

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22844.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób wytwarzania płynnych węglowodorów.

Zgłoszono 15 września 1934 r.

Udzielono 22 lutego 1936 r.

Pierwszeństwo: 29 września 1933 r. (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy wytwarzania płynnych węglowodorów i ewentualnie innych organicznych związków przez uwodornianie destrukcyjne stałych materiałów węglowych, jak węgla, torfu, drzewa i t. d.

Znane jest napawanie stałych materiałów węglowych w stanie rozdrobnionym substancją katalityczną, rozpuszczoną w wodzie, i następne poddawanie materiału traktowanego uwodornianiu rozkładowemu. Okazało się jednakże, że pewne rodzaje węgla, zwłaszcza węgla kamiennego, nawet w stanie doskonale rozdrobnio-

nym mają małą zdolność adsorbowania katalizatorów z rozczyńców wodnych. Również węgiel brunatny adsorbuje często katalizator tylko na swej powierzchni, przyczem do wnętrza węgla nie przenika wcale albo przenika tylko nieznaczna ilość substancji katalitycznych. W celu osiągnięcia wysokiego stopnia upłynnienia materiałów węglowych w następnym procesie uwodorniania, jest jednakże rzeczą pożądaną, aby substancja katalityczna przeniknęła ziarna węglowe możliwie całkowicie i równomiernie.

Obecnie stwierdzono, iż powyższych

wad można uniknąć, napawając stały materiał węglowy roztworem katalizatora w rozpuszczalniku organicznym. Ewentualnie można dodawać dalsze ilości katalizatora tego samego lub innego rodzaju wstępnie, równocześnie albo następczo w procesie w sposób taki sam lub inny, od razu, dawkami lub w sposób ciągły. Jako katalizatory stosuje się np. związki metali grupy 2 — 8 układu okresowego, najlepiej związki metali grupy 5-tej i 6-tej, zwłaszcza związki molibdenu albo cyny, jak również związki kobaltu, żelaza albo ołowiu. Ponadto można stosować metaloidy, jak chlor, brom, antymon, selen albo ich związki. Z pośród związków metali korzystnie jest stosować haloidki, tlenki, sole kwasów sulfonowych, rodanki, związki fosforu, ewentualnie siarczki.

Jako odpowiednie rozpuszczalniki organiczne można wymienić organiczne kwasy lub ich bezwodniki, zwłaszcza o niskim ciężarze cząsteczkowym, jak kwas mrówkowy, kwas octowy, zwłaszcza kwas octowy lodowaty, bezwodnik kwasu octowego; aminokwasy, jak glikokol; ketonokwasy, jak kwas pirogronowy lub lewulinowy; amidy kwasowe, jak formamid; chlorki kwasowe, jak chlorek acetylowy, chlorek benzoilu; estry, jak estry octowe, octan glikolu, ester acetylooctowy, octan benzoilu, estry etylowe i metylowe kwasu mrówkowego, szczawiowego, benzoesowego i salicylowego, ester etylowy kwasu borowego; kwas glicerynowy, kwas mlekowy, kwas ksantogenowy, kwas ftalowy, estry metylowe kwasu trójchlorooctowego, kwas winowy; alkohole, jak np. alkohol metylowy, etylowy, benzylowy, amylowy, izopropylowy; ponadto glikol, gliceryna i cykloheksanol oraz ketony, jak aceton, acetylaceton, acetonyloaceton, etylopropyloketon, cykloheksanon i acetofenon; aldehydy, jak benzaldehyd i fenyloacetaldehyd; nityle, jak acetonityle, benzonityl; aminy, np. pirydynę, chinolinę, anilinę, etyloanilinę,

etyloaminę, benzyloaminę, metyloanilinę i metyloaminę; nitrozwiązki, jak nitrobenzen i nitrometan, wreszcie etery, jak eter etylowy, eter benzylowy i dwufenyloeter. Można również stosować mieszaniny tych rozpuszczalników.

Kwas molibdenowy, molibdenian amonu, chlorki lub rodanki metali grupy żelaza, szczawian cyny, fosforomolibdenian amonu albo siarczki, np. żelaza lub cyny, można stosować, rozpuszczone w formamidzie; chlorki metali grupy żelaza albo grupy 6-tej, zwłaszcza molibdenu, albo rodanki molibdenu, wolframu lub żelaza stosuje się w roztworze acetonu. Chlorek kobaltu, chlorek żelaza, rodanek kobaltu i molibdenu, haloidki molibdenu i kwas molibdenowy stosuje się w roztworze acetyloacetonu albo estru acetylooctowego. Również dobre rezultaty dają roztwory haloidków molibdenu, kobaltu i żelaza w acetonitylu. Ponadto można stosować związki wolframu, jak kwas wolframowy, wolframian amonu, jak również haloidki metali grupy 5 — 8 układu okresowego, rozpuszczone w benzonitylu. Sole kwasów sulfonowych i haloidki są łatwo rozpuszczalne w słabych zasadach aromatycznych i heterocyklicznych, np. anilinie lub pirydynie. Wreszcie alkohole okazały się dobrymi rozpuszczalnikami rodanków, soli sulfokwasów i haloidków.

