

20 maja 1927 r.



C 109 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 5719.

Kl. 12 o 1.

Société Internationale des Procédés Prudhomme
(Paryż, Francja).

Sposób i urządzenie do wytwarzania płynnego materiału opałowego podobnego do nafty.

Zgłoszono 19 stycznia 1925 r.

Udzielono 3 września 1926 r.

Pierwszeństwo: 19⁷ maja 1924 r. dla zastrz. 1, 2, 4, 7, 8; 3 października 1924 r. dla zastrz. 3;
21 października 1924 r. dla zastrz. 5, 6 (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przemysłowego wytwarzania płynnego materiału palnego, posiadającego ogólne cechy naft i benzolów.

Wynalazek polega na tem, że strumień gorącego gazu, powstały przy destylacji lub przy zgazowywaniu paliwa, przeprowadza się przez masę ogrzanego materiału palnego, np. lignitu, co powoduje destylację tego materiału przy niskiej temperaturze. Otrzymaną w taki sposób złożoną mieszaninę gazów, zawierającą znaczną ilość węglowodorów, a w szczególności węglowodorów acetylenowych, poddaje się następnie w zwykły sposób działaniu katalizatorów.

Wynalazek obejmuje również odmiany

powyższego procesu jak również i innych podobnych procesów, polegających na tem, że gazy gorące otrzymane przy destylacji lub gazowaniu stałych materiałów palnych traktuje się w taki sposób, że przy ochłodzeniu zupełnie nie występuje kondensacja olejów lub smoły.

Wynalazek obejmuje również proces regeneracji katalizatorów takich jak np. sproszkowany nikiel, wyczerpanych przez działanie wspomnianych strumieni gazów. Sposób ten polega na przepuszczaniu nad wyczerpanym katalizatorem strumienia pary kwasu organicznego, takiego jak kwas mrówkowy lub kwas octowy, przyczem kwas ten usuwa siarkowodór z siarczków powstałych w katalizatorze. Wytworzone

w ten sposób sole metali, jak mrówczany lub octany, pod wpływem ogrzewania ulegają same rozkładowi, regenerując przytem katalizator i dając produkty lotne, które można przez kondensację odzyskać.

Wynalazek obejmuje także i inne właściwości niżej opisanych procesów, jak również i ich połączenia.

Praktyczny sposób wytwarzania płynnego paliwa, w myśl niniejszego wynalazku, podany jest niżej, jako przykład. Fig. 1 na załączonym rysunku przedstawia schemat odnośnej instalacji.

Gaz powstały przy destylacji, zawierający np. wodór i metan (w znacznie większych ilościach), tlenek węgla, azot i węglowodory typu C_nH_n (w ilościach znacznie mniejszych), przeprowadza się przez ogrzaną węzownicę 1.

Nagrzany ten gaz przechodzi zgóry nadół przez retortę 2, zawierającą materiał palny, np. lignity. W retortach tych uskutecznia się destylacja lignitów przy niskiej temperaturze. Gaz, pochodzący z tej destylacji, zawiera tlenek węgla, wodór i np. od 15 do 20% nienasyconych węglowodórów gazowych.

W taki sposób otrzymuje się złożoną mieszaninę gazów, zawierającą znaczną ilość węglowodórów acetylenowych C_nH_{2n-2} w niestąłej równowadze, przyczem pewna ilość tych węglowodórów posiada zdolność kondensowania się i utworzenia smoły. Temperaturę zatem retorty 2 i przewodów sąsiednich podtrzymuje się w dostatecznej wysokości, aby całkowicie zapobiec kondensacji.

Złożoną mieszaninę gazów, inaczej mówiąc mieszaninę, zawierającą jednocześnie gazy właściwe i parę łatwo się kondensującą, przechodzi do komory 3 aparatu filtracyjnego, naładowanego mieszaniną Laminga, nagrzaną do odpowiedniej temperatury. Mieszanina ta pozbawia strumień gazowy większej ilości siarki, która powstaje zwłaszcza przy destylacji lignitów.

