

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C10g 1/06

№ 740.

Kl. 12 o₁.

Friedrich Bergius,
Berlin (Niemcy).

Sposób wytwarzania węglowodorów i ich pochodnych.

Zgłoszono: 29 marca 1921 r.

Udzielono: 3 października 1924 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1915 r. dla zastrz. 1 i 2; 17 lipca 1915 r. dla
zastrz. 3 (Niemcy).

Przy otrzymywaniu węglowodorów i ich pochodnych przez ogrzewanie węgla kamiennego, węgla brunatnego, torfu, drzewa i podobnych materiałów, jak również oleju ziemnego i jego produktów destylacji i pozostałości, bitumu i t. p. z wodorem rozmaite ciała działają na siebie w naczyniu reakcyjnym (gazy, ciecze i ciała stałe, np. wodór, olej i proszek węglowy) pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze.

Temperatura reakcji może być wytwarzana, np., przez ogrzewanie naczynia reakcyjnego od zewnątrz, po wprowadzeniu do tegoż znacznie zimniejszych uczestników reakcji.

Przy wymaganych wysokich temperaturach (około 400°) nie można jednak osiągnąć w ten sposób szybkiego przeprowadzenia

procesu, ponieważ albo potrzebny jest za wielki czas do ogrzania wprowadzonych ciał, albo w jednostce czasu mogą być wprowadzone do naczynia reakcyjnego tylko bardzo małe ilości nowych ciał.

Przy ogrzewaniu naczynia reakcyjnego trudno jest także regulować temperaturę procesu, a chwilowego przegrzania ciała reakcyjnego można uniknąć tylko przez zastosowanie kąpeli stopionego metalu pomiędzy cieczą grzejącą a zbiornik reakcyjny. Wtedy jednak tylko z trudem można osiągnąć potrzebną w pewnych wypadkach zmianę temperatury reakcji.

Zamiast ogrzewać ciała reakcyjne w samym naczyniu reakcyjnym, skuteczniej jest ogrzać je już przed wprowadzeniem do tego naczynia, a mianowicie tak, żeby przez to

otrzymana była w naczyniu żądana temperatura reakcji.

Przytem wobec niebezpieczeństwa, że poszczególne ciała reakcyjne (np. oleje) rozkładałyby się lub zachodziłyby w nich niekorzystne zmiany wskutek zbyt silnego ogrzania, można te ostatnie ogrzać słabo lub wogóle nie ogrzewać, natomiast inne ciała (np. gazy), które można byłoby bez obawy zmian ogrzewać, ogrzewa się tak silnie, że przy mieszaniu rozmaitych ciał w naczyniu reakcyjnym zostaje osiągnięta należąca temperatura. Wtedy jednak nie można zapobiec temu, żeby chwilowo w naczyniu reakcyjnym nie powstała za mała lub za wysoka temperatura, co przeszkadzałoby odbywającej się reakcji.

W celu uniknięcia tych zaburzeń, powinno się przy nowym sposobie ogrzewać każde z ciał reakcyjnych przed wprowadzeniem do naczynia reakcyjnego możliwie aż do żądanej temperatury lub do temperatur, różniących się niewiele od tej temperatury, a mianowicie przez przenośnik ciepła (gaz grzejny, ciecz grzejną lub t. p.), którego temperatura nie jest znacznie wyższa (tylko około 50° C) niż temperatura reakcji. Wskutek małej różnicy temperatur nie może powstać niebezpieczne przegrzanie ciała reakcyjnego, np., wtedy gdy dopływ oleju zostaje zatamowany.

Różnica pomiędzy temperaturą przenośnika ciepła a temperaturą ciała reakcyjnego może być większa, lub mniejsza, zależnie od tego, jak jest oddalona od punktu, w którym odbywa się niebezpieczna lub niepożądana zmiana ciała reakcyjnego (rozkład, niedopuszczalny wzrost ciśnienia).

Rodzaj poprzedniego traktowania i ogrzewania ciała reakcyjnego wymaga wprawdzie, z powodu nikłej różnicy pomiędzy najwyższymi temperaturami użytego do ogrzewania przenośnika ciepła i ciała reakcyjnego, wielkiej powierzchni przenoszenia ciepła, jednak osiąga się wzajemian bardzo szybko i pewnie odbywający się proces, jak

również proste i czułe regulowanie temperatur.

