

URZĄD PATENTOWY

C10g 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19089.

Kl. 12 o, 1/05.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania cennych produktów płynnych z węgla lub innych zawierających go materiałów.

Zgłoszono 29 stycznia 1930 r.

Udzielono 29 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 8 lutego 1929 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania cennych produktów płynnych z węgla lub materiałów zawierających węgiel, jak np. maź, smoła węglowa, rozmaite przetwory naftowe, odpadki naftowe, lignit, celuloza i t. d.

Wiadomo, że w drodze obróbki materiałów tych w temperaturze podwyższonej i pod wysokim ciśnieniem wodorem można przetworzyć je w cenniejsze produkty, a zwłaszcza płynne paliwa, nadające się do napędzania silników spalinowych.

Znane są już rozmaite sposoby przyspieszania wspomnianej reakcji przez zastosowanie katalizatorów.

Jako katalizatory stosowano metale i

związki metali, a również niemetaliczne pierwiastki lub ich związki. Między innymi stosowano też molibden lub związki molibdenowe.

Wykryto obecnie, że przy wytwarzaniu cennych produktów płynnych z węgla lub innych materiałów zawierających węgiel, np. mazi, smoły węglowej, rozmaitych produktów naftowych, odpadków naftowych, lignitu, błonnika i t. d., w drodze obróbki materiałów tych wodorem lub zawierającym wodór gazem pod wysokim ciśnieniem uzyskuje się szczególnie pomyślne skutki, jeśli prowadzić reakcję z zastosowaniem katalizatora, sporządzonego przez pochłanianie koloidalnego molibdenu lub

kołoidalnych związków molibdenowych, np. tlenku molibdenu, zapomocą materiału chłonnego, jak węgla odbarwiającego lub rozdrobnionego węgla, np. drobno sproszkowanego węgla brunatnego.

Katalizator ten można stosować z korzyścią przy redukcji zapomocą wodoru pod ciśnieniem substancji organicznych zawierających tlen, np. fenolów, krezolów lub podobnych cyklicznych związków organicznych albo mieszanin tych związków, samych lub w połączeniu z węglowodorami, przyczem reakcjom tym nie powinno towarzyszyć dostrzegalne rozszczepianie.

Przykład poniższy wyjaśnia otrzymanie wysoko katalitycznej masy wspomnianego typu.

15 g molibdenianu amonu rozpuszcza się w 400 cm³ wody, poczem dodaje się 100 cm³ 3 do 4 normalnego kwasu siarkowego. Roztwór ogrzewa się prawie do wrzenia, a następnie redukuje siarkowodorem, przyczem tworzy się niebiesko zabarwiony roztwór kołoidalny. Do tego kołoidalnego roztworu dodaje się 40 g pochłaniacza, znanego pod nazwą „Carboraffin”, który pochłania całą ilość substancji kołoidalnej, wskutek czego roztwór się odbarwia. Zamiast „Carboraffinu” można użyć równoważnej ilości miążko rozdrobnionego węgla brunatnego. Proszek węglowy (kamienisty lub drzewny), zawierający kołoidalny związek molibdenowy, odsącza się, przeemywa niewielką ilością wody i suszy najprzód w zwykłej temperaturze, a następnie w temperaturze od 50° do 60°C.

Opisana powyżej masa katalityczna wykazuje pewne doniosłe zalety, zwłaszcza przy obróbce nią fenoli, krezoli, i t. d. Przedewszystkiem ciężar właściwy molibdenu katalitycznego zostaje znacznie zmniejszony dzięki obecności proszku węglowego (kamiennego lub drzewnego), co pozwala zawiesić z łatwością katalizator w wyjściowych materiałach ciekłych bez obawy oddzielania się go podczas dalszej obróbki.

Dalsza zaleta masy katalitycznej polega na tem, że fenole, krezole i t. d. zostają pochłonięte przez proszek węglowy, już zawierający molibden w miążkorozdrobnionym stanie, co stwarza najkorzystniejsze warunki dokładnego zetknięcia składników reakcji z katalizatorem. Ponadto wykryto, że po obróbce masa katalityczna pozostaje w postaci proszku, który łatwo można oddzielić i użyć do następnej obróbki bez specjalnego procesu regeneracji. Ma to duże znaczenie, ponieważ częstokroć trudno jest regenerować czynniki katalityczne, które były uprzednio zmieszane dokładnie z rozmaitemi substancjami. Czynniki te po usunięciu produktów reakcji tworzą kleistą masę, której nie można zaraz użyć zpowrotem do tego samego procesu.

