

20 stycznia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



C109 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6871.

Kl. 12 o 27.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób uszlachetniania węgla różnych gatunków, smoł, olejów mineralnych i t. p. materiałów.

Zgłoszono 30 lipca 1926 r.

Udzielono 31 stycznia 1927 r.

Pierwszeństwo: 14 sierpnia 1925 r. dla zastrz. 1, 2, 9; 14 czerwca 1926 r. dla zastrz. 3; 1 czerwca 1926 r. dla zastrz. 4; 11 czerwca 1926 r. dla zastrz. 5; 26 czerwca 1926 r. dla zastrz. 6, 7; 25 czerwca 1926 r. dla zastrz. 8 (Niemcy).

Wiadomo, że różne gatunki węgla, smoły, oleje mineralne, produkty destylacji olejów mineralnych oraz ich przetwory, jak również pozostałości z ciał asfaltowych oraz podobne trudno się uwodородniające materiały można przeprowadzić w cenne produkty płynne zapomocą wodoru lub gazów wydzielających wodór, stosując wysokie ciśnienie i katalizatory. Jednakże daleko posunięta przemiana jest utrudniona. Przy zwykłych dotychczasowych sposobach, gdzie wodór miesza się z materiałami, przeznaczonemi do uwodородnienia, zapomocą mieszań, łatwo następuje skoksowanie, powodujące zatkanie dróg dla gazu, a zatem przerwy w pracy i inne niedogodności.

Okazało się obecnie, że niedogodności

te można usunąć oraz zwiększyć wydajność mniej lub więcej lekkich produktów, działając na dobrze rozdrobniony materiał wyjściowy wodorem, materiałami, zawierającymi wodór albo go wydzielającymi, w wysokiej temperaturze, t. j. powyżej temperatury, rozpoczynającego się rozkładu i przy ciśnieniu powyżej 50 atm korzystnie 100 atm i więcej. Materiały przeznaczone do uwodородnienia, najlepiej w niewielkich porcjach, doprowadza się do przestrzeni reakcyjnej ogrzanej do wysokiej temperatury i tam najlepiej mechanicznie albo przy pomocy wprowadzanej pary wodnej przeprowadza się je w stan gazowy, w stan mgły albo się je rozpyla. Można również do gorącej wypełnionej wodorem przestrzeni reakcyjnej wprowadzać

smoły, oleje mineralne albo bardzo rozdrobniony węgiel wraz z gazami obojętnymi albo materiałami łatwo parującymi lub bez nich zapomocą odpowiedniego urządzenia np. dysz albo tym podobnych urządzeń. W niektórych wypadkach korzystne jest miejscowe przegrzanie strefy odparowania względnie rozpraszania, aby w ten sposób osiągnąć działanie całkowite. Można również materiały wyjściowe w cienkich warstwach poddać działaniu wodoru albo gazów, wydzielających wodór; warstwy te rozpościera się na ciałach o dużej powierzchni, korzystnie metalowych, niewrażliwych na wpływy chemiczne, a więc zachowujących stale gładką powierzchnię. Materiał np. przeznaczony do obróbki prowadzi się poprzez komorę reakcyjną w cienkiej warstwie po powierzchni śrubowej albo po falistej taśmie lub tym podobnych. Można również stosować wiązkę taśm falistych, prętów albo tym podobnych jeśli zależy na tem żeby nie tamować przepływu cieczy. Powierzchnia stosowanych ciał wielkopowierzchniowych powinna być z metalu działającego katalitycznie albo z materiałów, nie powodujących tworzenia się koksu ani metanu. Dla wzmożenia działania można również przedsięwziąć i inne zabiegi, jak poruszanie mechaniczne, np. przez obrót ciał wielkopowierzchniowych. Przy tych sposobach pracy z wielu względów korzystne jest do materiałów wyjściowych dodawać takich stałych materiałów w postaci namułu, które zwiększają powierzchnię czynną względem wodoru, jak np. magnezji, trocin, ziemi okrzemkowej i tym podobnych, przyczem materiały te stosuje się osobno albo jednocześnie ze stałymi katalizatorami.

