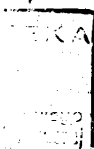


Warszawa, 28 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 109 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24181.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów węglowych.

Zgłoszono 28 listopada 1932 r.

Udzielono 25 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 7 stycznia 1932 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy traktowania materiałów węglowych gazami uwodorniającymi. Proponowano już przy uwodornianiu materiałów węglowych wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, w temperaturach powyżej 300°C i pod zwiększonym ciśnieniem stosowanie katalizatorów, zawierających chlorowec w stanie wolnym lub związanym.

Obecnie stwierdzono, że osiąga się korzystne wyniki, jeśli materiały węglowe traktuje się gazami uwodorniającymi w obecności katalizatorów, składających się ze związku jodu ze srebrem, miedzią, tytanem, cyną, manganem, niklem lub kobaltem, zwłaszcza jodku wzmiankowanych metali lub ich mieszaniny, oraz z związku metalu

grup 5 i 6 układu okresowego albo niklu i kobaltu.

Dobre wyniki dają przede wszystkim tlenki, wodorotlenki, siarczki lub węglany wzmiankowanych metali ciężkich.

Korzystnymi środkami dodatkowymi są również azotany, borany, fosforany, arseniany i seleniany metali grupy 5 i 6 układu perjodycznego oraz niklu i kobaltu.

Zwłaszcza korzystne wyniki osiąga się, stosując wspomniane związki jodu razem z siarczkami metali grup 5 i 6 układu perjodycznego albo niklu lub kobaltu. Jeśli pracuje się z dodatkami siarczków przytoczonych metali, można wspomniane związki jodu zastąpić innymi związkami chlorowcowymi, np. związkami bromu lub chloru

wzmiankowanych metali. W tych przypadkach można również stosować związek chlorowcowy chromu.

Katalizator według wynalazku stosuje się również na substancjach nośnikowych, które często działają katalitycznie, np. węgla aktywnym, żelu krzemionkowym, pumeksie, porowatych kształtkach z glinki wypalanej.

Do materiału wyjściowego dodaje się wspomnianych związków chlorowcowych w ilości 0,01 — 10% wagowych. Traktując pasty węglowe lub węglowodory o wysokim punkcie wrzenia, które opuściły naczynie reakcyjne razem z produktami reakcji, najlepiej jest stosować katalizator w ilości 0,01 — 5% wagowych, przy traktowaniu zaś ciekłego materiału węglowodorowego o wysokim punkcie wrzenia, gdy z naczynia reakcyjnego destylują benzyny i olej średni, a wyżej wrzące produkty pozostają w nim, korzystniej jest stosować większą ilość katalizatorów.

Jako materiał wyjściowy do procesu według wynalazku niniejszego stosuje się węgiel wszelkiego rodzaju, np. węgiel kamienny lub brunatny, jako taki lub w postaci pasty z olejem lub zawiesiny w oleju, łupki bitumiczne, torf, smoły, oleje mineralne, oleje bitumiczne lub ich produkty destylacji, przemiany lub ekstrakcji, np. produkty, uzyskane przez krakowanie lub uwodornianie rozkładowe. Dobre wyniki osiąga się również, uwodorniając asfalty lub żywice sposobem według wynalazku niniejszego.

Przy zastosowaniu katalizatorów według wynalazku niniejszego można prowadzić reakcję zarówno w fazie ciekłej, jak gazowej lub stałej.

Katalizator można wprowadzać do naczynia reakcyjnego w jakimkolwiek odpowiednim miejscu. Na przykład, można go mieszać z materiałem wyjściowym przed wprowadzeniem go do przestrzeni podgrzewania, jeśli się ją stosuje, albo po pod-

grzaniu tego materiału. Katalizator można również wprowadzić wprost do naczynia reakcyjnego. Przerabiając materiał wyjściowy w fazie gazowej, można wypełnić naczynie reakcyjne katalizatorem lub umieścić go na odpowiednich półkach, które mogą być ruchome.

Katalizator można stosować również w postaci doskonale rozdrobnionej, przyczem rozdrobnienie można doprowadzić nawet do osiągnięcia stanu koloidalnego. Stałe materiały węglowe można nasycać roztworem katalizatora.

Katalizator według wynalazku niniejszego może być stosowany z korzyścią we wszystkich procesach uwodorniania rozszczepiającego materiałów węglowych, np. węgla różnych gatunków, łącznie z lignitem, torfu, łupków bitumicznych i drzewa, olejów mineralnych, smoły i ich produktów destylacji, przemiany i ekstrakcji, w celu wytworzenia węglowodorów wszelkiego rodzaju, np. paliwa do silników, a zwłaszcza paliwa niestukającego, oleju średniego, ropy i olejów smarowych. Katalizator według wynalazku nadaje się do usuwania zanieczyszczeń niewęglowodorowych, np. związków siarkowych, tlenowych lub azotowych, z surowych materiałów węglowych przez działanie na nie wodorem lub gazami, zawierającymi lub wydzielającymi wodór, np. do rafinacji surowego benzolu lub surowego paliwa do silników lub oleju smarowego, jak również do przemiany organicznych związków tlenowych lub siarkowych w odpowiednie węglowodory lub produkty uwodornienia, np. fenoli lub krezoli w odpowiednie cykliczne węglowodory lub ich produkty uwodornienia. Wreszcie nadaje się do uwodorniania nienasyconych związków, zwłaszcza węglowodorów aromatycznych w celu wytworzenia węglowodorów hydroaromatycznych.

