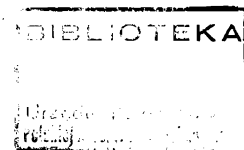


Warszawa, 6 listopada 1933 r. 2

URZĄD PATENTOWY



C07c 15/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18654.

Kl. 12 o, 1/01.

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

Sposób wytwarzania benzenu i jego homologów z naftalenu.

Zgłoszono 11 października 1929 r.

Udzielono 24 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo 13 października 1928 r. (Niemcy).

Wiadomo, że rozmaite ciała zawierające węgiel, jak węgiel kopalny, jego produkty przemiany, rozszczepienia lub destylacji, uwodornia się w obecności katalizatorów przez działanie wodorem przy wysokich ciśnieniach i temperaturach.

Proponowano stosowanie różnych katalizatorów, między innymi katalizatorów molibdenowych i wolframowych oraz zawierających związaną siarkę. Również znaniem jest prowadzenie tego rodzaju procesów uwodorniania za pomocą wodoru, zmieszanego z innymi gazami lub parami, jak azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla, para wodna, siarkowódór, metan i t. d.

Według patentu polskiego Nr 14354 uwodornia się takie ciała, jak węgiel, smoły, oleje i t. d. za pomocą wodoru lub zawierających wódór gazów w ten sposób, że na materiał wyjściowy działa się wodorem w podwyższonej temperaturze i przy wyższych ciśnieniach w obecności siarkowodoru lub ciał wydzielających siarkowódór (w ilościach 1 ÷ 12% siarkowodoru w stosunku do materiału poddawanego uwodornianiu) i przy współdziałaniu molibdenu, wolframu lub ich związków.

Wynalazek niniejszy dotyczy uwodorniania naftalenu. Przy działaniu wodorem na naftalen w wyższych temperaturach w

obecności katalizatorów i pod ciśnieniem można, jak wiadomo, otrzymać w zależności od warunków pracy pierwotne produkty uwodorniania, jak tetra- i dekanafalen, lub też węglowodory szeregu benzenowego, względnie mieszaniny wymienionych ciał o rozmaitym składzie.

Wynalazek niniejszy dotyczy wyłączenie wytwarzania benzenu i jego homologów z naftalenu. Cel ten osiąga się przez uwodornianie naftalenu przy wysokich ciśnieniach w temperaturach powyżej temperatury przełomowej, w obecności katalizatorów molibdenowych lub wolframowych lub jednych i drugich w obecności 1÷10% siarkowodoru w stosunku do materiału wyjściowego.

W angielskim druku patentowym Nr 253507 Kling'a i Florentin'a opisana jest metoda, przy stosowaniu której pracuje się w temperaturach między 350° a 460° pod wzmożonym ciśnieniem, stosując sole kwasów chlorowcowych, w szczególności chlorki metali ziem alkalicznych, glinowców i żelaza. Przy użyciu katalizatorów mieszanych, składających się z chlorku żelazowego i glinowego, można według tego druku patentowego przez 2½ godzinne działanie wodorem na naftalen przetworzyć 60% użytego naftalenu w olej lekki, którego przeważna część odparowuje między 100° a 200°C. W nieobecności katalizatorów lub w razie użycia innych, niż wspomniane poprzednio sole kwasów chlorowcowych, udaje się według wspomnianego angielskiego druku patentowego przeprowadzić zaledwie około 30% naftalenu w produkt płynny, składający się w danym razie przeważnie z tetrahydronaftalenu.

Według szwajcarskiego patentu Nr 123330 i szwajcarskiego patentu dodatkowego Nr 127689 traktuje się naftalen w temperaturach od 200° do 500°C w obecności katalizatorów i pod dowolnym ciśnieniem parą wodną, względnie wodorem lub mieszaninami gazowymi, zawierającymi

wodór. Jako katalizatory zaleca się przytem pierwiastki działające odwodorniająco, jak nikiel, kobalt i żelazo, poza tem działające odwodorniająco tlenki, np. molibdenu, wanadu, wolframu, manganu, chromu, ewentualnie w połączeniu z aktywatorami, jak np. tlenkami 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 kontaktowe, zwłaszcza siarkę, należy wedle wskazówek patentu usunąć, o ile tylko można, przed uwodornieniem naftalenu. Jako produkty reakcji otrzymuje się oprócz niezmienionego naftalenu płynne węglowodory, które mają się składać głównie z benzenu, toluenu i ksylenu, a ponadto gazowych węglowodorów nasyconych.