W celu wykonania procesu według wynalazku materiały wyjściowe mieszają się dokładnie z masą katalityczną i ogrzewa z wodorem pod ciśnieniem. Wystarcza częstokroć stopniowe podgrzewanie masy aż do żądanej temperatury reakcyjnej, która wynosi np. około 450°C, poczem przerywa się ogrzewanie i pozwala masie stygnąć. Wytworzone produkty można usunąć w odpowiedni sposób, np. zapomocą dekantacji albo destylacji produktów ciekłych; w tym ostatnim przypadku można jednocześnie zastosować destylację cząstkową. Produkty można również usuwać jeszcze przy dość wysokiej temperaturze.

W razie potrzeby ogrzewanie masy można prowadzić dalej przez pewien przeciąg czasu po właściwej reakcji, przyczem masę utrzymuje się w przybliżeniu w temperaturze reakcyjnej albo nieco wyższej lub też nieco niższej.

Poniższe przykłady wyjaśniają sposób wykonania wynalazku w praktyce.

Przykład I. Surowe krezole, wrzące głównie między 190°C i 205°C, ogrzewa się w autoklawie z wodorem pod ciśnieniem, w obecności katalizatora, otrzymanego w sposób opisany powyżej i zawieszonego w ma-

terjale reakcyjnym. Masę ogrzewa się aż do uzyskania temperatury 450°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie pozwala się jej ostygnąć i odciąga się wytworzone produkty. 78% na wagę surowych fenoli zostało przetworzonych na węglowodory cykliczne, wrzące głównie od 90°C do 110°C, przyczem jednocześnie utworzyła się woda, odpowiadająca 16% na wagę surowych krezoli. Produkty pozostałe nie zawierały krezoli.

Węglowodory ciekłe, wytworzone w ten sposób, wrzące głównie od 90° do 110°C, wykazują bardzo cenne właściwości i nadają się jako paliwo do wysokoprężnych silników spalinowych, zwłaszcza ze względu na to, że zapobiegają „stukaniu”. Produkty ciekłe, otrzymane zgodnie z wynalazkiem, nadają się do mieszania z rozmaitymi węglowodarami naftowymi, jak benzyna i t. d., w celu osłabiania wybuchów w silniku.

Przykład II. Olej wrzący powyżej 300°C, zawierający 23% krezoli, ogrzano w autoklawie z wodorem pod ciśnieniem w obecności 10% masy, złożonej z tlenku molibdenu, rozproszonego koloidalnie w węglu odbarwiającym, przyczem ilość molibdenu równoważna jest 3,5% Mo_2O_3 w stosunku do wagi oleju wyjściowego. W ciągu 42 minut temperatura masy stopniowo wzrastała od temperatury pokojowej do mniej więcej 450°C, zaś ciśnienie początkowe wzrosło do 100 kg/cm². Natychmiast po upływie wspomnianych 42 min. przerwano ogrzewanie i usunięto jeszcze gorące produkty reakcji. W ten sposób otrzymano 3,5% gazu, około 5% wody, 34,6% benzyny, wrzącej do 220°C, 46,5% nafty, wrzącej od 220° do 300°C, 1,1% krezoli i 7,4% ciężkiej pozostałości. Benzyna była prawie bezbarwna, a nafta posiadała odcień blado-żółty.

Przykład III. Surowe krezole, wrzące głównie od 190° do 205°C, ogrzewano w autoklawie z wodorem pod ciśnieniem w obecności katalizatora, zawierającego koloidalnie rozproszony tlenek molibdenu, otrzymana

ny jak wyżej. Ciśnienie początkowe wzrosło do 100 kg/cm². W ciągu 45 minut temperaturę podnoszono stopniowo od temperatury pokojowej do 450°C, a bezpośrednio potem przerwano ogrzewanie. Produkty reakcji zawierały 69% węglowodorów cyklicznych i około 16% wody, w stosunku do wagi materiałów wyjściowych. Wytworzyło się przytem 0,5% gazu.