Wspomniane reakcje z wodorem albo z gazami, zawierającymi go, przeprowadza się w temperaturze 250° — 700°C najlepiej

w granicach 380° — 550°C. Ciśnienia stosuje się ponad 20 atm, zwykle powyżej 50 atm; w pewnych procesach, np. przy rafinacji surowego benzolu, lepiej jest stosować ciśnienia niższe, np. około 40 atm. Przeważnie jednak stosuje się 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru, utrzymywana w naczyniu reakcyjnym i w częściach z nim połączonych, waha się znacznie w zależności od rodzaju materiału wyjściowego i od rodzaju produktu żadanego. Zwykle stosuje się 400, 600, 1000 m³ lub więcej wodoru, w przeliczeniu na warunki normalne temperatury i ciśnienia, na 1 tonnę traktowanego materiału.

W procesie niniejszym można stosować wodór albo mieszaniny, zawierające wodór, np. mieszaninę wodoru z azotem lub gaz wodny, mieszaninę wodoru z dwutlenkiem węgla, siarkowodorem, parą wodną, metanem lub innymi węglowodorami. Poza tem można wytwarzać wodór w naczyniu reakcyjnym np. działaniem wody na węgiel.

Korzystnie jest wprowadzać stale świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale z niego usuwać produkty wytworzone. Można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których panują różne warunki temperatury i ciśnienia i w których stosuje się także różne katalizatory. Dostatecznie przemienione materiały można usuwać z każdego naczynia reakcyjnego. Materiał, niedostatecznie przemieniony, można skierować do ponownej przeróbki lub traktować w dalszym ciągu.

Benzyny, uzyskane według sposobu niniejszego, odznaczają się (jeśli pracuje się w fazie gazowej) zwykle tem, że frakcja, wrząca w temperaturze 110° — 190°C, posiada szczególnie małą zawartość wodoru, dzięki czemu jest ona tą frakcją benzyn, która nie powoduje stukania, jeśli się jej używa do silników spalinowych. Prócz po-

wyższych benzyn otrzymuje się olej średni, bogaty w wodór, który można stosować jako olej świetlny lub jako paliwo do silników Diesla, albo też można przemienić go w benzyny przez krakowanie lub dalsze uwodornianie.

Poniższe przykłady objaśniają, w jaki sposób należy przeprowadzać niniejszy proces w praktyce.

Przykład I. Z benzyny, którą otrzymano przez destylację oleju mineralnego, usuwa się frakcję, wrzącą w temperaturze 140° — 160°C, i prowadzi się ją razem z wodorem w temperaturze 550°C, pod ciśnieniem 200 atm, ponad katalizatorem, przygotowanym z mieszaniny kwasu molibdenowego, tlenku cynku i jodku srebra, jodku tytanu lub jodku niklu, przyczem ciśnienie cząstkowe uszlachetnionych produktów wynosi około 30 atm.

Otrzymuje się produkt reakcji, bogaty w związki hydroaromatyczne i wrzący poniżej 170°C. Jeśli produkt ten zmiesza się z benzyną, która ma skłonność do powodowania stukania, otrzymuje się paliwo, całkowicie pozbawione tej niepożądanej właściwości.

Przykład II. Przygotowuje się katalizator przez zmieszanie 70 części wagowych siarczku wolframu, wytworzonego przez rozkład siarkowolframianu amonowego lub przez traktowanie wolframianu amonu siarkowodorem pod ciśnieniem 5 atm i w temperaturze 410°C, z 30 częściami wagowymi bromku manganu. Ponad katalizatorem tym prowadzi się pary oleju średniego, otrzymanego z oleju mineralnego, razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze 440°C. Produkt zawiera 60% benzyn, których właściwości stukowe odpowiadają tymże właściwościom mieszaniny, zawierającej około 69 części izooktanu i 31 części *n* - pentanu. Olej średni jest bardzo bogaty w wodór, tak iż można go stosować wprost jako olej świetlny. Jeśli do siarczku wolframu nie dodaje się bromku manganu,

otrzymuje się benzyny o właściwościach stukowych, odpowiadających tymże właściwościom mieszaniny, zawierającej 63 części izooktanu i 37 części *n* - pentanu. Zamiast bromku manganu można do siarczku wolframu dodać bromku tytanu, chlorku kobaltu, bromku chromu, jodku miedzi lub 5% jodku cyny.

Zamiast wyżej wymienionych mieszanin można w naczyniu reakcyjnym umieścić na stałe kawałki prasowanego siarczku wolframu obok kawałków jakiegokolwiek ze wymienionych połączeń chlorowcowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów węglowych gazami uwodornia-

jącymi w obecności katalizatorów, znamieny tem, że stosuje się katalizator, składający się ze związku jodu ze srebrem, miedzią, tytanem, cyną, manganem, niklem lub kobaltem albo mieszaniny tych związków oraz ze związku metalu grup 5 i 6 układu okresowego lub niklu lub kobaltu, np. siarczku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że prócz związku jodu stosuje się inny związek chlorowcowy srebra, miedzi, tytanu, cyny, chromu, manganu, niklu lub kobaltu albo ich mieszaniny.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