Następnie dokładne rozdrobnienie i szybkie przeprowadzenie przeznaczonych do obróbki materiałów można osiągnąć, wprowadzając do obrabianych materiałów potrzebne gazy poprzez masę drobno porowatą. Masa porowata mo-

że być w jednej bryle albo składać się z oddzielnych kawałków szkła, kwarcu, glinki, metalu, węgla i t. d., oraz może być zimna albo ogrzana do temperatury reakcji albo powyżej, w ten sposób przerabiana ciecz energicznie się miesza, a gaz styka się z nią w stanie najdokładniejszego rozdrobnienia. Wielkość pęcherzyków gazowych oraz ilość doprowadzanego gazu można zmieniać w szerokich granicach, zależnie od wielkości por, grubości warstwy porowatej oraz różnicy ciśnień względnie, szybkości dopływu gazu. Przy przemianie np. olejów średnich zapomocą wodoru w benzynę można porowatność masy, a wraz z tem i szybkość przepływu gazu, tak uregulować, żeby pozostał wytwór pienisty, zapewniający najdokładniejsze zetknięcie się pęcherzyków cieczy z gazem. Zapomocą odpowiednich urządzeń np. powierzchni udarowych, sił, i tym podobnych można ograniczyć wysokość wzniosu obrabianych substancji. Można również tylko część podłoża, na którym spoczywa substancja, wykonać jako warstwę porowatą, skutkiem czego osiąga się regularny obieg, np. wewnątrz cieczy, względnie wytworu pienistego. W pewnych wypadkach tylko część gazu przepuszcza się przez warstwę porowatą.

Te i tym podobne urządzenie można stosować osobno lub razem w celu osiągnięcia jak najdokładniejszego rozdrobnienia i szybkiego przeprowadzenia materiałów w stan gazowy. Korzystne jest unikanie stosowania powierzchni udarowych, na których mógłby się osadzać nie przerobiony jeszcze materiał. Do materiału, przeznaczonego do uwodornienia albo do gazu reakcyjnego można dodawać materiałów sprzyjających reakcji.

Dalej okazało się korzystnem, żeby przy przemianie różnych rodzajów węgla, olejów mineralnych i t. d. na wartościowe związki organiczne w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem, dbać o to, aby ciśnie-

nie cząstkowe otrzymanych, szczególnie nisko wrzących produktów, pozostawało stale bardzo niskie w przestrzeni reakcyjnej, a więc konieczny jest duży nadmiar wodoru. Ciśnienie cząstkowe otrzymanych produktów nie powinno przenosić 10% ciśnienia całkowitego, powinno np. stanowić 1 do 5% tego ciśnienia, a więc przy całkowitem ciśnieniu 200 atm nie powinno przekraczać 5 do 20 atm. Pracuje się z gazami przepływającymi, korzystnie w obiegu kołowym, przyczem stale podtrzymuje się obrane ciśnienie. Chcąc otrzymać na niskim poziomie ciśnienie uszlachetnionych produktów, trzeba odpowiednio dobrać szybkość przepływu gazów, ilość stosowanego materiału wyjściowego oraz temperaturę. Przy pracy w obiegu kołowym można wodór względnie gaz, zawierający wodór po odpowiednim dopełnieniu zpowrotem stosować do rozdrabniania oraz uwodorniania małej ilości materiału wyjściowego. Mając do czynienia ze stałym materiałem wyjściowym np. węglem, wprowadza się ten ostatni do przestrzeni reakcyjnej w postaci namułu. Można go przytem wprowadzać w przeciwnym kierunku do gazów uwodorniających, które go opłukują. Pozostałości albo nieuszlachetnione cząstki materiału wyjściowego przyczepione do ścian zbiera się zapomocą specjalnego urządzenia, znowu je się rozdrabnia jak opisano powyżej i następnie usuwa się je, np. zapomocą wyszlamowania. Części niedostatecznie obrabione przy jednorazowej obróbce, można obrabiać w podobny sposób w dalszych piecach, włączonych do zładu, albo też przepompowuje się je w tym samym piecu w obiegu kołowym pod wysokim ciśnieniem, przyczem części dostatecznie przerobione zastępuje się nowym materiałem, zaś pozostałości względnie popiół usuwa się w odpowiedni sposób.

