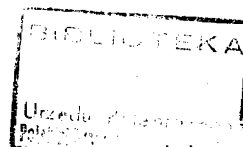


15 marca 1932 r.

2

CO7C 43/48

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15422.

Kl. 12 o 25.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania cztero- i dziesięciowodoronaftalenu.

Zgłoszono 11 października 1929 r.

Udzielono 18 stycznia 1932 r.

Pierwszeństwo: 13 października 1928 r. dla zastrz. I (Niemcy).

Przy traktowaniu naftalenu wodorem w wyższych temperaturach i w obecności katalizatorów tworzą się naprzód produkty pierwotnego uwodorniania naftalenu, jak tetrahydronaftalen (tetralina) i dekahydronaftalen (dekalina). Przy stosowaniu znanych metod produkty te przechodzą jednak przeważnie natychmiast w większym lub mniejszym stopniu w inne ciała, zwłaszcza w węglowodory szeregu benzenowego.

W angielskim druku patentowym Nr 253507 opisany jest np. sposób, według którego pracuje się przy temperaturach między 350° a 460° pod zwiększonym ciśnieniem, stosując sole kwasów chlorowcowych, w szczególności chlorki metali ziem alka-

licznych, glinowców i żelaza. Przy użyciu katalizatora w postaci mieszaniny chlorku żelazowego i glinowego można według tego druku patentowego zapomocą 2½-godzinnego działania wodorem na naftalen przetworzyć 60% użytego naftalenu na olej lekki, którego przeważna część wyparowuje między 100° a 200°C. W nieobecności katalizatorów lub w razie użycia innych soli kwasów chlorowcowych udaje się według wspomnianego angielskiego druku patentowego przeprowadzić zaledwie około 30% naftalenu na produkt płynny, składający się w danym razie przeważnie z tetrahydronaftalenu.

Według szwajcarskiego patentu Nr 123330 i szwajcarskiego patentu dodatko-

wego Nr 127689 traktuje się naftalen w temperaturach od 200°—500°C w obecności katalizatorów i, pod dowolnem ciśnieniem parą wodną, względnie wodorem lub mieszaninami gazowymi, zawierającymi wodor. Jako katalizatory zaleca się przytem pierwiastki, działające uwodorniająco, jak nikiel, kobalt, poza tem działające uwodorniająco tlenki molibdenu, wanadu, wolframu, manganu, chromu, ewentualnie w połączeniu z aktywatorami, jak tlenki cynku, kadmu, uranu, toru, cyrkonu i berylu. O ile użyte katalizatory nie zawierają już same tlenków chromu, molibdenu, wolframu i wanadu, można te tlenki dodać do katalizatorów w niewielkich ilościach jako aktywatory. Trucizny dla masy kontaktowej, zwłaszcza siarkę, należy wedle wskazówek tego druku patentowego usunąć, o ile tylko można, przed uwodornianiem naftalenu. Jako produkty reakcji otrzymuje się oprócz niezmienionego naftalenu płynne węglowodory, które mają się składać głównie z benzenu, toluenu i ksylenu, a które ponadto zawierają gazowe węglowodory nasycone.

Według angielskiego patentu Nr 283600 można prowadzić uwodornianie cyklowych połączeń, między innymi naftalenu, w temperaturach powyżej 300°, pod ciśnieniem zmniejszonym, zwykłym lub nieco podniesionem, zapomocą wodoru w obecności mieszanych katalizatorów. Jako katalizatory mieszane, które się specjalnie nadają do wytwarzania benzenu i jego najbliższych homologów, stosowane są takie, które zawierają żelazo, kobalt, nikiel, molibden, wanad, wolfram, mangan lub chrom, albo też ich związki lub mieszaniny wymienionych metali lub ich związków. Poza tem można użyć miedzi, srebra, złota, cynku, kadmu, uranu, niobu, platyny. I tu zalecone jest usunięcie trucizn kontaktowych, np. siarki, przed uwodornianiem.

Wynalazek niniejszy dotyczy przeprowadzenia uwodornienia naftalenu w ten sposób, żeby jako produkty reakcji otrzymać

tylko produkty pierwotnego uwodornienia, a więc tetralinę i dekalinę.

Jeśli się podda naftalen ogrzewaniu pod ciśnieniem wraz z wodorem w obecności odpowiednich katalizatorów, to przy dojściu do pewnej temperatury następuje nagły jej spadek, który odpowiada pochłonięciu przez naftalen przynajmniej 3—4 kaloryj kilogramowych na gramodrobinę. W obecności dostatecznej ilości wodoru następuje bezpośrednio potem silne podniesienie się temperatury, np. o 100° i wyżej. Punkt spadku temperatury leży w wąskich granicach, które zależą od warunków pracy. W obecności związków molibdenu i wolframu punkt spadku temperatury leży naogół w granicach między 460° a 500°; przy użyciu jako katalizatora kwasu wolframowego, pod ciśnieniem wodoru, wynoszącym około 250 atm, punkt spadku temperatury leży w pobliżu 480°.

