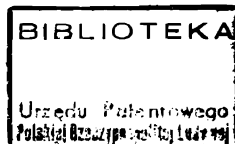


Warszawa, 20 stycznia 1934 r.

2

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19170.

Kl. 12 o, 1/05.

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

Sposób wytwarzania wartościowych węglowodorów z materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 3 kwietnia 1931 r.

Udzielono 6 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 5 kwietnia 1930 r. dla zastrz. 1÷4 (Austria); 4 marca 1931 r. dla zastrz. 5÷7 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy obróbki najrozmaitszych materiałów, zawierających węgiel, wodorem, względnie zawierającymi wodór albo odszczepiającymi go gazami, w wysokich temperaturach i pod ciśnieniem, przy czem materiały wyjściowe pod wpływem uwodorniania, redukcji lub rozszczepiania, ewentualnie kilku takich procesów, zostają przekształcone na wartościowe, przeważnie ciekłe produkty. Jako materiały wyjściowe w procesie tym stosuje się węgiel kamienny, węgiel brunatny, drzewo, torf, lignit i t. p., dalej produkty otrzymane z tych materiałów przez destylację, ekstrakcję, rozszczepienie i inne rodzaje obróbki, wreszcie

produkty dalszej przeróbki przez rozszczepianie (krakowanie), uwodornianie i t. d. Materiałami wyjściowymi mogą też być oleje mineralne, wszelkiego rodzaju bitumy, np. oleje skalne, oleje łupkowe, asfalty, woski ziemne i t. d. oraz produkty, wytworzone z tych materiałów.

Wiadomo, że uwodornianie powyższego typu materiałów, zawierających węgiel, prowadzi się w obecności najrozmaitszych katalizatorów, a zwłaszcza wobec metali i ich związków, jak tlenków, siarczków i t. d.

Wynalazek niniejszy opiera się na spostrzeżeniu, że przebieg procesu uwodornia-

nia można ulepszyć, prowadząc go w obecności siarkowodoru w kombinacji z pewnymi innymi katalizatorami, jeżeli ilość siarkowodoru odpowiednio dostosować.

Odpowiednimi katalizatorami do wykonania tego sposobu są żelazo, kobalt, nikiel, względnie związki tych metali, jak tlenki, wodorotlenki, siarczki i t. d.

Naogół zamiast stosowania gotowych siarczków okazało się korzystnym stosowanie związków tlenowych metali, jak np. wodorotlenku kobaltowego, oraz mniej lub więcej posunięte przeprowadzanie tych związków podczas procesu uwodorniania w związki siarkowe. Przypuszczalnie tworzą się tutaj związki metali z siarką niezupełnie identyczne ze zwykłymi siarczkami. Przy użyciu metali lub ich związków, dających się przekształcić w związki siarkowe, stosuje się siarkowodór, siarkę lub t. p. w ilościach większych od tych, jakie metal, względnie związek metalu, może związać w danych warunkach roboczych. Wogóle okazało się, że ilość siarkowodoru należy tak regulować, żeby nadmiar ten wynosił 1—15%, licząc w stosunku do materiału, przeznaczanego do uwodorniania. W granicach tych należy dla każdego poszczególnego przypadku ustalić nadmiar siarki przy pomocy doświadczeń wstępnych.

Zgodnie z powyższym, w materiałach wyjściowych, wolnych od siarki lub ubogich w siarkę i zawierających dodatek potrzebnych ilości metali, wzgl. ich związków, a zwłaszcza tlenków, można przez dodanie siarkowodoru tak nastawić ilość siarki, żeby osiągnąć najlepsze działanie.

Materiały wyjściowe, zawierające z natury odpowiednią ilość siarki, można przetabiać bezpośrednio z dodatkiem potrzebnej ilości materiałów pomocniczych. Materiały wyjściowe, zawierające większą ilość siarki od ilości potrzebnej do osiągnięcia działania optymalnego, nastawia się odpowiednio przez zmniejszenie w nich zawartości siarki.