Dalej, w celu wytworzenia w naczyniu reakcyjnym żądanej temperatury, posiada ten rodzaj w przeciwieństwie do znanych sposobów tę techniczną zaletę, że ściany naczynia reakcyjnego nie mogą się w niebezpieczny sposób przegrzać. Jest to szczególnie ważnem przy wysokich ciśnieniach, pod którymi trzeba pracować, ponieważ przy wysokiej temperaturze silnie maleje wytrzymałość przeważnej ilości materiałów.

Stałe ciała reakcyjne przy nowym sposobie rozdrabnia się przede wszystkim możliwie dokładnie, miesza się z płynnymi ciałami reakcyjnymi i wspólnie z nimi ogrzewa się do żądanej temperatury przed wprowadzeniem do naczynia reakcyjnego.

Jako stałe ciała reakcyjne mogą być stosowane rozmaite ciała, zależnie od zamierzonego celu. Tak np. mieszanina stałych i płynnych ciał tworzy pożądaną zawiesinę węgla w płynnym połączeniu, uzyskanem przez samo uwodородnienie węgla, zdolnem do dalszego uwodородniania się, poniżej temperatury reakcji.

Przy wykonaniu tego sposobu ciecz, w której zawieszone są stałe cząsteczki węgla, reguluje każdorazowy miejscowy nadmiar temperatury. Wpływa to na proces reakcji pomyślniej, niż równoczesna obecność materiału, który znajduje się w rozmaitych okresach uwodородnienia, sprzyjając uregulowanemu przebiegowi procesu uwodородnienia. Niema jednak przypadku, gdzieby poddany uwodородnieniu węgiel nie był poddany procesowi w formie zawiesiny bez użycia cieczy, która ze swej strony przygotowałaby uzyskiwane z węgla przez uwodородnianie materje tak, żeby one mogły brać udział w procesie uwodородnienia i ulegać dalszemu przekształceniu podczas procesu.

Pomyślny wpływ zastosowania płynnego, uwodородniającego węgla produktu do zawieszania węgla, zamienianego w ciecz

przez uwodородnienie, widoczny jest z poniższych prób porównawczych:

Próba 1: W 5 litrowej bombie ogrzewano do 400° 500 g węgla, długo płomienno, z 1 kg oleju gazowego przez pięć godzin pod początkowym ciśnieniem wodoru 60 atm. Po oziębieniu przepuszczono otrzymany produkt, składający się z koksowatej i płynnej części, przez odpowiedni filtr. Pozostałość w filtrze wyekstrahowano eterem. 220 g, to znaczy 44% użytego węgla, przeszło w płynną lub rozpuszczalną postać.

Próba 2: W 5 litrowej bombie ogrzewano do 400° 500 g tego samego węgla, co przy próbie 1, z 1 kg frakcji poprzedniego uwodородnienia węgla i oleju diegieciowego (granica wrzenia 203—223°) przez 5 godzin pod początkowym ciśnieniem wodoru 60 atm. Po oziębieniu przepuszczono otrzymany produkt, składający się z jednolitej, ciężkiej cieczy, przez odpowiedni filtr. Pozostałość w filtrze wyciągnięto eterem. 355 g, to znaczy 71% użytego węgla, przeszło w płynną lub rozpuszczalną postać.

Jeżeli wyjściowymi materiałami są ciężkie oleje mineralne, bogate smołotwórcze węglowodory, np., meksykańskie, kalifornijskie i rumuńskie oleje ziemne, podobne do oleju ziemnego substancje, jak asfalt, i podobne do oleju ziemnego destylaty i ekstrakty kaustobiolitów, jak również zawiesiny, jakie używane są do procesu roztopiania kaustobiolitów, to stałe materje, jak diatomit, proszek węglowy, proszek koksowy, popiół węglowy, przeszkadzają wydzieleniu niektórych części materji wyjściowej, w postaci ciągłego asfaltu lub koksowatego tworzywa, t. zn. w postaci, która nie dozwala na odprowadzanie ze zbiornika reakcyjnego w regularnie i stale odbywającym się procesie.