Według angielskiego patentu Nr 283600 uwodornia się cyklowe połączenia, między innymi i naftalen, w temperaturach powyżej 300° pod ciśnieniem zmniejszonym, zwykłym lub nieco zwiększonym zapomocą wodoru, w obecności mieszanych katalizatorów. Jako katalizatory mieszane, które szczególnie nadają się do uzyskania benzenu i jego najbliższych homologów, wskazane są takie, któreby zawierały 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 t. d. I tu zalecane jest usunięcie trucizn kontaktowych, jak np. siarki, przed uwodornieniem.

Z pośród wielkiej ilości katalizatorów, zalecanych dotąd do użycia przy przeprowadzeniu uwodorniania naftalenu, wyróżniają się związki molibdenu i wolframu, jak np. kwas molibdenowy, kwas wolframowy, molibdeniany, wolframiany i t. d., które, w połączeniu z określonymi ilościami siarko-

wodoru lub ciał, które są zdolne przy odpowiednich warunkach pracy wytwarzać siarkowodór, jak np. siarka, szczególnie sprzyjają przeróbce naftalenu na benzen lub węglowodory szeregu benzenowego.

Przez współdziałanie siarkowodoru ze związkami molibdenu albo wolframu, albo z molibdenem i wolframem w stanie metalicznym i przy użyciu wysokich ciśnień i temperatur o odpowiedniej wysokości można użyty naftalen przetworzyć nadzwyczaj szybko i z wielką wydajnością w benzen lub jego homologi, wytwarzając przytem w sposób bezpośredni produkty, które się odznaczają wysokim stopniem czystości i wskutek tego nie potrzebują rafinowania.

Proponowano już prowadzenie procesu uwodorniania w obecności katalizatorów, które zawierają związaną siarkę, jak np. siarczek żelaza, siarczek molibdenu i t. d., ewentualnie w ten sposób, żeby wzajemne działanie na siebie metali albo tlenków metali z jednej strony, a siarki i jej związków z drugiej strony wytwarzało odpowiednie siarczki na początku procesu uwodorniania. Poza tem proponowano też stosowanie przy uwodornianiu mieszanin gazowych, któreby zawierały tlenek węgla, siarkowodór i t. d.

Dotąd jednak przy uwodornianiu naftalenu siarka i związki siarkowe uchodziły za trucizny kontaktowe i miały być, wedle znanych pomysłów, usuwane, o ile możliwości przed rozpoczęciem procesu uwodorniania.

Dla osiągnięcia działania proponowanej kombinacji katalitycznej nie wystarcza wcale, aby siarkowodór był obecny wogóle, czy też w dowolnej ilości; przeciwnie, ilość siarkowodoru musi być tak dobrana, żeby ulepszyć katalityczne działanie reszty katalizatorów (związki molibdenowe, wzgl. wolframowe). Ogólnie biorąc, dla osiągnięcia działania kombinacji potrzebne są $1 \div 10$, a jeszcze lepiej $2 \div 5$ części siar-

kowodoru na 100 części naftalenu. Stosunki ilościowe, najlepiej nadające się w każdym wypadku, łatwo obliczyć na próbach wstępnych.

Poza tem ważnem jest należyte dobranie ilości użytego wodoru, wysokości ciśnienia, a zwłaszcza wysokości temperatur. Wodoru używa się celowo w znacznym nadmiarze, np. takim, że wynosi wielokrotność ilości zużywanej przez reakcję. Podczas gdy wzmiankowane na początku metody, o ile wymieniają pomiędzy katalizatorami związki molibdenowe i wolframowe, wskazują, że można pracować pod ciśnieniem zwykłym, zmniejszonym lub słabo zwiększonym, to metoda niniejsza wymaga wysokich ciśnień, zwłaszcza ciśnień ponad 100 atm, np. od 100 do 500 atm.

