

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

OPIS PATENTOWY

Kl. 46a, 47/00

Nr 32238

F 02 61 47/00
Kl. 46a, 7

Franz Plankl, Wiedeń, Gottlieb Wrba, Wiedeń i Ernst Uzel, Wiedeń

Sposób wytwarzania paliwa ciekłego o dużej wartości przeciwstukowej do napędu silników spalinowych przez rozkład cieplny drzewa, torfu i innych materiałów roślinnych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu

Zgłoszono 5 marca 1938

Udzielono 29 września 1943

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania paliwa ciekłego o dużej wartości przeciwstukowej do napędu silników spalinowych przez rozkład cieplny drzewa, torfu i innych materiałów roślinnych bez dostępu powietrza w obecności zasad lub soli reagujących zasadowo oraz urządzenia do wykonywania tego sposobu i polega na tym, że reakcja rozkładu przebiega w regulowanej temperaturze, dostosowanej do właściwości traktowanego materiału i określanej za pomocą doświadczeń wstępnych, i pod ciśnieniem do 20 atm w obecności par destylatu o punkcie wrzenia do 120°C, rozpuszczalnego w wodzie, oraz na następującym po reakcji rozkłado-

wej znanym już rozszczepianiu produktów suchej destylacji o większym ciężarze cząsteczkowym na składniki o mniejszej cząsteczce o charakterze paliwa. Przy tym dąży się zwłaszcza do możliwie całkowitego wyzyskania materiału węglowego, znajdującego się w produkcie wyjściowym.

Podczas gdy dawniej zwęglanie drzewa, torfu i materiałów podobnych prowadzono tylko w celu otrzymywania paliwa o dużej wartości opałowej w postaci brył, to obecnie w ciągu ostatniego dziesięciolecia znaczenie otrzymywanych przy rozkładzie cieplnym destylatów wzrosło o tyle, iż zwęglanie drzewa przeprowadza się

prawie wyłącznie w celu otrzymania tych destylatów.

Znane sposoby suchej destylacji drzewa, torfu i materiałów podobnych prowadzą tylko do otrzymywania mieszaniny produktów rozkładu, jak metanolu, octanu metylu, acetonu, kwasu octowego i smoły, które częściowo znajdują się obok siebie i które dopiero rozdziela się na poszczególne frakcje za pomocą osobnej przeróbki. Przyczyną tego jest zwłaszcza nieuregulowanie temperatury rozkładu cieplnego. Ponieważ jednak we wszystkich tych zakładach metanol względnie aceton stanowi żądany produkt ostateczny i właśnie te produkty w wysokim stopniu są niewrażliwe na temperaturę, a wytwarzania paliwa do napędu silników nie brano pod uwagę, więc ściśle regulowanie temperatury w większości przypadków okazywało się niepotrzebne.

Wprawdzie znane są już sposoby frakcjonowanego rozkładu materiału wyjściowego w jednym zabiegu roboczym i co za tym idzie rozdział produktów destylacji na większą liczbę składników, jednak wszystkie te metody służą tylko do otrzymywania metanolu lub kwasu octowego względnie acetonu. Proponowano przy tym również dodawanie do rozkładanego materiału wapna lub innego zasadowego związku nieorganicznego, aby przez rozkład cieplny wytworzonego pośrednio octanu powiększyć wydajność acetonu kosztem kwasu octowego. Również ten sposób służy tylko do otrzymywania acetonu i metanolu, lecz nie do wytwarzania paliwa.

Następnie jest już rzeczą znaną gotowanie drzewa i innych materiałów roślinnych z silnymi zasadami pod ciśnieniem i wytwarzanie przez suchą destylację otrzymywanych ługów, ewentualnie po dodaniu dalszej ilości związków zasadowych, mieszaniny aldehydów, ketonów, olejów itd., a zwłaszcza gazów palnych o dużej wartości opałowej. Jednak również ten

sposób nie służy do wytwarzania paliwa ciekłego. Odpadkowe smoły i oleje, otrzymywane we wszystkich tych wspomnianych procesach, posiadają podrzędne znaczenie i najczęściej w ogóle nie poddawano ich dalszej obróbce, lecz stosowano w stanie surowym do przesycania drzewa albo spalania. Poddawano wprawdzie smołę z drzewa lub torfu oczyszczaniu i destylacji w celu otrzymywania paliwa pędnego, jednak dotychczas urządzenia te nie zyskały większego znaczenia. Przyczyną tego była z jednej strony stosunkowo mała wydajność smoły w dotychczasowych urządzeniach, z drugiej zaś strony — wysokie koszty transportu, oczyszczania i destylacji smoły, która zawiera w sobie przeważnie tylko małą ilość nisko wrzących frakcji nadających się do zastosowania jako paliwo do silników, a bardzo znaczne ilości nienadającej się do użytku pozostałości.

