wytworzony działaniem wody na węgiel albo na węgiel i metal, przyłącza się do produktów rozkładu materiałów uwodornianych, zawierających węgiel. Powstające gazy i pary razem z ciekłymi węglowodorami opuszczają górną część naczynia reakcyjnego przy zamkniętym przewodzie 81 rurą 88 i przez wymiennik ciepła przechodzą do urządzenia rozdzielającego, w którem, ewentualnie pod znacznie zmniejszonym ciśnieniem, może się odbywać rozdzielanie produktów reakcji w sposób, opisany w związku z fig. 1 i 4.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, w obecności katalizatorów zapomocą wodoru, wytwarzanego całkowicie lub częściowo w samym urządzeniu reakcyjnem przez działanie wody albo pary wodnej na miałko rozdrobnione metale w podwyższonej temperaturze pod dużem ciśnieniem, znamienny tem, że szybkość wytwarzania wodoru reguluje się przez doprowadzanie różnych ilości wody, szybkość zaś rozszczepiania materiałów, zawierających węgiel, oraz szybkość uwodorniania reguluje się przez stosowanie odpowiednich ilości katalizatorów rozszczepiania i katalizatorów uwodorniania, i reakcje rozszczepiania i uwodorniania rozpoczyna się nie jednocześnie i w różnych miejscach aparatury, odpowiednio do rodzaju przetwarzanego surowca.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że proces wytwarzania się wodoru przyspiesza się zapomocą dodatku związków metali mniej szlachetnych od metali, stosowanych do wytwarzania wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że reakcję rozszczepiania reguluje się, mieszając metale, przeznaczone do reakcji z wodą, z innymi metalami, np. niklem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tem, że zamiast metalu, wytwarzającego z wodą wodór, stosuje się całkowicie lub częściowo węgliki metali, wytwarzane w procesie redukcji przez zastosowanie niskich temperatur i przez ewentualne doprowadzanie alkaliów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że metale, przeznaczone do reakcji z wodą, albo mieszaniny metali wytwarza się z tlenków metalowych, otrzymywanych w tymże procesie, przez utlenienie wtórne w podwyższonej temperaturze, zmierzające do całkowitego lub częściowego uwolnienia od siarki, i następującą potem redukcję.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że jako katalizatory, przyspieszające przyłączanie się wodoru, stosuje się cynę, mangan, metale szóstej grupy lub grupy żelazowców układu okresowego albo ich mieszaniny lub związki, ewentualnie z dodatkiem wolnej siarki.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że jako katalizatory, przyspieszające jednocześnie wytwarzanie się wodoru i przyłączanie się wodoru, stosuje się chlorki albo siarczany manganu, chromu, molibdenu, kobaltu, cyny albo niklu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że szybkość rozszczepiania materiałów, zawierających węgiel, oraz przyłączania się wodoru reguluje się przez to, że materiały wyjściowe ogrzewa się najpierw z mialko rozdrobnionymi metalami, bez znacznego dodatku wody w warunkach ciśnienia i temperatury, stosowanych w procesie.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że wodę i przeznaczone do uwodornienia materiały, zawierające węgiel, prowadzi się w przeciwnym kierunku z metalami, przeznaczonymi do reagowania z wodą.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tem, że nadmiar wodoru albo gazów, zawierających wodór, doprowadza

się do urządzenia reakcyjnego zpowrotem w obiegu kołowym.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamieny tem, że wodę i ewentualnie materiały, przeznaczone do reakcji z wodą, wprowadza się do strefy reakcyjnej w kilku miejscach w celu miejscowego albo czasowego regulowania przebiegu reakcji.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamieny tem, że wysokowrzące frakcje węglowodorowe, otrzymywane podczas uwodorniania lub innej obróbki materiału surowego, zawierającego węgiel, doprowadza się do strefy reakcyjnej w miejscach o wyższej temperaturze, w razie potrzeby, wraz z wodą oraz materiałami, przeznaczonymi do reakcji z wodą.

13. Sposób według zastrz. 1 — 12, znamieny tem, że do strefy reakcyjnej doprowadza się wodę, ogrzaną do temperatury krytycznej lub wyższej.

14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że wodę doprowadza się do strefy reakcyjnej w różnych miejscach.

