

Warszawa, 7 października 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 13/02
WIELKA
Złoty
Srebrny
Miedziany
Czarny
Biały

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25311.

Kl. 12 o, 1/05.

The Gas Light & Coke Company
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób uwodorniania z rozszczepianiem węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia.

Patent zależny od patentu nr 14354 w zakresie zastr. 3 i od patentu nr 17210 w zakresie zastr. 1, 2.

Zgłoszono 8 stycznia 1932 r.

Udzielono 13 sierpnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 12 stycznia 1931 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu uwodorniania z rozszczepianiem węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia w obecności katalizatora molibdenowego, przyspieszacza i siarkowodoru, siarki lub substancji wydzielających siarkowodór.

Do węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia, które uwodornia się sposobem według wynalazku niniejszego, należy smoła węglowa, ropa naftowa, asfalt, bitum, oleje ciężkie i frakcje olejowe otrzymane z tych substancji. Jako pochodna węglowodoru może być uważany fenol.

Znane jest przeprowadzanie reakcji uwodorniania z rozszczepianiem w obecności

katalizatora molibdenowego i przyspieszacza.

Znane jest również podtrzymywanie takiej reakcji przez stosowanie odpowiednich ilości siarkowodoru wraz z katalizatorem molibdenowym i przyspieszczaczem.

Z badań, przeprowadzonych nad sposobami stosowania przyspieszacza z katalizatorem molibdenowym przy rozszczepianym uwodornianiu węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia, okazało się, że jeżeli krzywa działania katalizatora wznosi się, to wówczas odpowiednio do rzędnych tej krzywej, przedstawiających działanie katalizatora w procentach, otrzymuje się pro-

dukt uwodorniania, wrzący poniżej danej temperatury, np. w temperaturze 180°C, a odcięte krzywej przedstawiają stosunek ilościowy czynnika przyspieszającego do molibdenu użytego w procesie i krzywa ta posiada jeden lub kilka wierzchołków ostrych. Obecność tych wierzchołków wskazuje, że przy zastosowaniu pewnego dokładnie określonego stosunku ilościowego przyspieszacza do katalizatora osiąga się lepsze wyniki pod względem otrzymywania produktu uwodorniania, niż przy zastosowaniu innego stosunku, t. j. w innym miejscu krzywej, a zagadnienie doboru i stosowania takiego stosunku wierzchołkowego przyspieszacza do katalizatora w sposobach rozszczepiającego uwodorniania, w których używa się katalizatora molibdenowego, oraz przyspieszacza, opisano w patencie Nr 17 210.

Okazało się, że przy wykreślaniu krzywej działania katalizatora powstają w tej krzywej wierzchołki nie tylko przy zmiennych stosunkach przyspieszacza, lecz również i w tych przypadkach, w których reakcja jest podtrzymywana przez łączne działanie katalizatora molibdenowego, przyspieszacza i odpowiednich ilości siarkowodoru, siarki lub substancji, wydzielającej siarkowódór w warunkach reakcji, i że wierzchołki krzywej występują w tych samych położeniach.

Według wynalazku niniejszego sposób rozszczepiającego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia lub ich pochodnych w obecności katalizatora molibdenowego, przyspieszacza i siarkowodoru, siarki lub substancji, wydzielającej siarkowódór w warunkach reakcji, polega zatem na doborze i zastosowaniu stosunku wierzchołkowego przyspieszacza do katalizatora, to znaczy ilościowego stosunku przyspieszacza do katalizatora, który leży w wierzchołku lub w jednym z wierzchoł-

ków wyżej wspomnianej krzywej działania katalizatora.

W większości przypadków krzywa ta zawiera dwa wierzchołki, przy czym położenie drugiego wierzchołka nie zależy od temperatury, zastosowanej w procesie i od węglowodoru poddanego traktowaniu. Zatem najodpowiedniejszy jest stosunek ilościowy przyspieszacza do katalizatora według drugiego wierzchołka krzywej działania katalizatora.