Osady składników wysoko wrzących lub stałych, np. wysoko wrzących parafin,

na ścianach i innych powierzchniach przestrzeni reakcyjnej trudno dają się usunąć i łatwo powodują przeszkody w pracy, wskutek uszkodzenia materiałów kontaktowych, zatkania dróg dla gazów oraz tworzenia się koksu. Jak wykryto, można tego uniknąć poddając obróbce jedynie materiał wrzący w stosunkowo wąskich granicach temperatury. Przy przeróbce stałych materiałów wyjściowych jak: węgiel, asfalty, żywice, pak i innych stałych pozostałości z olejów mineralnych, smół i t. d., należy je uprzednio znanymi sposobami np. zapomocą suchej destylacji, wytlewania, uwodorniania częściowo lub całkowicie przeprowadzić w produkty płynne. Te ostatnie, jak również oleje surowe oraz ciekłe bitumy frakcjonuje się na frakcje wrzące w wąskich granicach i każdą frakcję z osobna albo w odpowiedniej mieszance w odpowiednich warunkach poddaje się uwodornieniu pod ciśnieniem.

Można postępować również i w ten sposób, że się stosuje materiały, wrzące w szerokich granicach, szczególnie np. gdy do pewnych określonych frakcji dodaje się materiałów częściowo lub całkowicie wrzących nazewnątrz tych granic, poczem mieszanie, poddaje się przedwstępnemu rozszczepianiu albo uwodornieniu pod ciśnieniem tak, żeby je przeprowadzić w produkty wrzące w żądanych granicach. Potem przerabia się je w tym samym aparacie albo w innym osobnym. Korzystnie jest przerabiać wysoko wrzące frakcje w stanie bardzo rozdrobnionych cieczy, zaś niżej wrzące frakcje w postaci pary.

Szczególniej korzystnie jest frakcje o średnim punkcie wrzenia w rodzaju olejów średnich, wogóle o wrzeniu od 200° do 250°C, poddawać uwodornieniu pod ciśnieniem według niniejszego wynalazku w postaci pary. Tak więc sposobem niniejszym można bez przeszkody, wskutek osadzania się wyżej wrzących lub stałych składników, otrzymywać duże wydajności

niskowrzących węglowodorów w rodzaju benzyny.

Szczególniej nadają się tu oleje średnie, otrzymywane drogą przemiany z wyżej wrzących materiałów płynnych np. zapomocą rozszczepiania w obecności albo bez ciał kontaktowych albo zapomocą uwodrodnienia z zastosowaniem albo bez stosowania ciśnienia i substancyj kontaktowych oraz przez odpowiednie rozfrakcjonowanie.

Szkodliwe osady można również usunąć, przerabiając kolejno i naprzemian rozmaite materiały wyjściowe. Z chwilą, gdy ustaje tworzenie się pożądaných, szczególnie niskowrzących produktów z danego materiału wyjściowego, poddaje się obróbce inny materiał wyjściowy, o składzie różnym od poprzedniego. Można tu naprzemian obrabiać materiały ciekłe i stałe, korzystnie jest jednak przerabiać naprzemian różne ciecze, np. oleje smołowe i oleje skalne albo naprzemian oleje skalne innego pochodzenia lub ich frakcje. Przy pracy z masami kontaktowymi, stosuje się np. ciała porowate jak: najrozmaitsze rodzaje węgla porowatego, węgiel aktywny, węgiel wyprażony, dalej krzemiany, szczególnie hydrokrzemiany, aktywny kwas krzemowy i inne materiały porowate. Z pośród innych mas kontaktowych należy wymienić np. molibden, chrom, wolfram, uran, albo wogóle pierwiastki 4, 3 i 2 grupy układu periodycznego albo ich związki, ewentualnie z rozmaitemi dodatkami np. alkalkami albo pierwiastkami 7 i 8 grupy, np. z mieszaniną żelazo-miedziową, kobaltem albo ich związkami.

Wszystkie części urządzenia stykające się z gorącymi gazami reakcyjnymi powinny się składać, albo być wyłożone materiałem niewrażliwym na działanie siarki, i nie powodującym osadzania się węgla ani tworzenia się metanu.