Materiał węglowy spryskuje się lub napawa, np. w stanie doskonale rozdrobnionym, roztworem katalizatora w temperaturze zwykłej lub podwyższonej i następnie, ewentualnie, oddestylowuje rozpuszczalnik.

Ilości katalizatora są stosunkowo małe; przeważnie stosuje się 0.01% lub jeszcze mniej w stosunku do stałego materiału węglowego. Jednakże można również stosować większe ilości katalizatora, np. 1 ÷ 5% lub jeszcze więcej.

Często korzystnie jest usunąć z popiołu, zawartego w węglu, całkowicie lub czę-

ściowo składniki, działające zasadowo, albo zobojętnić je środkami, działającymi kwaśno, np. kwasem lub kwaśną solą.

Węgiel, traktowany wstępnie w powyższy sposób, zarabia się następnie na pastę z olejem wysokowrzącym albo mieszaniną, zawierającą olej wysokowrzący oraz olej średni, i następnie poddaje działaniu gazów uwodorniających w podwyższonej temperaturze, najlepiej pod ciśnieniem.

Dużą korzyść daje niniejszy wynalazek przez to, że katalizator jest dokładnie wymieszany ze stałym materiałem węglowym, zwłaszcza węglem kamiennym, dzięki czemu osiąga się duże wydajności płynnych produktów oraz produkty o doskonałym gatunku.

Wspomniane uwodornianie przeprowadza się zwykle w temperaturach $380^{\circ} - 550^{\circ}\text{C}$. Ciśnienia stosowane wynoszą zwykle ponad 20 atm, a z reguły powyżej 50 atm. Naogół jednak wchodzi w rachubę ciśnienia 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru, utrzymywana w przestrzeni reakcyjnej oraz częściach urządzenia, z nią połączonych, waha się znacznie w zależności od rodzaju przerabianego materiału wyjściowego albo w zależności od pożądaných wyników. Naogół stosuje się 400, 600, 1000, 2000, 3000 m^3 lub więcej wodoru, mierzonego w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia, na 1 tonnę traktowanego materiału węglowego.

Korzystnie jest stale wprowadzać świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale usuwać z niego wytworzone produkty. Ewentualnie, stosuje się kilka naczyń reakcyjnych, w których utrzymuje się różne temperatury oraz ciśnienia oraz stosuje różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcji usuwa się z każdego naczynia reakcyjnego. Materiały, które niedostatecznie przereagowały, zwraca się albo traktuje w dalszym naczyniu reakcyjnym.

Proces przeprowadza się najlepiej w płynącym strumieniu gazów uwodorniających. Gazy, użyte do reakcji, mogą być utworzone z samego wodoru albo z mieszanin, zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru z azotem, albo gazu wodnego albo wodoru, zmieszanego z dwutlenkiem węgla, siarkowodoru, pary wodnej, metanu lub innych węglowodorów. Poniższy przykład objaśnia, jak należy niniejszy wynalazek przeprowadzić w praktyce. Podane są procenty wagowe, o ile inaczej nie zaznaczono.

Przykład. Doskonale rozdrobniony węgiel kamienny z Zagłębia Ruhry, którego składniki zasadowe zobojętniono rozcieńczonym kwasem siarkowym, spryskuje się alkoholem metylowym, w którym rozpuszczono kwas molibdenowy, w taki sposób, iż węgiel adsorbuje 0,02% kwasu molibdenowego. Następnie suszy się węgiel i odzyskuje wyparowany alkohol przez skroplenie. Tak wstępnie potraktowany węgiel zarabia się na pastę w stosunku 1 : 1 z olejem, uzyskanym z tego samego węgla, i następnie traktuje wodorem pod ciśnieniem 200 atm w 470°C . W ten sposób przemienia się 92,5% węgla w produkty przeważnie płynne, zawierające 3,7% asfaltu. Jeśli natomiast węgiel spryskuje się wodnym roztworem molibdenianu amonu w taki sposób, iż węgiel wykaże 0,02% kwasu molibdenowego, i następnie podda uwodornieniu w tych samych warunkach, ulegnie przemianie tylko 87,5% węgla na produkty przeważnie płynne, zawierające 5% asfaltów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania płynnych węglowodorów i ewentualnie innych związków organicznych ze stałych materiałów węglowych, jak węgla, torfu, drzewa i tym podobnych, w stanie rozdrobnionym, najlepiej w postaci pasty, przez uwodornianie w obecności katalizatorów, znamieny tem,

że wspomniane materiały węglowe napawa się przed ich uwodornieniem roztworem katalizatora w rozpuszczalniku organicznym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się kwasy lub ich bezwodniki, aminokwasy, ketonokwasy, amidy kwasowe,

chlorki kwasowe, estry, alkohole, ketony, aldehydy, nitryle, aminy, związki nitrowe.

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