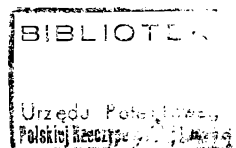


14 stycznia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C10g 11/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 9517.

Kl. 23 b 5.

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

Sposób przeprowadzania węglowodorów wysokowrzących w niskowrzące.

Zgłoszono 19 marca 1927 r.

Udzielono 13 października 1928 r.

Pierwszeństwo: 1 kwietnia 1926 r. dla zastrz. 1—7; 1 maja 1926 r. dla zastrz. 8; 5 maja 1926 r. dla zastrz. 14; 7 maja 1926 r. dla zastrz. 9—11; 16 lipca 1926 r. dla zastrz. 12, 13; 20 maja 1926 r. dla zastrz. 15 (Niemcy).

Wyniki, otrzymywane przy przeprowadzaniu zapomocą ogrzewania wysokowrzących mieszanin węglowodorów, jako to smoły, ropy naftowej, bitumu, asfaltu, produktów destylacji, pozostałości tej ostatniej i t. d. na związki niskowrzące, były dotychczas, wskutek osadzania się węgla na znajdujących się w komorze reakcyjnej powierzchniach metalowych, np. z żelaza lub podobnego metalu, bardzo niezadowolające.

Okazało się obecnie, że i przy stosowaniu metali w temperaturze żaru można osiągnąć wydajność zadowalającą, skoro tylko w gorących strefach proces prowadzić w nieobecności metali, wywołujących

w temperaturze wysokiej osadzanie się węgla.

Pod tym względem metale, jak to spostrzeżono, różnią się od siebie znacznie: mianowicie kobalt, chrom, nikiel, mangan, wolfram, molibden, tytan, cyrkon, niob, tantal, tor, uran, miedź, tal i ich stopy nie wywołują, lub tylko w stopniu nieznacznym, osadzania się węgla i dają znakomitą wydajność benzyny. Metale rzeczzone, o ile posiadają znaczną powierzchnię czynną, działają jednocześnie katalitycznie również na wydajność danej aparatury, wobec czego korzystnie jest, stosując wyłożony kobaltem autoklaw, napęlić ten ostatni kobaltem w postaci ziarn lub opi-

łek; zamiast kobaltu można jednak dodawać również i innych katalizatorów, np. o charakterze tlenków lub siarczków.

Ogrzewanie może być zwykłe — zewnętrzne lub korzystniej wewnętrzne, przyczem można stosować lub nie stosować wyszczególnionych powyżej metali i stopów. Można więc doprowadzać ciepło węzownicą z wysokoprocentowej stali chromoniklowej, w której jako źródło ciepła krąży masa roztopiona lub gazy gorące, np. przegrzana para wodna, lub też można stosować elektryczne ogrzewanie opornikowe w postaci wiązek drutów ogrzewniczych lub urządzeń podobnych, wykonanych z metali lub stopów nieprzewodzących do osadzania się węgla, lecz działających ponadto katalitycznie. W ten sposób niezbędne do reakcji ciepło można doprowadzić całkowicie lub częściowo przez same powierzchnie działających katalitycznie ciał. Zamiast stanowiących jedną całość ciał ogrzewniczych można stosować również oporowe tworzywo ziarniste, stale wykluczając zeń jednak metale osadzające węgiel. Wogóle korzystnie jest, aby główna masa podlegającego obróbce ciała tworzyła podczas reakcji ciecz jednolitą.

Sposób wykonania można przeprowadzić najrozmaiej.

W dalszym ciągu okazało się, że z powyżej wspomnianych materiałów wyjściowych można również otrzymać cenne niskowrzące ciecze, skoro w strefie gorącej (aparatury) proces prowadzi się w nieobecności metali lecz w obecności katalizatorów niemetalicznych, nieprzewodzących do osadzania się węgla. Jako podobne ciała niemetaliczne oprócz metaloidów i ich związków wchodzi w grę rozmaitego rodzaju związki metali, np. tlenowe, szczególnie tlenki metali ciężkich trzeciej i szóstej grupy układu periodycznego, jak również żelaza, niklu i kobaltu. Skoro np. użyć związki tlenowe nieredukujące się

na metal, natenczas działają one katalitycznie, bez uciążliwego wydzielania się węgla, przyczem działanie to zmienia się zależnie od natury katalizatora, i tworzą się niskowrzące węglowodory o własnościach benzyny.

Do obrabianych mieszanin węglowodórów najlepiej jest dodawać katalizatory w postaci drobnosproszkowanej. Jako katalizatory nadają się przy tego rodzaju pracy — oprócz powyżej wspomnianych — ciała najrozmaitsze, jako to: sole, minerały, i t. d., przyczem nadzwyczaj ważną jest rzeczą, aby ciała dodawane znajdowały się w takim stopniu rozdrobnienia, aby podczas wrzenia pływały w cieczy lub można je było utrzymać w stanie zawieszonym zapomocą wirowania.