15. Sposób według zastrz. 1 — 14, znamieny tem, że zmieszane stałe i niestałe materiały reagujące prowadzi się przez strefę reakcyjną długą i wąską drogą, by nie mogły rozdzielić się na poszczególne składniki mieszaniny.

16. Sposób według zastrz. 1 — 15, znamieny tem, że proces prowadzi się w sposób ciągły tak, iż idące do reakcji materiały są doprowadzane bez przerwy za pomocą pomp do wysokoprężnego naczynia reakcyjnego, a nieodparowane produkty reakcji z wysokoprężnego naczynia reakcyjnego, ewentualnie zmieszane z parami albo gazowymi produktami reakcji, prowadzone są bez przerwy przy zmniejszeniu ciśnienia do rozdzielacza, z którego stałe produkty reakcji są prowadzone, ewentualnie poprzez suszarkę, do pieca redukcyjnego w celu redukcji tlenków, wytworzonych w naczyniu reakcyjnym, produkty redukcji zaś są doprowadzane z

pieca redukcyjnego znowu do wysoko-prężnego naczynia reakcyjnego albo do mieszalnika, włączonego przed naczyniem reakcyjnym.

17. Sposób według zastrz. 16, znamienne tem, że produkty stałe, pobrane z rozdzielacza albo suszarki, poddaje się przed redukcją utlenieniu w podwyższonej temperaturze w celu zmniejszenia zawartości siarki w produktach redukcji.

18. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 17, znamienne tem, że naczynie reakcyjne, odporne na duże ciśnienie, jest zaopatrzone w szereg talerzowych zbiorników oraz mieszađło, przesuwające materiał reagujący z jednego zbiornika do drugiego i niedopuszczające do rozdzielenia się mieszaniny reagującej na składniki.

19. Urządzenie według zastrz. 18, znamienne tem, że naczynie reakcyjne jest zaopatrzone w kilka otworów wpustowych, przez które wprowadza się wodę lub metal, ewentualnie wraz z już obrobionymi wstępnie materiałami, zawierającymi węgiel.

20. Urządzenie według zastrz. 18, 19, znamienne tem, że naczynie reakcyjne jest połączone z urządzeniem ogrzewającym, w którym wodę można ogrzać do temperatury krytycznej lub wyższej, oraz z urządzeniem ogrzewającym, służącym do podgrzewania materiału, zawierającego węgiel.