Zamiast dodawać siarkowodór albo materiały wytwarzające ten gaz, jak np. siarkę, do bezsiarkowych albo ubogich w siarkę materiałów wyjściowych można również dodawać do nich materiały wyjściowe bogate w siarkę tak, żeby otrzymana mieszanina zawierała ilość siarki najdogodniejszą do wykonania uwodorniania. I naodwrot, można również w materiałach bogatych w siarkę przez dodanie do nich materiałów bezsiarkowych albo ubogich w siarkę nastawić zawartość siarki na optymalną w danych warunkach uwodorniania.

Uwodornianie prowadzi się naogół pod ciśnieniem przeszło 100 atm, ewentualnie wyższym, oraz w temperaturach między 350° a 600°C, korzystnie w obecności bardzo dużego nadmiaru wodoru; proces można prowadzić w sposób ciągły lub z przerwami.

Nadmiar wodoru można utrzymywać w obiegu kołowym, dbając o obecność takich ilości siarkowodoru w krążącym strumieniu wodorowym, żeby dzięki temu zwiększyć aktywność katalizatorów. A więc np. gazy odlotowe z procesu uwodorniania poddaje się częściowemu rozprężeniu i otrzymane przytem bogate w wodór odlociny (A) wprowadza się zpowrotem do procesu uwodorniania, utrzymując zawartość siarki w krążącym gazie uwodorniającym na takiej wysokości, że łącznie z siarkowodorem, wytwarzanym z siarki zawartej w materiale wyjściowym, zwiększa ona aktywność katalizatorów. Stężenie siarkowodoru w krążącym gazie uwodorniającym można nastawić na żadaną wartość, dobierając odpowiednio ciśnienie rozprężania, regulując temperaturę oraz czas zetknięcia między gazem a cieczą lub zapomocą podobnych zabiegów. Przy całkowitem rozprężaniu ciekłych produktów uwodorniania do ciśnienia atmosferycznego otrzymuje się jeszcze gaz bogaty w węglowodory (B), zawierający również znaczne ilości siarkowodoru.

W razie, gdy zawartość siarkowodoru

w gazie A nie wystarcza, można z gazu B znanymi metodami odciągnąć potrzebną ilość siarkowodoru i dodać ją do gazu A.

Zgodnie z inną postacią wykonania wynalazku, odlociny z procesu uwodorniania rozkłada się pod ciśnieniem roboczym na część ciekłą i gazową i tę ostatnią, złożoną głównie z wodoru, odprowadza się zpowrotem do naczynia reakcyjnego razem z takimi ilościami siarkowodoru, żeby w naczyniu tym otrzymać stężenie siarkowodoru, sprzyjające zwiększeniu aktywności katalizatorów.

Przy tym sposobie pracy pozostają do pokonania tylko nieznaczne różnice ciśnień, dlatego też wystarczą tu proste aparaty, dopuszczające również w razie potrzeby umiarkowane zwiększanie ciśnienia w celu łatwego osiągnięcia zpowrotem ciśnienia reakcyjnego. Podczas przeróbki materiałów bogatych w siarkę odlociny zawierają tak dużo siarkowodoru, że wprowadzanie zpowrotem niezmiennego gazu do procesu powoduje przekroczenie optymalnego stężenia siarkowodoru. W tych przypadkach usuwa się w znany sposób część siarkowodoru albo też usuwa się całą jego ilość, a następnie dodaje się zpowrotem do gazu tylko ilość potrzebną.

Do pochłaniania siarkowodoru można z powodzeniem stosować oleje ubogie w siarkę, przeznaczone do uwodorniania, i w ten sposób nastawiać w nich optymalną zawartość siarki.

Można także tylko część bogatych w wodór odlocin z procesu uwodorniania całkowicie albo w znacznym stopniu pozbawić siarkowodoru oraz przez domieszanie płókanego gazu do niepłókanego nastawiać odpowiednio zawartość siarkowodoru w gazie, doprowadzanym zpowrotem do naczynia reakcyjnego.