Jeżeli się podda naftalen ogrzewaniu pod ciśnieniem wraz z nadmiarem wodoru w obecności odpowiedniej kombinacji katalizatorów, to przy dojściu do określonej temperatury następuje nagły jej spadek, który odpowiada pochłonięciu przez naftalen przynajmniej $3 \div 4$ kaloryj kilogramowych na gramodrobinę. Bezpośrednio potem zjawia się silne podwyższenie temperatury, np. o 100° i więcej. Punkt spadku temperatury leży naogół w ciasných stosunkowo granicach, między 460° a 500°C , zależnie od warunków pracy. Np. przy pracy z kwasem wolframowym jako katalizatorem, odbywającej się w obecności odpowiednich ilości siarkowodoru, przy cząstkowym ciśnieniu wodoru 250 atm punkt spadku temperatury leży w pobliżu 480° .

Według wynalazku postępuje się w ten sposób, że po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej aż do punktu spadku temperatury ogrzewanie prowadzi się tak, żeby materiał, podlegający reakcji, utrzymać w temperaturze powyżej punktu spadku temperatury. Okazało się korzystnem pracować w ten sposób, aby proces przeprowadzać w temperaturze, leżącej przynajmniej o 20°

powyżej punktu spadku temperatury. Jeśli np. punkt spadku temperatury znajduje się przy 480°C , to, pracując w temperaturze np. $500^{\circ} \div 510^{\circ}\text{C}$, otrzymuje się produkt, zawierający obok benzenu znaczne jeszcze ilości jego homologów, jak toluenu, ksylenu i t. p.

Dalsze podwyższenie temperatury działa z jednej strony przyspieszająco, z drugiej zaś strony w kierunku wzmoczenia wydajności benzenu. W temperaturze 540°C i wyżej otrzymuje się produkty reakcji, składające się przeważnie z samego benzenu. Najwyższe dopuszczalne granice temperatury można zawsze ustalić bez trudu przez wstępne próby. Zbyt długiego ogrzewania należy unikać, bo daje powód do dalszego rozszczepiania się węglowodorów.

Wysokie ciśnienie cząstkowe wodoru, wynoszące np. $95 \div 97\%$ ciśnienia całkowitego, ułatwia wytwarzanie się benzenu. Niższe ciśnienie wodoru, wynoszące np. $75 \div 80\%$ ciśnienia całkowitego, ułatwia tworzenie się homologów, jak toluen i ksylen.

Jako materiałów wyjściowych można również użyć produktów pierwotnego uwodorniania naftalenu, jak tetrahydronaftalen i dekahydronaftalen, ewentualnie w ten sposób, że materiały takie, pochodzące z poprzednich procesów, poddaje się z powrotem działaniu uwodorniania, celem przetworzenia ich razem ze świeżo wziętym naftalenem na węglowodory szeregu benzenowego.

Proces można przeprowadzić w sposób nieciągły lub ciągły z płynącym strumieniem gazu. W ostatnim wypadku należy zważać na to, żeby stosunki ilościowe naftalenu, wodoru i siarkowodoru były stałe, jak również szybkość przepływu prądu mieszaniny gazowej i parowej przez komorę reakcyjną, względnie, żeby zawartość siarkowodoru w czasie procesu utrzymać w granicach korzystnych dla reakcji.

W sposobie według wynalazku zawartość siarki w surowym naftalenie uwzględnia się przy dodawaniu siarki lub jej związków.

Przykład I. 800 g oczyszczonego naftalenu ogrzewa się do 500° w przeciągu godziny w autoklawie o 20 l pojemności z 16 g kwasu molibdenowego (2%) i 32 g siarki (4%) z wodorem pod ciśnieniem początkowym 120 atm. Czas rozgrzewania wynosił 35 minut, ciśnienie wzrosło do 273 atm. Otrzymano 437 g jasno żółtego oleju o ciężarze właściwym 0,892. Przy destylacji według Englera przeszło do 100° 12%, między 100° a 180° — 72%, między 180° a 205° — 11%. Obydwie pierwsze frakcje składały się z benzenu, względnie jego homologów. Ilość otrzymana, przerachowana na toluen, wyniosła 64% teoretycznej.