Zamiast rozmieszczać równomiernie lub rozpuszczać działające katalitycznie ciała w materiale wyjściowym, można temu ostatniemu pozwolić spływać w temperaturze odpowiedniej przez działające katalitycznie ciała, umieszczone w kolumnie.

Lepsze wyniki osiąga się szczególnie wtedy, gdy podlegający obróbce materiał wyjściowy poddać działaniu dwóch lub więcej katalizatorów o różnych własnościach, działając niemi jednocześnie lub kolejno lub wielokrotnie naprzemian w ten sposób, aby jedne z nich działały bardziej w kierunku rozszczepienia, drugie zaś — w kierunku uwodorniania. Można np. służący do obróbki zbiornik wypełnić mieszaniną dwóch lub więcej katalizatorów o własnościach wspomnianych lub, co okazało się szczególnie korzystne, stosować rzeczne katalizatory naprzemian. Węglowodory natenczas pod działaniem jednego z katalizatorów rozszczepiają się na mniejsze cząsteczki, podczas gdy pod działaniem drugiego katalizatora rozszczepione cząsteczki zapomocą wodoru zawartego w gazach otrzymanych przy rozszczepianiu zostają uwodornione. Pracę prowadzi się np. w kolumnie, w której katali-

lizatory najodpowiedniej jest umieszczać na półkach sitowych.

W sposobie powyższym pożądanem jest miarkowanie ogrzewania odpowiednio do szybkości rozszczepiania tak, aby za każdym razem odpędzały się głównie produkty, wrzące poniżej żądanej granicy wrzenia. Można np. zbiornik reakcyjny zaopatrzyć w ogrzewaną chłodnicę zwrotną, której temperaturę miarkuje się w ten sposób, aby przechodziły tylko żądane produkty.

Przy stosowaniu kolumny wskazanem jest prowadzenie procesu w takiej temperaturze i z taką szybkością przepływu, aby produkty przekształcenia, wrzące poniżej określonej granicy wrzenia, ulatniały się w górnym końcu kolumny.

Proces można prowadzić pod ciśnieniem zwykłym, zmniejszonym lub zwiększonym; można również podczas pracy przepuszczać gazy obojętne, redukujące lub parę wodną. Proces można prowadzić w sposób ciągły, zastępując odpędzone ilości oleju świeżymi i spuszczać tylko od czasu do czasu zagęszczoną pozostałość destylacji.

Pary odpędzane, zamiast skraplać bezpośrednio, można poddać szczególnemu działaniu procesu katalitycznego.

Zapomocą sposobu powyższego można przeprowadzać z dobrą wydajnością w cenne produkty ciekłe również i węgiel, stosując mieszaninę węgla w postaci rozdrobnionej i ropy naftowej, smoły lub podobnych ciekłych węglowodorów, jak również ich produktów destylacji i przekształcenia. W danym przypadku jest celowem stosować katalizatory w postaci rozpuszczonej lub drobnosproszkowanej.

Produkty otrzymane można stosować bezpośrednio, np. jako paliwo do napędu silników, lub przerobić w sposób najrozmaitszy, np. poddając je frakcjonowaniu, uwodornianiu, chlorowaniu lub utlenianiu i t. d.

Można również otrzymane produkty ciekłe, bądź jako takie, bądź po uprzednim oddzieleniu łatwoprzających, dających się stosować narówni z benzyną lekką i benzyną zwykłą części składników, obrobić w temperaturze wysokiej i korzystnie pod ciśnieniem wysokim, ewentualnie bez udziału katalizatorów, wodorem lub wydzielającą go mieszaniną gazów. W ten sposób otrzymuje się prawie że całkowitą ilość wysokoprzających mieszanin węglowodorów wyjściowych w postaci niżej wrzących produktów, które można stosować jako środek do napędzania silników, jako rozpuszczalnik, smar i do podobnych celów.

Przykład I. W zaopatrzonym w powłokę emalowaną autoklawie, w którym żelazo w stanie wolnym nie może stykać się z jego zawartością, ogrzewa się do 300°C prasmole, dodając opiłek kobaltowych, proszku niklowego i ciał podobnych; udaje się odpędzić znaczne ilości benzyny bez osadzania się węgla.

Przykład II. Do autoklawu zaopatrzonego w wykładzinę ze stopu nikło-chromowego, po ewentualnem napełnieniu katalizatorami, jako to kwasem molibdenowym lub pirytem, zadaje się ropę naftową i ogrzewa do 320°; po pewnym czasie można oddestylować znaczne ilości węglowodorów łatwoprzających.