Wodór zużyty w procesie można zastąpić parą wodną albo mieszaniną pary wod-

nej z wodorem. Oprócz szybkiego uwodrodnienia, praktycznie bez obawy skoksowania, osiąga się przytem tę szczególną korzyść, że nie powstaje tu prawie bezwartościowy metan, znacznie utrudniający pracę w obiegu kołowym.

Przykład I. Smołę z węgla brunatnego pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 450°C w postaci dokładnie rozdrobnionej prowadzi się ponad kontaktem wolframowym. Produkty wydzielone nazewnątrz pieca są nadto płynne, jasno zabarwione i zawierają 30 do 40% benzyny, wrzącej do 150°C.

Praca niniejszym sposobem trwa bardzo krótko i nie tworzy się wcale koks, podczas gdy przy pracy z materiałem płynnym, nierozpylonym na miejscach przegrzanych łatwo wydziela się węgiel, czego uniknąć nie można wskutek rozpylenia materiału, zwiększa się również przerób materiału, ponieważ z powodu większego rozproszenia osiąga się dokładniejsze zetknięcie z gazem redukującym oraz większą powierzchnię reakcyjną.

Przykład II. Mieszaninę 1 części środkowo-niemieckiego węgla brunatnego, zawierającego 40% wody, z 2 częściami ropy z Elwerath rozpyla się w piecu pod ciśnieniem i działa mieszaniną azotu i wodoru w temperaturze 450°C. Węgiel w krótkim czasie zostaje prawie całkowicie przetworzony w wartościowe płynne produkty. Piec może być przez długi czas bez przerwy utrzymywany w ruchu i daje o wiele większy przerób, niż przy pracy z materiałem nierozpylonym.

Przykład III. Ropę z Elwerath rozpyla się w strumieniu wodoru w temperaturze 450°C i pod ciśnieniem 200 atm prowadzi się ją przez przestrzeń reakcyjną. Pracuje się tu z nadmiarem wodoru. Produkty, których prąd gazów dalej nie unosi, zbiera się i na nowo poddaje przeróbce. Przy odfizdaniu par poza przestrzeń reakcyjną skrapla się nadto płynny produkt, w 60—

70% składający się z benzyny. Węgiel się nie wydziela.

Przykład IV. W pionowej wysokociśnieniowej komorze reakcyjnej, której gorące części zbudowane są z glinu albo nim wyłożone, przy ciśnieniu 200 atm i temperaturze 450°—475° wobec nadmiaru wodoru prowadzi się w tym samym kierunku albo w przeciw prądzie ponad śrubową blachą glinową olej Panuco, włączany do pieca.

Po ostygnięciu par, uchodzących z pieca otrzymuje się produkt składający się w 70—80% z benzyny. Wodór można przepompowywać w obiegu kołowym. Wyżej wrzące składniki można poddawać ponownej obróbce albo przerabiać inaczej, np. na smary. W piecu zupełnie nie wydziela się węgiel, a straty przez tworzenie się gazów są bardzo nieznaczne.

Do oleju można dodawać materiałów kontaktowych, np. kwasu molibdenowego.

Przykład V. W urządzeniu, którego gorące części są wyłożone stopem, otrzymanym w próżni i składającym się z 10% Cr, 2% Mo, 10% Co i około 70% Fe, na płytę wykonaną z proszku szklanego w sposób ciągły wprowadza się olej średni, podczas gdy od spodu poprzez tę płytę stale przepływa wodór. Zależnie od szybkości przepływu wodoru następuje mniej lub więcej silne skłócenie oleju albo też nawet tworzy się piana. Przy ogrzaniu materiałów reagujących do mniej więcej 550°C otrzymuje się prawie ilościową wydajność produktu, którego krzywa wrzenia leży o 30°C niżej, i zawierającego około 25% benzyny. Przez dodatek ciał kontaktowych można działanie znacznie wzmocnić. Po oddzieleniu benzyny można produkt poddać ponownej obróbce. Zapomocą odpowiednio wbudowanych urządzeń, jak powierzchni udarowych, sit i tym podobnych urządzeń, można ograniczyć wysokość wzniosu przerabianego materiału.