Przykład II. 500 g oczyszczonego naftalenu ogrzewa się do 540° w przeciągu godziny w autoklawie o 20 l pojemności z 16 g kwasu molibdenowego (2%), 32 g siarki i z wodorem pod ciśnieniem początkowym 120 atm. Otrzymano 224 g prawie bezbarwnego oleju o ciężarze właściwym 0,878. Przy destylacji według Englera przeszło do 100° — 97%. Produkt reakcji zatem składał się prawie wyłącznie z czystego benzenu. Ilość otrzymana, przerachowana na benzen, wyniosła 72% teoretycznej.

Przykład III. 800 g oczyszczonego naftalenu ogrzewa się w autoklawie o 20 l pojemności z 16 g kwasu wolframowego (2%) i 36 g siarki (4,5%) z wodorem pod ciśnieniem 120 atm. Minutę po osiągnięciu temperatury 500° ogrzewanie wstrzymano i dano produktowi ostygnąć. Otrzymano 552 g jasnego płynu o ciężarze właściwym 0,905. Przy destylacji według Englera przeszło do 180° — 88%. Ilość otrzymana, przerachowana na toluen, wyniosła 83,7% teoretycznej.

Przykład IV. 800 g oczyszczonego naftalenu ogrzano do 500° w przeciągu go-

dziny w autoklawie o pojemności 20 l z 16 g kwasu wolframowego z wodorem pod ciśnieniem początkowym 120 atm. Ilość otrzymanych węglowodorów szeregu benzenowego, przerachowana na toluen, wynosiła tylko 59% teoretycznej.

Przykład V. 800 g surowego naftalenu z zawartością siarki, wynoszącą 0,31%, ogrzano w przeciągu godziny do 500° w autoklawie o pojemności 20 l z 20 g kwasu wolframowego, 8 g siarki i wodorem pod ciśnieniem początkowym 120 atm. Otrzymano 544 g lekko żółtawo zabarwionego płynu o ciężarze właściwym 0,881, z którego w czasie destylacji według Englera do 100° przeszło 25%, między 100° a 180° — 56%. Ilość otrzymana, przerachowana na toluen, wyniosła 76% teoretycznej.

Przykłady I, III i V pokazują, że pracując w temperaturach leżących tylko nieco wyżej nad punktem spadku temperatury i stosując względnie niskie ciśnienia cząstkowe wodoru, otrzymuje się produkty, które składają się przeważnie z homologów benzenu, podczas gdy przykład drugi pozwala stwierdzić, że przy użyciu wyższych temperatur (leżących o 60° ponad punktem spadku) i wyższych ciśnień cząstkowych wodoru otrzymuje się produkt, składający się prawie wyłącznie z benzenu.

Przykład trzeci wskazuje, że już przy bardzo krótkotrwałym nagrzewaniu można otrzymać pomyślne rezultaty.

Porównanie przykładu trzeciego z przykładem czwartym, gdzie praca odbywa się bez obecności siarkowodoru, unaocznia zalety użytej kombinacji katalizatorów: siarkowodór — kwas wolframowy w porówna-

niu z użyciem samego tylko kwasu wolframowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania benzenu i jego homologów z naftalenu przez oddziaływanie na naftalen wodorem w obecności katalizatorów w wysokich temperaturach pod ciśnieniem, znamieny tem, że jako katalizatorów używa się związków molibdenu albo wolframu lub obu łącznie w połączeniu z takimi ilościami siarkowodoru, względnie materiałów wydzielających siarkowodór, jak np. siarka, żeby ogólna ilość siarkowodoru wraz z siarkowodorem, powstającym z siarki surowego naftalenu, stanowiła 1 do 10%, najlepiej 2 do 5% ilości naftalenu, przyczem cząstkowe ciśnienie wziętego w nadmiarze wodoru wynosi ponad 100 atm, zaś temperaturę utrzymuje się ponad 500°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że w celu wytworzenia w pierwszym rzędzie benzenu pracuje się w temperaturach powyżej 560°C, utrzymując cząstkowe ciśnienie wodoru w granicach 95 ÷ 97% całkowitego ciśnienia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że w celu wytwarzania homologów benzenu utrzymuje się cząstkowe ciśnienie wodoru w granicach 75 ÷ 80% całkowitego ciśnienia.

Deutsche Gold-
und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.