Przykład III. W rurowym kotle o znacznej powierzchni ogrzewalnej ze stopu chromoniklowego, np. ze stali Krupp'a VT2, ogrzewa się równomiernie do 400°C surowy olej „Panuco”, dbając przytem za pomocą odpowiedniej budowy kotła o dobry obieg cieczy. Wytwarzające się pary, wrzące powyżej 250°, skrapla się i zwraca zpowrotem do kotła, podczas gdy bardziej lotne zbiera się oddzielnie i przerabia dalej na zwykły handlowy olej lekki i średni. Skoro zużyte ilości ropy uzupełniać w sposób ciągły, natenczas otrzymuje się bez przerwy oleje lotne przy nieznacznej ilości pozostałości.

Przykład IV. Smołę z węgla brunatnego ogrzewa się do 350—370°C w emaljowanym zaopatrzonym w kolumnę frakcyjną kotle, w którym znajduje się pokryta stale cieczą węzownica ogrzewcza, przy czem całkowita ilość lub część niezbędnego do reakcji ciepła wytwarza się zapomocą ogrzewanego elektrycznością zwoju drutu. Wrzące poniżej 270°C składniki odprowadza się, doprowadzając stale nowe ilości smoły i przerabia bez znaczniejszej pozostałości na olej Diesel'a i benzynę. Otrzymuje się z łatwością na godzinę 50% napełnienia kotła.

Przykład V. Olej antracenowy ogrzewa się, mieszając stale, do 350—360°C w zamkniętej, wyłożonej glinem i zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną panwi, której dno pokryte jest stale cieczą i na dnie znajduje się elektryczne urządzenie ogrzewnicze w postaci równomiernie rozmieszczonego napłask drutu lub taśmy z kokazu (stopu nikiel-chrom-żelazo), przyczem wrzące poniżej 250—270°C części zostają w sposób ciągły odprowadzane. Ilość przechodzących poniżej 300°C składników w stosunku do materiału wyjściowego zwiększa się w danym przypadku prawie że trzykrotnie.

Przykład VI. W kotle chromowanym, w którym znajduje się elektryczny ogrzewacz z chromoniklu, ogrzewa się ropę naftową. Kocioł umieszcza się w kąpieli ogrzewniczej, której temperaturę utrzymuje się na tak niskim poziomie, aby na chromowanych ściankach nie następowało znaczniejsze rozszczepianie się ropy. Przeciwnie, umieszczony w ropie ogrzewacz elektryczny ogrzewa się do temperatury tak wysokiej, aby nastąpiło energiczne rozszczepienie. Z par oddziela się zapomocą deflegmacji łatwotne części, pozostałość w postaci asfaltu usuwa się od czasu do czasu.

Przykład VII. 100 części smoły czadnicowej, zawierającej 20% wrzących poni-

żej 300° składników przepuszcza się przez kolumnę z cegiełek krzemowych wypełnioną permutytem kobaltotlenkowym lub uranotlenkowym i ogrzaną do 500°C. Otrzymuje się olej rzadki, którego 40% i więcej wrze poniżej 300°C; gaz wytwarza się w nieznacznej ilości. Zapomocą ponownej obróbki można do 90% materiału wyjściowego przeprowadzić w łatwowrzącą ciecz.

Przykład VIII. Ropa naftowa „Panuco”, której 0,5% odpędza się do 300°, umieszcza się w napełnionym ziarnistym kwasem molibdenowym kotle emaljowanym i destyluje. Otrzymuje się rzadki fluoryzujący olej, 50% którego lub więcej wrze poniżej 300°. Pozostałość ma charakter smaru.

Przykład IX. Do emaljowanego zbiornika destylacyjnego zadaje się 100 części ropy naftowej zmieszanej z 10 częściami proszku żelaznego (np. otrzymanego przez rozłożenie karbonylku żelaza) i poddaje powolnej destylacji. Otrzymuje się około 50—60% części, wrzących do 300°C. Gęstą pozostałość rozcieńcza się zapomocą odpowiedniego rozpuszczalnika i odpędza od katalizatora; po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostałość rzeczoną można stosować jako smar, olej palny i t. d. Zamiast żelaza można stosować inne metale, jak molibden, nikiel i t. d. lub tlenki i siarczki, jak tlenek żelaza, siarczek żelaza lub drobnosproszkowany piasek.

Przykład X. Przez ogrzewaną kolumnę, wyłożoną materiałem krzemowym, mającą od dołu do góry różnicę temperatur od 500° do 300—350°, w której znajduje się jako katalizator permutyt-kobaltowy, przepuszcza się powyżej wspomnianą ropę naftową, pozwalając jej spływać powoli zgóry nadół. W górnej części kolumny ulatniają się obficie w sposób ciągły pary, które w ogrzonym do 200°C deflegmatorze rozkłada się na benzynę i wyżej wrzące węglowodory. Do dolnej części kolumny

spływa gęsty olej. Przez kolumnę można przepuszczać skierowany do góry strumień gazu lub pary, np. azotu, wodoru, pary wodnej, w pewnych okolicznościach również powietrze. Jako katalizator można stosować np. kwas molibdenowy, żelazo siarkowane, prażonkę z pirytu i t. d.