W pewnych okolicznościach żądane nastawienie optymalnego stężenia siarkowodoru w gazie, znajdującym się w obiegu kołowym, osiąga się w prosty sposób, spu-

szczając przez zawór określoną ilość odlocin zawierających siarkowodór oraz zastępując tę spuszczoną ilość odpowiednią ilością wodoru. Wodór, względnie siarkowodór, usunięty z odlocin można zpowrotem zużytkować. Można również oba zabiegi, t. j. usuwanie części gazu uwodorniającego oraz odciąganie pożądaných ilości siarkowodoru, skombinować ze sobą.

Oczywiście, we wszystkich tych zabiegach należy zawsze trwzględnie ilość świeżego wodoru, jaką należy dodać w celu zastąpienia wodoru zużytego. W przypadkach, w których zawartość siarkowodoru w odlocinach zawierających wodór nie jest wystarczająca do zapewnienia optymalnego podwyższenia aktywności katalizatorów, należy się postarać o dodanie brakującej ilości siarkowodoru, albo też do materiałów, przeznaczonych do uwodorniania, trzeba dodać takie ilości siarkowodoru, siarki albo innych związków siarkowych, wywołujących siarkowodór, żeby żądane stężenie siarkowodoru w naczyniu reakcyjnym zostało osiągnięte z całą pewnością.

We wszystkich postaciach wykonania niniejszego wynalazku dodaje się siarkowodór do krążącego strumienia gazu dopiero wtedy, gdy strumień przejdzie przez urządzenia tłoczące (pompy i t. p.), a więc bezpośrednio przed powrotem gazu do naczynia uwodorniającego.

Potrzebny siarkowodór można przytem doprowadzać również razem ze świeżym wodorem. Często, np. gdy zawartość wodoru w krążącym gazie zapewnia dokładnie stężenie optymalne w przestrzeni kontaktowej, zaleca się możliwie całkowite usunięcie zeń siarkowodoru przed przejściem gazu przez urządzenie tłoczące. Uskutecznia się to np. przy pomocy procesu płókania pod ciśnieniem roboczym, poczem za urządzeniem tłoczącym siarkowodór ten wprowadza się zpowrotem do obiegu kołowego. Taki sposób pracy, obok już wymienionych korzyści optymalnego nastawienia stężenia

siarkowodoru, zapewnia jeszcze dalszą korzyść, polegającą na tem, że zbytecznem się staje dla urządzeń tłoczących stosowanie materiałów odpornych na korozję, ponieważ nagryzające składniki gazu zostały tutaj całkowicie usunięte.

W praktycznem wykonaniu wynalazku można np. postępować jak niżej. Mieszaninę gazów albo par, uchodzącą z naczynia uwodorniającego, można przepuszczać przez odpowiednie urządzenia oziębiające, a następnie wprowadzać np. do pierwszej wieży płócznej. W wieży tej woda pod ciśnieniem spływa zgóry w kierunku przeciwnym ruchowi mieszaniny gazowej tak, iż wieża ta służy jednocześnie jako chłodnica zraszająca. Ściekającą mieszaninę, złożoną z wodnistej cieczy i oleistego kondensatu, rozdziela się, a warstwę wodną, zawierającą w roztworze siarczek amonu i główną ilość siarkowodoru oraz będącą jeszcze stale pod ciśnieniem, panującym w naczyniu reakcyjnem, doprowadza się np. do urządzenia Montejus'a. Stąd przetłacza się ją z dostatecznie wysoko sprężonym wodorem do drugiej wieży płócznej; tutaj też wchodzi gaz obiegowy, ewentualnie uwolniony prawie całkowicie od siarkowodoru przy pomocy cieczy alkalicznych w płóczce wtórnej oraz sprężony przy pomocy pompy obiegowej do potrzebnego ciśnienia roboczego. W drugiej wieży płócznej gaz ten zostaje obciążony potrzebnymi ilościami siarkowodoru, np. przy pomocy ścisłego zetknięcia z zawierającą siarkowodór cieczą płóczną z pierwszej wieży. Pochłanianie siarkowodoru zpowrotem można np. ułatwić przy pomocy ogrzewania. Mieszaninę gazu uwodorniającego i siarkowodoru wpuszcza się bezpośrednio z drugiej wieży do naczynia uwodorniającego.