Należy zaznaczyć, że przy ogrzewaniu związków tlenowych w sposób opisany powyżej nie wydzielają się prawie zupełnie albo w nieznacznej tylko ilości zarówno węgiel, jak i węglista pozostałość, ilość zaś związków gazowych, o ile wogóle występują one w produktach reakcji, jest również bardzo mała, nie zachodzi tu bowiem rozszczepianie, tak iż proces niniejszy pozwala na całkowite przetworzenie fenoli, krezoli i t. d. na cenne produkty podobne do benzyny bez rozszczepiania naogół cząsteczek, zawierających tlen.

Ponadto wykryto, że fenole, krezole i podobne do nich substancje, jeśli nawet zawierają stały materiał węglowy, jak węgiel, węgiel brunatny i t. d., w postaci miałko-rozdrobionej, można korzystnie przetworzyć na węglowodory cykliczne. Stałe materiały węglowe zostają przytem upłynnione w drodze uwodorniania rozszczepiającego, przyczem fenole i krezole działają tu jako środowisko reakcji, a jednocześnie ulegają same przetworzeniu na cenne węglowodory cykliczne, zasadniczo nie rozkładając się. W ten sposób w jednym zabiegu można otrzymać benzynę, wykazującą doskonałe właściwości przy użyciu jej jako paliwa w silnikach spalinowych, zwłaszcza ze względu na to, iż wpływa korzystnie na osłabienie stukania.

Przykład IV. 100 g ciemnego, brunatnego oleju gazowego, wrzącego głównie powyżej 220°C i zawierającego 2,9% siarki, ogrzewa się w autoklawie z wodorem pod ciśnieniem i w obecności 13,6 g masy sporządzonej w drodze pochtaniania węglem

chłonnym koloidalnego roztworu tlenku molibdenowego.

Początkowe ciśnienie wynosiło 18 kg/cm². W ciągu 40 mniej więcej minut temperaturę w autoklawie podnoszono stopniowo od temperatury pokojowej do temperatury 460°C, poczem ogrzewanie przerywano. Skoro temperatura spadła do mniej więcej 300°, produkty, wykazujące w temperaturze tej stan gazowy, odprowadzano z autoklawu i chłodzono, osiągając przytem 66,6 g bezbarwnego oleju, zawierającego zaledwie 0,62% siarki. W autoklawie pozostaje 24,1 g cięższego żółtego oleju, zawierającego 1,81% siarki. Dzięki rozpadowi oleju gazowego powstaje 8,2% gazów. Naogół usunięto 71% siarki, zawartej w oleju gazowym.

Proces opisany w przykładzie IV nadaje się do uszlachetniania rozmaitych przetworów naftowych. Barwa produktów staje się znacznie lepsza, zawartość siarki w nich spada, a wskutek niezbyt znacznego rozszczepienia granice temperatury, pomiędzy którymi wrze uszlachetniony olej, zbliżają się do siebie, co posiada wielkie znaczenie w pewnych zastosowaniach oleju.

Przykład V. 102 g węgla brunatnego z Carisborgu w stanie sproszkowanym, zawierającego 2,0% wilgoci oraz 9,3% popiołu, miesza się ze 100 g oleju gazowego, opisanego w przykładzie IV. Do mieszanki tej dodaje się 10 g masy, sporządzonej wedle wskazówek powyższych i zawierającej 4% tlenku molibdenowego. Masę tę wprowadza się do autoklawu. W obecności wodoru i pod początkowym ciśnieniem 100 kg/cm² temperaturę podnosi się stopniowo do 450°C i utrzymuje ją w ciągu mniej więcej 40 minut, poczem nagrzewanie przerywa się, a skoro temperatura masy spadnie do 300°C, odciąga się tę część produktów z autoklawu, która w temperaturze tej zachowuje stan gazowy, i produkty te chłodzi celem uzyskania z nich cennych przetworów. W procentach na ogólną wagę węgla

(suchego i bezpopiołowego) oraz oleju gazowego otrzymano wyniki następujące:

12,3% benzyny, wrzącej do 220°C,
19,0% nafty, wrzącej pomiędzy 220° a 300°C,
1,7% krezoli, wrzących powyżej 300°C,
46,0% ciężkich pozostałości asfaltowych, wrzących powyżej 300°C,
3,9% węglowodorów gazowych,
4,0% dwutlenku węgla,
1,5% siarkowodoru oraz
9,5% wody. Zaledwie 1,9% całkowitej masy znalazło się w postaci niedających się upłynnić węglistych pozostałości.