Te domieszki utrzymuje się zapomocą odpowiednich urządzeń mieszających w ustawicznym ruchu, podczas traktowania pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze w naczyniu reakcyjnym, a następnie wydziela się asfalt lub koksowe ma-

terje w postaci, w której mogą być one odprowadzone z całą ilością lub z pewną częścią oleju bez trudności w czasie nieustannego ruchu.

Podczas gdy bez domieszki tych drobno zmieszanych stałych ciał w naczyniu reakcyjnym na dnie osadzi się ciągła masa asfaltowa, lub tworzą się nawet koksowate krusty, obserwujemy po dodaniu tych domieszek tworzenie się tych wydzielin w oleju jako zawiesiny, które można łatwo z zawartością naczynia odprowadzić i nie trudno od oleju oddzielić.

Równocześnie z tem może być przeprowadzone odsiarkowanie, przyczem do tych środków absorbujących dodaje się (np., diatomitu) związki wiążące siarkę; można np. środek ten przed wprowadzeniem do naczynia nasycić roztworem alkalicznym. W ten sposób przeszkadza się równocześnie z odsiarkowaniem wydzielaniu się asfaltu w ciągłej formie lub tworzeniu się kłaczkowatego materiału.

Mieszanka ze stałych i płynnych ciał reakcyjnych posiada postać pasty, która zostaje wtłoczona w naczynie reakcyjne najkorzystniej zapomocą tłoka cieczy, który włączony jest pomiędzy pastą a mechanicznym organem tłocznym, np. tłokiem. Równocześnie, wskutek regulowania prędkości wypływu wyczerpanej części, należy dbać o to, ażeby ta część masy reakcyjnej odpływała bez przerwy. Regulowanie prędkości wypływu wyczerpanej części masy reakcyjnej natrafia bowiem na trudności, ponieważ temperatura pozostałości jest za wysoka, a ta pozostałość jest za rzadkopłynna, ażeby przy wysokim ciśnieniu, które oznacza prędkość, używane urządzenia zamykające mogły z całą pewnością regulować odpływ. Pewne regulowanie prędkości wypływu możliwym jest wtedy, gdy przez oziębienie podwyższy się wewnętrzne tarcie wyczerpanej części, przed przystąpieniem do regulowania prędkości wypływu; dopiero potem przechodzi wyczerpana część w ciągły

stan, w którym można łatwo i dowolnie zmieniać prędkość wypływu.

Dla wyjaśnienia tego przebiegu, o ile tenże powoduje wprowadzanie mieszaniny reakcyjnej z płynnych i stałych ciał reakcyjnych do zbiornika ciśnieniowego i odprowadzenie wyczerpanej części, przy regulowaniu jej prędkości wypływu przez oziębianie, służy schematyczny rysunek.

W naczyniu reakcyjnym 1 urządzony jest przyrząd mieszający, który składa się z wału 2, z pewnej ilości skrzydeł mieszających 3 i z tarcz 4. Te ostatnie pozostawiają pomiędzy sobą a ścianą naczynia reakcyjnego pierścieniowe szpary 5, przez które utworzone przez tarcze 4 komory *a* do *f* naczynia reakcyjnego mogą się ze sobą komunikować. Dławnica 6 służy do przeprowadzenia wału mieszadła 2 przez ścianę naczynia reakcyjnego. Przez przewód 7 doprowadzany jest, poprzednio ogrzany w komorze metalowej 8, materiał surowy do komory *a*, napełnionego dookoła $\frac{3}{4}$ naczynia reakcyjnego. Materiał przebiega poszczególnie komory jedną po drugiej, przyczem destylujące produkty reakcji przechodzą przez najwyższą część szczelin pierścieniowych 5 każdorazowo do następnej komory, a wreszcie przez przewód 9 zostają doprowadzane do nie przedstawionego skraplacza, w którym zostają skroplone uciekające gazy i pary. Płynące przez dolną część pierścieniowej szczeliny 5, przy coraz dalej postępującej reakcji, z komory do komory części materiału reakcyjnego, obrobione dożądanego stopnia, płyną z ostatniej komory *f*, przez przewód rurowy 10 do chłodnicy 11, gdzie ich ciągliwość przez zniesienie ich temperatury zostaje tak dalece podwyższona, że prędkość odpływu może być wygodnie regulowana z pomocą zaworu przydławiającego 12.