Powyższe wady usuwa sposób według wynalazku niniejszego; udało się obecnie otrzymać w jednym przebiegu pracy produkty końcowe, stosowane jako paliwo, z dużą wydajnością i w postaci rozfrakcjonowanej. Według wynalazku niniejszego rozkład cieplny drzewa, torfu i innych materiałów roślinnych przeprowadza się tak, iż tworzą się produkty, które same przez się stanowią paliwo silnikowe lub mogą być przemienione w tego rodzaju paliwo przez rozkład cieplny. Rektyfikuje się je w znany sposób w tym samym zabiegu roboczym przez frakcjonowane chłodzenie, wyzyskując zawarte w nich ciepło. Dotychczasowe główne produkty cieplnego rozkładu drzewa, torfu itd., np. kwas octowy, aceton, wyższe ketony, olej drzewny, smoła, rozkładają się podczas przeróbki i w ogóle nie grają żadnej roli jako produkty końcowe. Jako poważne źródło materiałów, z których następnie tworzy się paliwo, wchodzi w grę zwłaszcza olej drzewny i smoła drzewna. Podczas gdy dotych-

czas smoły te tworzyły mniej lub bardziej niepożądane produkty poboczne, obecnie rozszczepia się je w tym samym zabiegu roboczym bezpośrednio po ich wytworzeniu się na mniejsze cząsteczki o charakterze węglowodorów. Ten sposób traktowania oleju i smoły wprawdzie jest już dawno znany i stosowany w przemyśle naftowym pod nazwą „krakowania”, według wynalazku jednak łączy się go z suchą destylacją drzewa tak, że produkty destylacji o dużym ciężarze cząsteczkowym rozszczepiają się przeważnie bezpośrednio po utworzeniu ich. W odróżnieniu od sposobów, stosowanych przeważnie w przemyśle naftowym, rozszczepianie według wynalazku przeprowadza się nie w fazie ciekłej, lecz w fazie gazowej, przez co zwiększa się wydajność nienasyconych węglowodorów o właściwościach przeciwstukowych. Następnie okazało się, że zastosowanie przeróbki pod ciśnieniem podwyższonym pozwala na przesunięcie miejsca rozszczepienia cząsteczki ku jej środkowi, co jest pożądane przy wytwarzaniu produktów, stosowanych jako paliwo do silników. Największy wpływ ma przy tym dokładne regulowanie temperatury. Żywiczenia powstających związków nienasyconych unika się pracując w obecności wodoru, jak również CO i CO_2 , i uniemożliwiając dostęp tlenu (powietrza). Podczas procesu nie wprowadza się wodoru jako takiego do komory reakcyjnej, lecz w myśl wynalazku wdmuchuje się pod ciśnieniem wodnistą i rozpuszczalną w wodzie część destylatu o punkcie wrzenia do 120°C w postaci pary, ewentualnie przegrzanej, do najniższej warstwy rozżarzonego węgla drzewnego, w której destylat ulega rozkładowi. W destylacie tym znajdują się obok wody, otrzymywanej przy wytlewaniu, wszystkie rozpuszczalne w wodzie produkty rozkładu, które w tej temperaturze rozkładają się na katalitycznie działającym węglu drzewnym tworząc wodór, CO względnie CO_2 .

Dzięki endotermicznemu przebiegowi reakcji można jednocześnie bardzo dokładnie regulować temperaturę całego procesu rozkładu. Temperatura posiada decydujący wpływ na przebieg różnych częściowo krzyżujących się ze sobą procesów i podwyższenie np. temperatury o 20°C może zmienić całkowicie przebieg krakowania, wskutek czego otrzymuje się inne produkty końcowe.

Tworzące się gorące gazy, jak H_2 , CO , CO_2 , oraz para wodna służą również do tego, aby już ogrzane pary smoły i oleju doprowadzić do temperatury koniecznej do krakowania i umożliwić dokładną wymianę ciepła z komorą krakowania, co nastręcza przy krakowaniu w stanie gazowym szczególne trudności. Regulując ilość wdmuchiwanego par destylatu można dokładnie regulować również przy tym temperaturę w przestrzeni krakowania, a zwłaszcza unika się wszelkiego przegrzewania, które przy rozkładzie cieplnym może być powodem wytwarzania się produktów gazowych.

Obecność wapna lub związków reagujących zasadowo zapobiega w wysokim stopniu występowaniu kwasów powodujących żywiczenie, a jednocześnie dzięki temu zmniejsza niebezpieczeństwo nagryzania aparatury, zwłaszcza w przestrzeni krakowania.