Przykład XI. W kolumnie wyłożonej blachą glinową znajdują się wstawki zaopatrzone w dna sitowe. Te ostatnie pokrywa się naprzemian od góry do dołu permutytem kobaltowym (katalizatorem rozszczepiającym) i węglem aktywowanym (przeważnie katalizatorem uwodorniającym). Ropa naftowa przez kolumnę rzeczoną spływa nadół w temperaturze około 150°; pary uchodzą przez deflegmator i otrzymuje się z nich ciecz, składającą się przeważnie z ciał niskowrzących; olej gęsty wypływa z kolumny u dołu. Zamiast powyższej pary katalizatorów węgiel aktywowany — permutyt kobaltowy można stosować zawierający tlenek uranowy węgiel aktywowany i tlenek chromowy, kwas molibdenowy i tlenek manganowy i t. d.

Przykład XII. 50 części węgla brunatnego i 10 części kwasu molibdenowego zarabia się 50 częściami ropy naftowej i destyluje z kotła emaljowanego. Otrzymuje się 70 części oleju fluoryzującego wrzącego do 300°, obok nieznacznej ilości gęstej pozostałości.

Przykład XIII. 100 części niemieckiej ropy naftowej przepuszcza się zgóry nadół przez kolumnę wyłożoną blachą kobaltową, wypełnioną permutytem kobalto-miedzianym i ogrzaną do 400°C. Wodór lub parę wodną wpuszcza się do kolumny w postaci strumienia stałego. Z kolumny wypływa natenczas 70—80% ropy naftowej w postaci wrzącego do 300° oleju, podczas gdy 30—20% ułatniających się gazów skrapla się w chłodnicy w postaci bezbarwnej wrzącej do 175° benzyny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzania smoły, olejów mineralnych i tym podobnych surowców w cieczy niskowrzące, zapomocą ogrzewania w obecności metali, znamieny tem, że proces prowadzi się w strefie gorącej z wyłączeniem metali, które w temperaturze wysokiej prowadzą do osadzania się węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako metale dające się stosować używa się kobalt, nikiel, molibden, chrom, wolfram, mangan, tytan, cyrkon, niob, tantal, tor, uran, miedź, tal, krzem lub ich stopy.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tem, że proces prowadzi się z dodatkiem mas kontaktowych.

4. Sposób według zastrz. od 1 do 3, znamieny tem, że jako masy kontaktowe stosuje się tlenki lub siarczki, szczególnie tlenki metali ciężkich od trzeciej do szóstej grupy układu periodycznego, jak również żelaza, niklu i kobaltu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że niezbędne do reakcji ciepło doprowadza się przez kontakt.

6. Sposób według zastrz. od 1 do 5, znamieny tem, że kontakt stosuje się w postaci stanowiącej jedną całość.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tem, że główna masa podlegająca obróbce ciała tworzy podczas reakcji ciecz jednorodną.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 1—7, znamienna tem, że w strefie gorącej pracę prowadzi się w nieobecności metali lecz w obecności katalizatorów niemetalicznych, które nie prowadzą do osadzania się węgla.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tem, że pracę prowadzi się w obecności ciał działających katalitycznie, drobnosproszkowanych lub rozpuszczonych.

10. Sposób według zastrz. 1—9, zna-

mienny tem, że materiał wyjściowy spływa przez ziarniste katalitycznie działające ciało, najkorzystniej przy użyciu kolumny.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tem, że dopływ ciepła reguluje się odpowiednio do szybkości rozszczepiania w ten sposób, aby podczas destylacji przechodziły, stosując w tym celu chłodnicę zwrotną, przeważnie produkty wrzące poniżej pożądanej granicy wrzenia.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tem, że podlegające przekształceniu węglowodory poddaje się jednocześnie, kolejno lub naprzemian działaniu różnych katalizatorów celowo tego rodzaju, aby jeden z nich działał bardziej w kierunku rozszczepiania, drugi zaś — bardziej w kierunku uwodorniania.

13. Postać wykonania sposobu według zastrz. 12, znamienna tem, że naprzemian uwarstwione katalizatory rozszczepiające i uwodorniające umieszcza się na półkach sitowych.

14. Sposób według zastrz. 1—13, znamieny tem, że jako materiał wyjściowy stosuje się mieszaninę, zawierającą węgiel drobnosproszkowany i ciekłe węglowodory.

15. Sposób według zastrz. 1—14, znamieny tem, że proces prowadzi się w obecności wodoru lub pary wodnej.

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