Stały materiał reakcyjny, np. sproszkowany węgiel, zmieszany z diatomitem, który w celu odsiarkowania napojony jest roztworem alkalicznym, spada z rymny 13 do lejka

14, którego dolny otwór może być regulowany według potrzeby zasuwą 15. Lej 14 łączy się z rurą 16 ze ślimacznicą transportową 17, do której równocześnie zostaje doprowadzany rurą 18 ogrzany poprzednio, płynny materiał reakcyjny. Zmieszany tu materiał reakcyjny przechodzi w formie pasty przez rurę 19 przy otwartym zaworze 20 do naczynia tłoczącego 21, który przewodem rurowym 22 połączony jest z węzownicą komory grzejnej 8. Zawór 23 zamyka węzownicę, a tem samem komorę reakcyjną 3 od naczynia 21. Po otworzeniu zaworu 23 zostaje wtłoczony zapomocą pompy 24 przez przewód rurowy 25 rzadki olej ze zbiornika 26 przy otwartych zaworach 27 i 28, a zamkniętym zaworze 20 ku naczyniu 21, aż pasta zostaje wyparta z naczynia 21 aż do miejsca 29. Następnie zostaje zamknięty zawór 23, rzadki olej spuszczoney znowu z naczynia 21, a wprowadzona zostaje nowa pasta. W celu przeprowadzenia procesu bez przerwy, urządza się przedewszystkiem kilka, przynajmniej dwa naczynia wtłaczające 21.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uzyskiwania węglowodorów i ich pochodnych przez ogrzanie węgla, węglowodorów i t. p. z wodorem pod wysokim ciśnieniem i przy wysokiej temperaturze, tem znamienny, że zarówno gaz uwodorniający, jako też i uwodorniane materiały przed wejściem do naczynia reakcyjnego zostają ogrzane do temperatury potrzebnej dla reakcji lub do temperatur mało różniących się od tej temperatury, przez ciało grzejne (gaz grzejny, ciecz grzejna lub t. p.), którego najwyższa temperatura nie jest znacznie większa niż temperatura, panująca w naczyniu reakcyjnym.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, tem znamienny, że stałe ciała reakcyjne miele się drobno, miesza się z płynnymi ciałami reakcyjnymi i ogrzewa się, nim jeszcze zostaną wprowadzone do naczynia reakcyjnego.

3. Sposób według zastrzeżenia 2, tem znamienny, że poddana uwodorodnieniu masa składa się z zawiesiny węgla i t. d. w uzyskanem przez uwodorodnienie węgla, płynnem połączeniu, dajacem się jeszcze uwodorodnić przy temperaturze reakcyjnej.

4. Sposób według zastrzeżenia 2, tem znamienny, że do materiału wyjściowego dodaje się takich delikatnie rozdrobionych ciał, jak np. diatomit, proszek koksowy, popiół koksowy, które przeszkadzają wydzielaniu się pewnych części w postaci ciągłego asfaltu lub koksowatej krusty, a wydzielają ją w postaci, która pozwala na odprowadze-

nie jej z całą ilością lub z pewną częścią oleju w nieprzerwanym ruchu.

5. Sposób według zastrzeżenia 2, tem znamienny, że jako przenośnik ciśnienia, pomiędzy mechanicznym organem tłocznym, np. tłokiem, który transportuje mieszaninę reakcyjną w postaci pasty do zbiornika tłocznego, a pastą włączony jest tłok płynny.

6. Sposób według zastrzeżenia 2, tem znamienny, że odpływająca wyzyskana część mieszaniny reakcyjnej oziębia się, aby uczynić ją ciągliwą, przez co osiąga się możliwość regulowania prędkości wpływu.

Friedrich Bergius.

Zastępca: M. K r y z a n,
rzecznik patentowy.