Przykład VI. Przez pionowy piec, którego gorące części są wyłożone glinem, przeprowadza się bardzo rozdrobnioną papkę węglową, składającą się z 1 części węgla brunatnego, zawierającego 5—10% wilgoci, i z 1 części ciężkiego oleju antracynowego z dodatkiem 1% banksytu, w temperaturze 450°C i pod ciśnieniem 200 atm, oraz strumień wodoru, ogrzanego do temperatury reakcji w takim nadmiarze, żeby na litr papki węglowej przypadało 12 do 15 m³ wodoru.

Przemianie na ciecz ulega około 80—85% węgla zawartego w papce, a po ochłodzeniu nazewnątrż pieca odprowadzonych produktów, otrzymuje się produkt ciekły, zawierający około 10% benzyny, oraz w 60% składający się z olejów średnich, przyczem w piecu nie wytwarza się ani koks ani metan. Stałe pozostałości w odpowiedni sposób usuwa się z pieca, a gaz stale się przepompowuje, zastępując jego część użytą świeżym gazem.

Przykład VII. Średnią frakcję ropy z Elwerath z niewielką ilością wyżej wrzących składników szybko się rozpyla w strumieniu wodoru w nadmiarze, przy temperaturze 480°C i ciśnieniu 200 atm i prowadzi się ponad węglem aktywnym. Po pewnym czasie ustaje działanie substancji kontaktowej; przyczem zawartość benzyny w otrzymywanym produkcie spada z 70—90% na 40—50%. Dalej tworzą się pozostałości, które trzeba wypłókiwać.

Przy zmianie obrabianego produktu, np. przy zastosowaniu na zmianę wrzącego powyżej 200°C produktu uwodородnienia tego samego materiału wyjściowego albo smoły z węgla brunatnego w tym samym piecu wydajność benzyny wzrasta do wysokości pierwotnej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania węgla różnych rodzajów, smół, olejów mineralnych i t. d.

w wyższej temperaturze na cenne związki organiczne, znamienny tem, że materiały te w stanie dokładnego rozdrobnienia obrabia się pod ciśnieniem co najmniej 50 atm, a właściwiej 100 atm lub więcej, wodorem albo gazami, wydzielającymi wodór, najkorzystniej w obecności katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiały wyjściowe zamienia się w parę, mgłę albo się je rozpyla zapomocą gazu uwodородniającego.

3. Sposób przetwarzania węgla różnych rodzajów, smół, olejów mineralnych i t. p. na cenne związki organiczne w wyższej temperaturze i najwłaściwiej pod ciśnieniem, znamienny tem, że się pracuje strumieniem gazów, najodpowiedniej w obiegu kołowym, z wielkim nadmiarem wodoru bacząc, aby w przestrzeni reakcyjnej ciśnienie cząstkowe powstającego uszlachetnionego produktu pozostało stale bardzo niskie.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że materiał wyjściowy poddaje się obróbce w cienkich warstwach wytwarzanych ewentualnie na ciałach o wielkiej powierzchni, najodpowiedniej na powierzchniach metalowych.

5. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że wodór albo gazy, wydzielające wodór wprowadza całkowicie lub

częściowo poprzez masę porowatą do materiału obrabianego.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamienny tem, że wytwarza się w sposób dowolny frakcje wrzące w granicach stosunkowo wąskich, najlepiej o średnim punkcie wrzenia w rodzaju olejów średnich, i frakcje te poddaje się obróbce według zastrz. 1 do 5.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tem, że się stosuje najprzód materiały o rozległych granicach wrzenia i, materiały te przeprowadza z dodatkiem odpowiednich materiałów kontaktowych, zapomocą wodoru albo gazów wydzielających wodór, pod ciśnieniem w produkty wrzące w granicach wąskich.

8. Sposób według zastrz. 1 do 7, znamienny tem, że zaraz po ustaniu wytwarzania się produktu pożądanego, zmienia się materiał wyjściowy.

9. Sposób według zastrz. 1 do 8, znamienny tem, że wodór zużyty w procesie zastępuje się mieszaniną pary wodnej z wodorem albo samą parą wodną.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

SPROSTOWANIE

opisu patentowego Nr 6871.

Na stronie 1-ej, szpalta 2, wiersze 4 i 5 od dołu po słowie „pomocy”, zamiast „wprowadzanej pary wodnej”, winno być „wprowadzanego wodoru”.