Produkty destylacji, uchodzące z przestrzeni krakowania w stanie gazowym, doprowadza się do oczyszczacza, a następnie rozdziela się je przez frakcjonowane chłodzenie na poszczególne frakcje. Wyzwalającego się przy tym ciepła najkorzystniej jest użyć do ogrzewania lub odparowywania destylatów o punkcie wrzenia do 120°C po dokonanym oddzieleniu ich od składników nierozpuszczalnych w wodzie. Składniki te rektyfikuje się jeszcze raz w oddzielnym zabiegu roboczym. Sposób według wynalazku przeprowadza się jak następuje:

Retorta, ogrzewana w znany sposób gorącymi gazami spalinowymi, jest wytworzona ze stali specjalnej M. A. N., odpornej na działanie kwasów i ciepła, i jest zamknięta pokrywą, wytworzoną z takiego samego materiału i zaopatrzoną w manometr i termometr oraz w izolację cieplną; otwór środkowy pokrywy jest zamknięty za pomocą dławika lub zaworu zwrotnego, umieszczonego w króćcu, zaopatrzonym również w izolację cieplną. Retorta jest zaopatrzona wewnątrz w ruszt do drzewa. Pod tym rusztem umieszczony jest talerz, na który nakłada się wapno bądź inne związki zasadowe, zastosowane jako dodatek przy suchej destylacji, podczas gdy pozostałą część wapna lub zasad rozdziela się między pojedynczymi warstwami drzewa; wapno znajdujące się na talerzu stanowi poniekąd filtr dla kwaśnych składników par wdmuchiowanych (destylat: punkt wrzenia do 120°C) przez otwór (dysze) umieszczony poniżej talerza, dzięki czemu pary te przed ich rozkładem cieplnym napotykają wapno i wiążą się z wapnem względnie zasadą. Wskutek następującego potem ogrzewania tworzą się z nich aceton lub inne ketony, które podczas przepływu przez warstwę węgla, działającego katalitycznie, przemieniają się na związki o większych cząsteczkach. Pozostałe wapno względnie zasady, znajdujące się pomiędzy pojedynczymi warstwami drzewa, przyspieszają w znany sposób rozkład drzewa.

Do króćca stanowiącego zamknięcie pokrywy retorty przyłączona jest w postaci zakrzywionej komora reakcyjna o cylindrycznym przekroju, ze specjalnej stali M. A. N., z wypolerowaną wewnątrz powierzchnią. Na swym dolnym końcu, tworzącym rodzaj dmuchawy, jest ona rozszerzona i zaopatrzona w zawór zwrotny. Komorę reakcyjną, w której przeprowadza się krakowanie, w celu utrzymywania ścisłej temperatury 450° — 475°C należy zaopa-

trzyć również w dodatkowe urządzenie grzejne i chłodzące, jak również w narządy do mierzenia temperatury, chociaż zużycie ciepła przy krakowaniu jest samo przez się umiarkowane i w większości przypadków wystarcza dobra izolacja cieplna. Do przestrzeni krakowania, zaopatrzonej w dmuchawę, przyłączony jest przewód, który poprzez zawór redukujący prowadzi do płuczki i skraplacza. W ten sposób umożliwiające jest utrzymywanie w retorcie, w komorze do krakowania, w płuczce i skraplaczu rozmaitych pożądanых ciśnień. Nieskroplone produkty gazowe po oczyszczeniu ich są doprowadzane do gazomierza i zużywane w samym procesie jako paliwo; składniki dające się skroplić rozdziela się według ich punktów wrzenia w znany sposób, np. przez chłodzenie frakcjonowane; destylat otrzymywany podczas procesu krakowania rozdziela się na część rozpuszczalną w wodzie oraz część nierozpuszczalną w wodzie i pierwszą z nich wdmuchuje w postaci pary do przestrzeni rozkładowej w ilości odpowiadającej temperaturze pożądanej. Odparowywanie destylatu rozpuszczalnego w wodzie uskutecznia się wyzyskując w przeciwnym kierunku ciepło wywołujące się podczas frakcjonowanego chłodzenia. W ten sposób osiąga się racjonalne wyzyskanie ciepła.