Celem wytworzenia przedewszystkiem tetraliny i dekaliny postępuje się według wynalazku w ten sposób, że pracuje się w temperaturze leżącej nieco niżej punktu spadku temperatury. Jeśli spadek temperatury następuje przy 480°, to można z korzyścią pracować w temperaturze około 460°. Należy przytem tak wymierzyć czas reakcji, żeby z jednej strony uwodorniony naftalen wydobyć w możliwie największej ilości, a z drugiej strony uniknąć rozszczepienia wytworzonych produktów pierwotnego uwodornienia. Okazało się bowiem, że przy pracy nawet poniżej punktu spadku temperatury mogą zająć niepożądane rozszczepienia, jeżeli mieszanina reakcyjna pozostaje zbyt długo w warunkach reakcji. Poza tem okazało się, że można w znacznym stopniu wpływać na proces w kierunku wytwarzania określonych pożądaných produktów przez dobór ilości wodoru. Wysokie częściowe ciśnienie wodoru, np. 95—97% ogólnego ciśnienia gazów, co odpowiada mniej więcej stosunkowi 4 części ciężarowych wodoru na 10 części naftalenu, sprzy-

ja tworzeniu się dekahydronaftalenu. Natomiast niższe cząstkowe ciśnienia wodoru, np. 75—80% ogólnego ciśnienia (co odpowiada stosunkowi mniej więcej 2,5 części wodoru na 10 części naftalenu), sprzyjają tworzeniu się tetrahydronaftalenu.

Stwierdzono poza tem, że z pośród wielkiej ilości katalizatorów, zalecanych dotąd do uwodorniania naftalenu, wyróżniają się związki molibdenu i wolframu, jak np. kwas molibdenowy, kwas wolframowy, molibdeniany, wolframiany i t. d.

Jako dodatkowy katalizator należy uwzględnić siarkowodor albo też związki lub materiały, które w warunkach pracy zdadne są do wytworzenia siarkowodoru, jak np. siarka. Przez współdziałanie siarkowodoru ze związkami molibdenu albo wolframu albo molibdenu i wolframu w postaci metalicznej i przy użyciu wysokich ciśnień i odpowiednich temperatur można użyty naftalen nadzwyczaj szybko przerobić na tetra lub dekahydronaftalen, otrzymując bardzo wysoką wydajność i osiągając bezpośrednio produkty o wysokim stopniu czystości.

Proponowano już prowadzenie procesu uwodorniania w obecności katalizatorów, które zawierają związaną siarkę, jak np. siarczek żelaza, siarczek molibdenu, ewentualnie w ten sposób, żeby wzajemne działanie na siebie metali albo tlenków metali oraz siarki lub związków siarki wytwarzało odpowiednie siarczki na początku procesu uwodorniania. Poza tem proponowano też używać do przeprowadzenia procesu uwodornienia mieszanin gazowych, któreby zawierały przymieszki, np., tlenku węgla, siarkowodoru, metanu, pary wodnej.

Od tego rodzaju propozycji różni się sposób według wynalazku stosowaniem nowych katalizatorów, mianowicie w postaci związków molibdenowych i wolframowych w połączeniu ze ściśle określonymi ilościami siarkowodoru, względnie materiałów wydzielających siarkowodor, wskutek czego umożliwiające jest również bezpośrednie

użytkowanie surowego naftalenu bez uprzedniego oczyszczania.

Dla osiągnięcia działania katalitycznego nie wystarcza obecność siarkowodoru wogóle albo jego obecność w jakiej bądź ilości; przeciwnie, ilość siarkowodoru musi być tak dobrana, żeby wzmocnić katalityczne działanie pozostałych katalizatorów (związki molibdenowe, względnie wolframowe). Dla osiągnięcia działania potrzebne są 1—10, najlepiej 2—5 części siarkowodoru na 100 części naftalenu. Stosunki ilościowe w powyższych granicach, najlepiej nadające się w każdym przypadku, łatwo obliczyć na próbach wstępnych. Poza tem ważnem dla powodzenia niniejszego wynalazku jest też należyte dobranie wysokości ciśnienia, które winno być wyższe od 100 atm. Można pracować pod ciśnieniem od 100 do 500 atm. Wodoru używa się celowo w znacznym nadmiarze.

Proces można prowadzić w sposób nieciągły lub ciągły z płynącym strumieniem gazu. W ostatnim przypadku należy dbać o to, żeby stosunki ilościowe naftalenu, wodoru i siarkowodoru były stałe.

Specjalną zaletą tej metody jest to, że pozwala na bezpośrednie przerabianie surowego naftalenu, zawierającego siarkę, wobec czego odpada stosowane dotychczas wstępne oczyszczanie wyjściowego materiału. Przytem zawartość siarki w surowym naftalenie uwzględnia się przy obliczaniu ilości wprowadzanego siarkowodoru.

Przykład. Dodawszy do naftalenu 4% siarki i 2% kwasu molibdenowego, ogrzano go z wodorem w ciągu jednej minuty do 460° przy początkowem ciśnieniu 120 atm.

Częściowe ciśnienie wodoru wynosiło 95,7%. Otrzymano produkt reakcji o ciężarze właściwym 0,947, który zawierał 49% dekahydronaftalenu, a 44% tetrahydronaftalenu. Podwyższając zawartość naftalenu ponad wyżej podaną ilość, można zwiększyć ilość otrzymanego tetrahydronaftalenu, np., o tyle, że końcowy produkt zawiera

63% tetrahydronaftalenu, a 31% dekahydronaftalenu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cztero- i dziesięciowodoronaftalenu przez uwodornianie naftalenu wodorem w obecności katalizatorów przy wysokich temperaturach pod ciśnieniem ponad 100 atmosfer, znamieny tem, że nadmiarem wodoru działa się na naftalen w temp. 460° w obecności związków molibdenowych oraz siarkowodoru, względnie materiałów wydzielających siarkowodór, jak np. siarka, przyczem ilość siarkowodoru stanowi 1—10, najlepiej 2—5% użytego naftalenu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w celu wytworzenia przeważnie tetrahydronaftalenu utrzymuje się cząstkowe ciśnienie wodoru w granicach 75—80% ogólnego ciśnienia gazów.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tem, że w celu wytworzenia przeważnie dekahydronaftalenu utrzymuje się cząstkowe ciśnienie wodoru, w granicach 95—97% ogólnego ciśnienia gazów.

Deutsche Gold- und
Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