Temperaturę komory filtracyjnej utrzymuje się na takiej wysokości, aby nie zachodziła całkowita kondensacja ciężkich węglowodórów mieszaniny gazowej.

W taki sposób otrzymuje się, przy wyjściu z komory filtracyjnej 3, mieszaninę gazową, oczyszczoną i pozbawioną większej ilości ciał szkodliwych, w szczególności siarki, oraz nasyconą węglowodorami acetylenowymi, które mają na celu pobudzenie niżej opisanych procesów katalizy, ułatwienie ich i regulowanie przemiany mieszaniny gazowej w węgiel płynny.

Mieszaninę gazów, wychodzącą z komory 3, poddaje się zwykłym procesom katalizy. Mieszanina ta początkowo przechodzi do komory 4 nad pierwszym katalizatorem, z pumeksem nasyconym sproszkowanym niklem, nagrzanym do temperatury od 180° — 200°C . W ten sposób wytwarza się znaczna ilość metanu w mieszaninie gazów.

Mieszanina, przesycona w ten sposób metanem, zawierająca jednak jeszcze pewną ilość węglowodórów acetylenowych, przechodzi do komory 5, na pumeks, przesycony wanadem i niklem, nagrzanym do temperatury wahającej się od 200° — 250°C ; metan rozkłada się, przyczem tworzy się acetylen i wywiązuje wodór.

Wreszcie mieszanina gazów, wzbogacona zawartością węglowodórów acetylenowych, przechodzi do komory 6, z pumeksem nasyconym niklem i kobaltem, nagrzanym do temperatury około 180°C , co powoduje polimeryzację węglowodórów acetylenowych; wreszcie przy wyjściu z komory 6 katalizatora otrzymuje się mieszaninę węglowodórów acetylenowych polimeryzowanych, którą można łatwo kondensować w węzownicy 7 i zbierać do zbiornika 8.

Gazy, które pozostały w zbiorniku 8 w stanie nieskondensowanym, albo ponownie skierowuje się do węzownicy 1, o ile są jeszcze dość zasobne w węglowodory, albo też spala się dla ogrzania aparatów.

Otrzymywane produkty płynne posiadają różny skład i są w mniejszym lub większym stopniu podobne co do składu, zapachu, wyglądu i ciężaru gatunkowego do nafty: amerykańskiej, kaukaskiej i małopolskiej.

Przy przeprowadzaniu wyżej opisanego procesu, temperatury wszystkich przewodów, mieszanin filtracyjnych, komory 3 i t. d. podtrzymuje się w wysokości, nie wywołującej kondensacji olejów lub smół. Wskutek tego smoły te współdziałają z częścią gazów niekondensujących się, zawartych w gorących gazach, powstałych przy destylacji lub gazowaniu, tworząc z jednej strony niekondensujące się gazy, zaś z drugiej strony — węglany płynne.

Strumień gazu, który przy przejściu przez komorę z mieszaniną Laminga pozbywa się większej ilości zawartej w nim siarki, zawiera jednak, po wyjściu z tej komory, jeszcze pewną jej ilość, którą w praktyce nie daje się wydzielić. Dalsze oczyszczanie strumienia gazowego wywołałoby bowiem kondensację i zatrzymanie znacznej ilości węglowodorów nienasyconych, obniżając przez to wydajność procesu.

Wskutek tego zawarta w strumieniu gazu siarka osiada stopniowo na metalowym katalizatorze i wyczerpuje go, przemieniając go na siarczek. Konieczną jest zatem regeneracja katalizatora. W tym celu przerywa się ogrzewanie pieca z katalizatorami i powstrzymuje przepływ gazu. Gdy temperatura pieca opadnie do około 100°, przepuszcza się przez rury katalizatora pary kwasów organicznych, takich jak kwas mrówkowy lub octowy; organiczny kwas usuwa z siarczku siarkowodór i tworzy z metalem sól tego kwasu organicznego (mrówczan, octan), zaś siarkowodór uchodzi nazewnątrz.