Skoro wytwarzanie się ciekłych skroplin jest zakończone, pozwala się retorcie ochłodzić i usuwa jej zawartość. Przy prawidłowym utrzymywaniu temperatury ilość otrzymywanego węgla drzewnego w żadnym razie nie powinna przekraczać 10—15%, licząc na drzewo suche, wobec 30—35% otrzymywanych przy dotychczasowych procesach. Węgiel drzewny posiada znaczną twardość i wysoką wartość opałową oraz może być stosowany bezpośrednio jako paliwo do znanych silników na pył węglowy. Pozostałość smołowa, otrzymywana w stosunkowo małej ilości (2—2½%) oraz gazowe produkty pobocz-

ne mogą być zużyte jako materiał opałow. Sposobem według wynalazku udaje się otrzymywać lekkie paliwo o doskonałej jakości (o liczbie oktanowej = 102 i wyższej) i z dużą wydajnością (15—18%, licząc na suchą substancję drzewną). Paliwa te rozdzielają się już podczas samego procesu, przy wyzyskaniu ciepła zawartego w nich w postaci pary, na pojedyncze frakcje z wystarczającą czystością, dzięki czemu oszczędza się na kosztach. Produkty końcowe są wolne od kwasów i wykazują wysoką wartość przeciwstukową.

Przykład. 1,4 m³ wysuszonego na powietrzu drzewa miękkiego (sosny i jodły) umieszcza się w retorcie i poddaje suchej destylacji pod ciśnieniem 6—8 atm w sposób powyżej opisany. Ilość wapna umieszczona na talerzu i między poszczególnymi

warstwami drzewa wynosi 10% ciężaru drzewa. Należy baczyć, by temperatura w komorze krakowania nie przekraczała 400—470°C. Ciśnienie w komorze krakowania wynosi 10 atm. Otrzymywane skropliny do punktu wrzenia 120°C rozdziela się na część rozpuszczalną w wodzie i część nierozpuszczalną w wodzie. Część rozpuszczalną w wodzie wdmuchuje się do retorty w postaci pary w sposób opisany w takiej ilości, aby temperatura w głowicy retorty przekraczała nieznacznie 460°C. Rozkład po ośmiu godzinach jest zakończony. Po zrektyfikowaniu i oczyszczeniu destylatu nierozpuszczalnego w wodzie otrzymano następujące wydajności, licząc w procentach w stosunku do drzewa suchego (o zawartości popiołu 1,2%).

Do punktu wrzenia	80°C	6,0%	} lekkiego paliwa do napędu silników ogółem 15,1%
o punkcie wrzenia	od 80° do 100°C	5,6%	
	od 100° do 135°C	3,5%	
	od 135° do 170°C	3,0%	} średniego i ciężkiego paliwa do napędu — 5,4%
	od 170° do 230°C	2,4%	

Produktów o punkcie wrzenia powyżej 230°C 5,5%
ponadto otrzymano
węgla drzewnego i pozostałości 18,0%
gazu (H_2 , CO , CO_2 , N_2) 30,0%

Resztę stanowiła woda, otrzymana przy wytlewaniu, z domieszką acetonu i metanolu.

Przy użyciu drzewa liściastego, zwłaszcza brzozy i topoli, zwiększa się wydajność nisko wrzących produktów do napędu silników o około 1—1½% kosztem składników wyżej wrzących.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania paliwa ciekłego o dużej wartości przeciwstukowej do napędu silników spalinowych przez rozkład cieplny drzewa, torfu i innych materiałów

roślinnych, bez dostępu powietrza (O_2) i w obecności zasad lub soli reagujących zasadowo, pod ciśnieniem do 20 atm, znamieny tym, że materiał roślinny poddaje się suchej destylacji w obecności par destylatu o punkcie wrzenia do 120°C, rozpuszczalnego w wodzie, a produkty destylacji poddaje się w komorze znajdującej się pod innym ciśnieniem krakowaniu w temperaturze 400—475°C, po czym dające się skraplać produkty rozkładu rozdziela się na poszczególne frakcje.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że temperaturę suchej destylacji materiału wyjściowego oraz krakowania re-

guluje się przez wdmuchiwanie ewentualnie przegrzanej pary destylatu o punkcie wrzenia do 120°C, uwolnionego od części nierozpuszczalnej w wodzie.

3. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że do retorty, w której przeprowadza się suchą destylację, przyłączona jest komora do krakowania, zakrzywiona w kształcie łuku i rozszerzająca się, zaopatrzona w izolację cieplną i ewentualnie w dodatkowe urządzenia grzejne i chłodnicze, umożliwiające utrzymywanie w niej określonej temperatury.

4. Urządzenie według zastrz. 3, zna-

mienne tym, że między dnem retorty a rusztem przeznaczonym do podtrzymywania materiału rozkładanego znajduje się talerz, na którym umieszcza się część materiału zasadowego.

5. Urządzenie według zastrz. 3 i 4, znamienne tym, że jest zaopatrzone w znane urządzenie do rozdzielania produktów krakowania przez chłodzenie frakcjonowane.

Franz Plankl

Gottlieb Wrba

Ernst Uzel

Zastępca: M. Skrzypkowski

rzecznik patentowy