Jako źródło dodawanego siarkowodoru mogą służyć kondensaty, otrzymane podczas skraplania pod ciśnieniem. Z kondensatów tych można siarkowodór odzyskiwać przez traktowanie cieczami płócznymi i od-

pędzanie go zpowrotem, np. zapomocą ogrzewania.

Można jednak również, jak już wspomniano powyżej, otrzymywać potrzebny siarkowodór z t. zw. frakcji metanowej, którą się otrzymuje podczas rozprężania kondensatu. Odlociny metanowe można np. przemywać mlekiem wapiennem, a związany przytem siarkowodór można uwolnić pod ciśnieniem przy pomocy kwasów. Dobrze jest wodór uwodorniania, wzgl. wodór dodatkowy, pod ciśnieniem reakcyjnem, ogrzewając go, przepuszczać przez ciecz płóczną, używaną poprzednio do płókania odlocin metanowych, i obciążać go w ten sposób siarkowodorem. Można również odlociny metanowe przemywać olejem, przeznaczonym do uwodornienia, i w ten sposób wprowadzać do procesu siarkowodór w takich ilościach, żeby łącznie z ilościami siarkowodoru, wprowadzanemi do naczynia reakcyjnego przez krążący strumień gazu, wytwarzać i utrzymywać w tem naczyniu optymalne stężenie siarkowodoru. Wreszcie można otrzymywać siarkowodór z odlocin metanowych np. drogą wypłókania, następnie przetworzyć go w zwykły sposób na siarkę i tak otrzymaną siarkę dodawać w takich ilościach do oleju przeznaczonego do uwodorniania, żeby siarka ta łącznie z siarkowodorem, wprowadzonym do procesu przez gaz uwodorniający, wytworzyła żądane stężenie siarkowodoru. W pewnych warunkach może być korzystnem poddawanie ciekłego produktu kondensacji częściowemu rozprężeniu, pod warunkiem, że ciśnienie pośrednie, do którego zostanie on rozprężony, dobrane będzie tak, że wytworzy się dzięki temu frakcja metanowa o odpowiedniej zawartości siarkowodoru.

Przykład I. 200 g pozostałości z ropy meksykańskiej o c. wł. 0,999 i zawartości siarki 2,97% ogrzewano w autoklawie w obecności 3% wodorotlenku kobaltowego i 5% siarkowodoru w ciągu godziny z wodorem, poczynawszy od 100 atm ciśnienia po-

czątkowego, do temperatury 460°C. Otrzymano 79% oleju o c. wł. 0,867, zawierającego 42% (co odpowiada 33% w stosunku do materiału wyjściowego) składników wrzących do 180°C.

Doświadczenie to, wykonane w tych samych warunkach, jednakże bez siarkowodoru, dało w stosunku do materiału wyjściowego tylko 26% benzyn wrzących do 180°.

Przykład II. 300 g angielskiej smoły z węgla kamiennego o c. wł. 1,062 i zawartości siarki 0,58% ogrzewano w obecności 5% wodorotlenku kobaltu i 5% siarki z wodorem od ciśnienia początkowego 110 atm w ciągu godziny do 475°C. Otrzymano 219 g oleju o c. wł. 0,834, zawierającego 34% węglowodorów, wrzących do 180°C. Bez siarkowodoru w takich samych warunkach otrzymano 240 g oleju o c. wł. 0,935, zawierającego tylko 23% składników wrzących do 180°C.

Przykład III. Smołę drzewną ogrzewano w obecności 5% wodorotlenku niklu i 8% siarkowodoru z wodorem od 110 atm ciśnienia początkowego w ciągu 1 godz. do temp. 440°C. Otrzymano 80% oleju o c. wł. 0,956, zawierającego 26,3% benzyn wrzących do 180°C.