Friedrich Uhde.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy

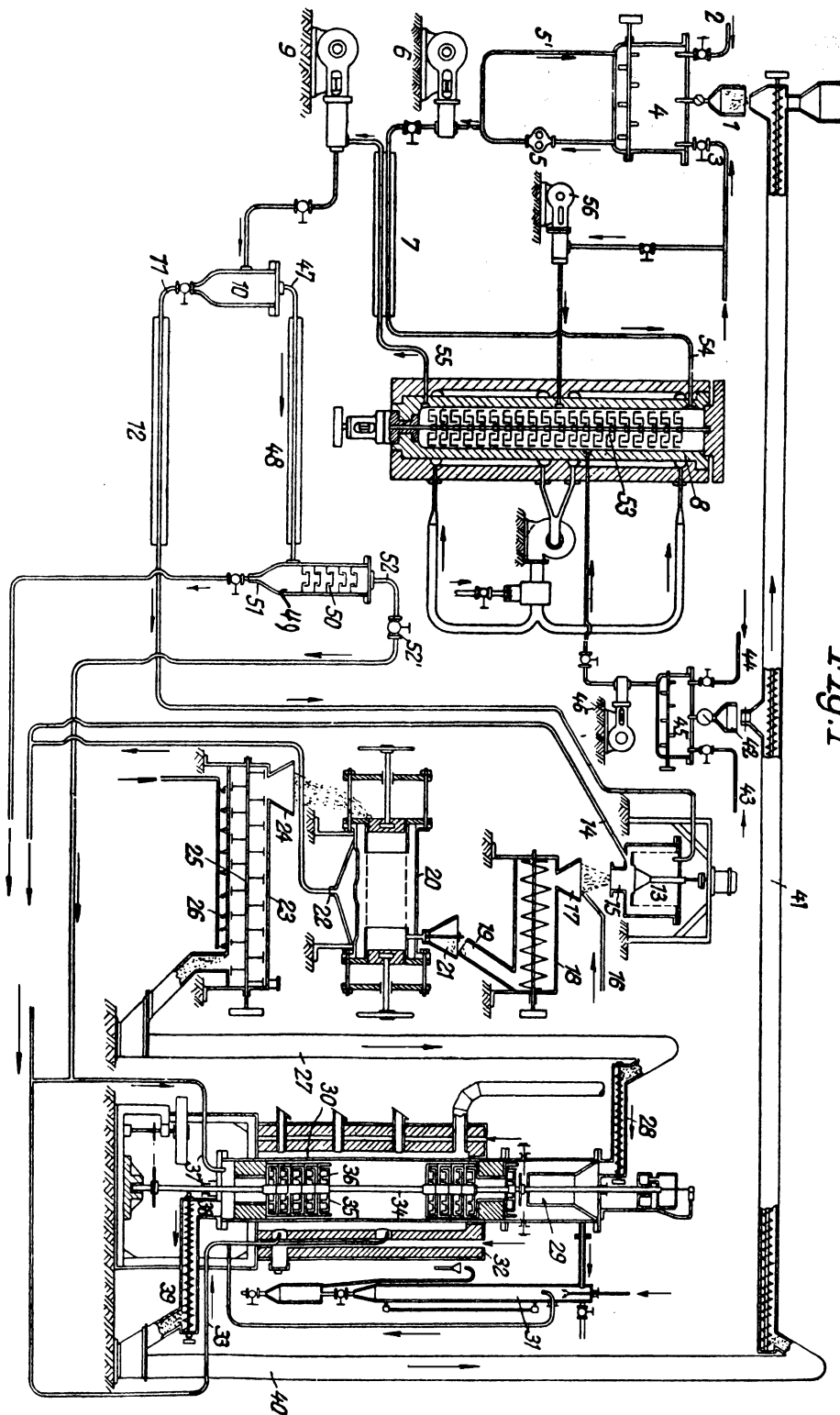


Fig. 1

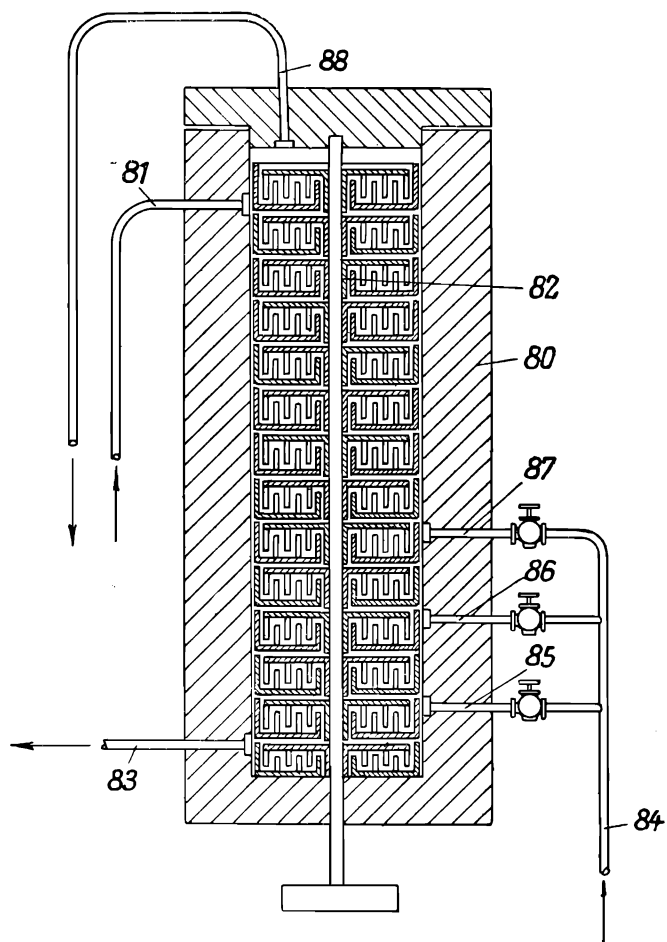


Fig. 3