Obok wzrostu wydajności produktów reakcji wynalazek wykazuje tę doniosłą zaletę, iż barwa produktów reakcji jest znacznie jaśniejsza od barwy produktów, uzyskiwanych zapomocą zwykłych katalizatorów molibdenowych.

Rozumie się, że katalizator według wynalazku można stosować również i w procesach ciągłych, w myśl których węgiel lub inne zawierające go materiały obrabia się pod ciśnieniem i w temperaturze podwyższonej w obecności wodoru, oraz niezależnie od temperatur i ciśnień w tychże procesach, a również niezależnie od natury użytego gazu uwodorniającego, jakim może być bądźto wodór, bądź inne zawierające go gazy, tlenek węgla sam lub zmieszany z wodorem albo parą wodną, tudzież inne gazy zawierające lub wydzielające wodór pojedynczo lub w mieszaninie.

Poniższe przykłady ilustrują pomyślniejsze rezultaty, uzyskiwane przy użyciu opisanego katalizatora w porównaniu ze zwykłymi związkami molibdenowymi.

a) 204 g węgla brunatnego, zawierającego 2% wilgoci oraz 9,3% popiołu, ogrzewa się w autoklawie z wodorem w obecności 20 g katalizatora, sporządzonego według przepisu powyższego i zawierającego ilość molibdenu, równoważną mniej więcej 5 g tlenku molibdenowego MoO₃. Ciśnienie

początkowe wynosiło 100 kg/cm², w przeciągu 40 minut temperaturę doprowadzono od pokojowej do mniej więcej 437°C.

W przeliczeniu na suchy i wolny od popiołu węgiel brunatny uzyskano 16,1% benzyny i nafty, wrzących do 300°C, 3,1% krezoli oraz 42,9% pozostałości asfaltowych.

Nieprzetworzona pozostałość węglowa wynosiła do 4,6%. Suchy i wolny od popiołu surowy węgiel brunatny zawierał około 26% tlenu w postaci związków organicznych. Tlen ten zawarty był prawie całkowicie w 10,6% CO₂ oraz 17,8% wody, powstałej w trakcie reakcji.

Barwa odpadków asfaltowych była ciemna, pozostałe zaś płynne produkty reakcji miały barwę jasną.

b) 204 g węgla brunatnego obrobiono w tych samych warunkach, jak w przykładzie I, z tą różnicą jednak, że zastosowano 10 g zwykłego tlenku molibdenowego (MoO₃). W tym wypadku otrzymano 9,5% benzyny i nafty, wrzących do 300°C, 2,7% krezoli oraz 35,8% pozostałości asfaltowej. Nieprzetworzona pozostałość węglowa wynosiła do 19%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cennych produktów płynnych z węgla lub innych zawie-

rających go materiałów, w rodzaju mazi, smoły węglowej, rozmaitych produktów naftowych, odpadków naftowych, lignitu, błonnika, w drodze obróbki materiałów tych wodorem lub zawierającym wodór gazem, pod ciśnieniem w obecności masy katalitycznej, zawierającej molibden, znamienny tem, że jako katalizator stosuje się koloidalny molibden lub koloidalne związki molibdenowe, np. tlenek molibdenu, osadzone przez pochłanianie na materiale chłonnym, jak węgiel odbarwiający lub węgiel brunatny mialko rozdrobiony.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że redukcji poddaje się substancje organiczne, zawierające tlen, np. fenole, krezole lub podobne cykliczne związki organiczne, albo mieszaniny tych związków, same lub wraz z węglowodorami.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że katalizator, sporządzony zapomocą pochłaniania, przemywa się niewielką ilością wody i suszy pierwotnie w temperaturze niskiej, a następnie w temperaturze 50° + 60°C.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.