Bez siarkowodoru otrzymano tylko 62% oleju o c. wł. 0,987, zawierającego 17,8% benzyn.

Przykład IV. Olej krezotowy o c. wł. 0,979 i zawartości siarki 0,9% oraz 4,5% składników wrzących do 180°C przepuszczano w sposób ciągły z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 470° — 480°C nad katalizatorem z wodorotlenku żelazawego na żelu krzemionkowym.

Stosunki ilościowe oleju i wodoru były tak dobrane, że na 1 kg oleju przypadało 1500 l wodoru.

Do wodoru dodano 1% siarkowodoru (licząc w stosunku do materiału wyjściowego — 2,3%). Otrzymano 79,3% oleju o c. wł. 0,914, zawierającego 50% (39,7% w

stosunku do materiału wyjściowego) benzyn wrzących do 180°C.

Pracując bez siarkowodoru, otrzymano 95,5% oleju o c. wł. 0,944, zawierającego 29% (27,7% w stosunku do materiału wyjściowego) benzyn wrzących do 180°C.

Przykład V. Średni olej ze smoły z węgla brunatnego o c. wł. 0,979 z zawartością siarki 0,9% uwodornia się pod ciśnieniem 200 atm w obecności katalizatora z wodorotlenku niklu w strumieniu wodoru w ten sposób, że na każdy kilogram oleju przypada 1560 l gazu uwodorniającego. Reakcję prowadzi się z dodatkiem 2% siarki, wprowadzonej do średniego oleju ze smoły z węgla brunatnego. Produkty reakcji rozpręża się do 100 atm i oziębia.

Na każdy kilogram użytego oleju uchodzi 970 litr. gazu (A), mierzonego w temperaturze 0° pod ciśnieniem 760 mm i zawierającego ok. 83% wodoru, 12,5% węglowodorów i 21,8 mg siarkowodoru w litrze. Gaz ten spręża się zpowrotem do ciśnienia 200 atm i po dodaniu 590 l świeżego wodoru poddaje się ponownie uwodornianiu. Podczas dalszego rozprężania do ciśnienia atmosferycznego otrzymuje się jeszcze 87 l gazu (B), zawierającego 13% wodoru, 79% węglowodorów metanowych i 90 mg siarkowodoru w 1 litrze.

Otrzymany produkt reakcji jest jasnym olejem o c. wł. 0,842 i zawiera 58% składników, wrzących do 180°, a nie zawiera zupełnie fenoli i prawie nie zawiera węglowodorów nienasyconych.

Jeśli ten sam średni olej z węgla brunatnego uwodorniać w tych samych warunkach, jednakże nie doprowadzając gazu A zpowrotem do procesu, lecz stosując na 1 kg materiału wyjściowego stale 1560 litrów świeżego siarkowodoru, otrzymuje się produkt uwodorniania o c. wł. 0,858, zawierający 5% fenolu i 11% węglowodorów nienasyconych i tylko 50% składników wrzących do 180°C.

Przykład VI. Surowy olej mineralny

o c. wł. 0,868 i zawartości siarki 2,6% uwodornia się w temperaturze 450° do 560° pod ciśnieniem wodoru, wynoszącym 200 atm. Jako katalizator służy wodorotlenek kobaltu. We wstępnych doświadczeniach próbnych ustalono, że optimum katalitycznej aktywności katalizatora kobaltowego dla tego oleju mineralnego istnieje w obecności 6% siarkowodoru, licząc w stosunku do oleju surowego.

Uwodornianie na dużą skalę prowadzi się tak, żeby na 1 kg oleju przypadało 1580 l gazu uwodorniającego. Gdy uwodornianie osiągnęło pełny bieg, po dodaniu 3% siarki do oleju mineralnego, okazało się że po skropleniu produktów reakcyjnych pod ciśnieniem 200 atm ułotniło się 1335 l gazu bogatego w wodór i zawierającego 95,8% wodoru i 2% metanu; gaz ten zawierał 30 mg siarkowodoru w 1 litrze.