Po stwierdzeniu, że wywiązywanie się siarkowodoru ustało, przerywa się przepływ par kwasu organicznego. Wówczas ogrzewa się piec katalizatorowy do tempe-

ratury ponad 150°C; mrówczan lub octan rozkłada się, przyczem metal osiada w postaci proszku, zaś kwas organiczny, który uchodzi z pieca, kondensuje się i daje się w ten sposób odzyskać zpowrotem.

Ten nowy sposób postępowania pozwala na regenerację wyczerpanych katalizatorów, bez wyjmowania ich z pieca; postępowanie jest bardzo proste i polega na zamknięciu kilku kurków, a otwarciu kilku innych.

Wynalazek dotyczy sposobu regeneracji katalizatorów, wyczerpanych przez siarkę, bez względu na rodzaj strumienia gazu, który przez nie przepływa oraz bez względu na poszczególne zastosowania tego strumienia gazu.

W procesach opisanych poprzednio, jako przykład, można zastosować wiele zmian.

W szczególności, zamiast wprowadzać do węzownicy ogrzewczej 1 gaz z gazowni, pochodzący z destylacji paliwa takiego, jak lignit, można również zasilać węzownicę gazem, pochodzącym z gazowania paliwa, np. gazem wodnym albo mieszaniną gazów.

Gaz ten można otrzymywać z węgla, który pozostaje po destylacji lignitu w retortach 2. Gazowanie tego węgla w gazogeneratorze daje się bardzo łatwo przeprowadzić, natomiast gazowanie w gazogeneratorze lignitu byłoby praktycznie trudno uskuteczyć.

Gaz gorący, który się przepuszcza przez masę paliwa w retorcie 2, może być albo czystym tlenkiem węgla, lub czystym wodorem, niezależnie od sposobu wytwarzania tych gazów.

Jako gaz gorący można również zużytkować mieszaninę czystego tlenku węgla i czystego wodoru.

Można również stosować różne katalizatory. Np. przy trzeciej katalizie można użyć pumeksu bądź z niklem, bądź z ko-

baltem, bądź z żelazem, albo też z mieszaniną tych metali.

Zamiast lignitu można w retorcie 2 zastosować również inne paliwo, np. torf.

Niniejszy wynalazek obejmuje również odmianę poprzedniego procesu, który odznacza się tem, że gazy gorące przeprowadza się przez masę gorącego koksu, otrzymaną podczas uprzedniej operacji, a następnie przepuszcza przez ogrzaną masę paliwa, poddaną destylacji. Uzyskuje się w ten sposób podgrzanie tych gazów, a zatem odzyskanie ciepła zawartego w koksie, jednocześnie zaś podnosi się zawartość w tych gazach węgla; w szczególności zawarty w nich dwutlenek węgla przechodzi w tlenek węgla, który jest bardziej od dwutlenku skuteczny przy wytwarzaniu paliwa płynnego.

Można zastosować z korzyścią powyższą udoskonaloną metodę w sposób, wskazany na fig. 2 załączonego rysunku:

Dwie retorty destylacyjne *b* i *c* włącza się równolegle w przewody, prowadzące gaz. W przewody te włącza się dalej przyrząd do oczyszczania *e*, oraz piec z katalizatorami *f*.

Jedna z tych retort, np. *b*, zawiera koks, który się w niej utworzył podczas poprzedniego procesu, druga zaś retorta *c* zawiera paliwo, będące w trakcie destylacji. Gorące gazy, zawierające np. mieszaninę tlenku węgla i wodoru lub gazu wodnego, płynąc drogą *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* ogrzewają się i wzbogacają w węgiel, w zetknięciu z gorącą masą koksu w retorcie *b*, a następnie przechodzą przez masę paliwa w retorcie *c*. Utworzona w ten sposób złożona mieszanina gazowa przechodzi dalej przez filtr *l* i piec z katalizatorami.