A zatem z gazu odlotowego na każdy kilogram oleju otrzymuje się zpowrotem 37,8 g siarki. W celu utrzymania optimum potrzeba jednak tylko 30 g siarki. A zatem z 1335 l odlotem odprowadza się 335 l oraz uwalnia je od siarkowodoru przy pomocy alkalicznej zawiesiny wodorotlenku żelaza. Gaz, pozbawiony w ten sposób siarkowodoru, wprowadza się zpowrotem do reakcji wraz z 445 l świeżego wodoru i 1000 l nieprzemytego gazu odlotowego, zawierającego siarkowodór. Podczas rozprężania cieplego produktu skroplenia uchodzi jeszcze 113 l gazu, zawierającego 59% węglowodorów metanowych, 35% wodoru i 160 mg siarkowodoru w litrze.

Pracując w ten sposób, otrzymuje się 81,5% jasnego oleju o c. wł. 0,760. Wydajność benzyny wynosi 56% w stosunku do materiału wyjściowego.

Pracując bez dodatku siarki, tylko z gazem świeżym, otrzymuje się wydajność oleju 74%, a wydajność benzyny tylko 48%.

Praując w obiegu kołowym, bez obniżania zawartości siarki w doprowadzanych odlotach do ilości ściśle potrzebnej, po-

zwala się na wzbogacanie odlotów w siarkowodór, skutkiem czego wydajność benzyny spada szybko do 40% albo jeszcze niżej.

Jak wynika z powyższych przykładów, doprowadzając albo wytwarzając siarkowodór w odpowiednich ilościach, można wielokrotnie zwiększyć wydajność cennych olejów wrzących do 180° w porównaniu z wydajnościami, otrzymywanymi podczas uwodorniania takiego samego materiału wyjściowego przy użyciu takich samych metali, względnie związków metali, ale bez zastosowania siarki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wartościowych węglowodorów z materiałów zawierających węgiel, a zwłaszcza smoł, olejów i t. d. za pomocą katalitycznego uwodorniania w wysokich temperaturach pod ciśnieniem w obecności siarkowodoru, przy użyciu związków żelaza, kobaltu albo niklu jako katalizatorów, znamieny tem, że zawartość siarkowodoru w naczyniu reakcyjnym utrzymuje się w granicach od 1 do 15% w stosunku do uwodornianego materiału, dostosowując ją przytem do obrabianego surowca w ten sposób, by uzyskać wzmożone działanie użytych katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się tlenowe związki żelaza, kobaltu oraz niklu, przyczem ilość siarkowodoru zwiększa się o ilość, potrzebną do przeprowadzania tlenowych związków metali w związki siarkowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że zamiast siarkowodoru dodaje się, w razie potrzeby, materiały zdolne do wywiązywania siarkowodoru w warunkach roboczych, zwłaszcza wolną siarkę.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamieny tem, że nastawianie żadanego stężenia siarkowodoru uskutecznia się przez zmieszanie materiałów wyjściowych boga-

tych w siarkę z materiałami ubogimi w siarkę lub bezsiarkowymi.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamienny tem, że siarkowodór utrzymuje się w obiegu kołowym, przyczem ilość jego nastawia się na pożądane stężenie w wodorze, odprowadzanym zpowrotem do naczynia reakcyjnego.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że siarkowodór wprowadza się do gazu uwodorniającego dopiero po jego przejściu przez urządzenia tłoczące, tuż przed wejściem do komory reakcyjnej.

7. Sposób według zastrz. 5 i 6, zna-

mienny tem, że z krążącego gazu uwodorniającego przed jego przejściem przez pompy, sprężarki i podobne im aparaty odciąga się zawarty w nim siarkowodór albo inny nagryzający związek siarkowy, poczem siarkowodór ten po przejściu gazu uwodorniającego przez urządzenie tłoczące dodaje się zpowrotem w ilości potrzebnej.

Deutsche Gold- und
Silber - Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.