Po ukończeniu destylacji w retorcie *c*, opróżnia się retortę *b* i napełnia się ją świeżym materiałem palnym, gazy zaś przeprowadza się przez *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*.

Niniejszy wynalazek dotyczy samej istoty opisanych poprzednio procesów, to zna-

czy, bez względu na to, jakich się aparatów użyje do ich wykonania. Wynalazek obejmuje jednakże również specjalny zespół aparatów, który pozwala na szczególnie dogodne przeprowadzenie tych procesów.

Sposób wykonania tego zespołu przedstawiono jako przykład na fig. 3, zawierającej schematyczny przekrój całości urządzenia.

Gazogenerator 1, retorty destylacyjne 2, rury Laminga 3 oraz rury katalizatorów 4, 5, 6 są w tym układzie złączone w jedną całość w ten sposób, że ciepło, wywiązane przez gazogenerator, wystarcza do wywołowania destylacji w retorcie 2 oraz reakcyj w rurach filtrujących i katalizujących 3, 4, 5 i 6.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania płynnego paliwa, znamienny tem, że strumień gazu gorącego, pochodzący z destylacji lub ze zgazowania materiałów palnych przeprowadza się przez ogrzaną masę materiałów palnych i wywołuje destylację masy materiałów palnych przy niskiej temperaturze, przyczem otrzymaną mieszaninę gazów, zawierającą dużą ilość węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów acetylenowych, traktuje się za pomocą katalizatorów w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiał palny, poddawany przy niskiej temperaturze destylacji pod wpływem działania strumienia gorącego gazu, stosuje się lignit lub torf, przyczem lignit i torf pozostawiają po destylacji taki rodzaj węgla drzewnego, który można łatwo gazować w odpowiednich aparatach, a następnie przysyłać gaz tak otrzymany przez masę nowego lignitu lub torfu, przeznaczoną do destylacji.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że gazy gorące, pochodzące z destylacji lub ze zgazowywania materiałów stałych palnych, traktuje się w ten sposób,

że zupełnie nie powstaje, zwłaszcza przez oziębienie, kondensacja olejów i smoły.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tem, że mieszaninę oczyszczającą, po-nad którą przechodzi mieszanina gazów, o-grzewa się do dostatecznej temperatury, ce-lem zapobieżenia kondensacji olejów i cięż-kich węglowodorów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-mienny tem, że gaz gorący, który przecho-dzi przez masę ogrzanych materiałów pal-nych jest albo czystym tlenkiem węgla lub czystym wodorem, lub mieszaniną obu tych gazów.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-mienny tem, że gaz gorący przeprowadza się przez masę gorącego koksu, otrzyma-nego przy poprzedniej operacji, przyczem gaz przechodzi następnie przez masę mate-riałów palnych, ogrzewanych w czasie de-stylacji.

7. Urządzenie do wytwarzania płyn-nego paliwa według zastrz. 1 — 6, znamien-ne tem, że w jednym zespole umieszczone

są aparaty do gazowania, destylacji, oczy-szczania i regeneracji katalizatorów, przy-czem zapomocą zespołu tego osiąga się naj-lepsze wyzyskanie ciepła, wywiązanego w urządzeniu dla zgazowywania.

8. Sposób regeneracji katalizatorów takich, jak proszek niklu, wyczerpany przez siarkę, znajdującą się w strumieniu trak-towanego gazu, znamienny tem, że ponad wyczerpanym katalizatorem przeprowadza się parę kwasu organicznego, takiego jak kwas mrówkowy lub octowy, przyczem kwas ten usuwa węglowodór z siarczków, utworzonych w katalizatorze, a powstałe sole metaliczne, jak mrówczany i octany, rozkładają się przez ogrzanie, regenerują katalizator i wytwarzają lotne składniki, które dają się kondensować i zpowrotem odzyskać.

Société Internationale
des Procédés Prudhomme.

Zastępca: S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