W przypadkach, w których krzywa działania katalizatora zawiera dwa wierzchołki, ta część krzywej, która leży pomiędzy wierzchołkami, przedstawia zwykle spadek działania, to znaczy że wyzyskanie stosunków wspomnianych czynników na krzywej między dwoma wierzchołkami krzywej powoduje zazwyczaj wyraźny spadek działania katalizatora poniżej działania, jakie posiadałby, gdyby był użyty sam katalizator, a zatem jest stanowczo niekorzystne.

Wolny siarkowódór powinien być obecny w krytycznych proporcjach w stosunku do ilości traktowanego materiału, co zapewnia największą wydajność. W razie obecności zbyt wielkiej ilości siarki lub siarkowodoru mogą zachodzić pewne reakcje niepożądane. Niewłaściwy nadmiar siarki lub siarkowodoru może również spowodować nadmierne nasiarkowanie produktu uwodorniania. W razie użycia zbyt małej ilości siarkowodoru jego pobudzający wpływ na działanie katalizatora nie będzie zupełny lub wogóle może nie zachodzić, zwłaszcza przy stosowaniu jako katalizatora molibdenu metalicznego lub jego związku tlenowego. Wobec tego można powiedzieć, że pierwszym wynikiem zastosowania siarki zdaje się być wytworzenie siarczku molibdenu (w razie użycia w procesie molibdenu metalicznego), przy czym właśnie przewaga siarkowodoru nad siarką w połączeniu z molibdenem przyczynia

się do pobudzenia w każdym razie działania katalizatora do znacznego stopnia, co jest charakterystyczną cechą wynalazku niniejszego. Najodpowiedniejszy stosunek w każdym danym przypadku zależy od właściwości, a w szczególności od składu chemicznego traktowanego materiału, lecz można go łatwo określić za pomocą prostej próby wstępnej.

Siarkowodór można wprowadzać jako taki do strefy reakcyjnej albo można go w niej wytwarzać in situ. W ostatnio wymienionym przypadku można wprowadzić do strefy reakcyjnej czystą siarkę w celu połączenia jej z wodorem, znajdującym się w strefie reakcyjnej, albo też można zmieszać dwusiarczek węgla ze smołą lub innym materiałem traktowanym, albo wreszcie potrzebną ilość siarki można otrzymać wprost z samego materiału traktowanego. W niektórych przypadkach może się okazać, że materiał traktowany jest zbyt bogaty w siarkę. W takich razach materiał ten można zmieszać z innym materiałem, mniej bogatym w siarkę lub w ogóle nie zawierającym siarki.

Katalizator molibdenowy może stanowić czysty molibden lub odpowiedni związek molibdenowy, np. kwas molibdenowy.

Tak samo przyspieszczacz może być pierwiastkiem lub też odpowiednim związkiem, np. tlenkiem lub siarczkiem pierwiastka. Wobec tego, o ile chodzi o związek, pod określeniem „czynnik przyspieszający” należy rozumieć metal lub inny pierwiastek, z którym połączony jest tlen, siarka lub inny składnik związku.

Okazało się, że rozmaite czynniki przyspieszające dają w tym procesie wyniki zadowalające. Najlepiej jest jednak, gdy czynnikiem przyspieszającym jest jeden z lekkich metali, np. potasowców, jeden z metaloidów lub jedna ze stałych substancji niemetalicznych. Przede wszystkim zaś daje dobre wyniki zastosowanie następu-

jących czynników przyspieszających: krzemu, boru, litu, fosforu, wapnia. Spomiędzy zaś tych przyspieszaczy najbardziej zadowalające wyniki dają: krzem, bor i fosfor.

Użycie jako przyspieszacza siarki jako takiej nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku, gdyż siarka jest ciałem, które samo przez się nie działa w niniejszym sposobie jako przyspieszczacz.

Jak zaznaczono wyżej, korzystne jest wyzyskanie takiego stosunku czynnika przyspieszającego do molibdenu, jaki jest objęty drugim wierzchołkiem krzywej działania katalizatora. Przy stosowaniu krzemu zakres drugiego wierzchołka krzywej wykazuje stosunek około 5 — 8 : 100, przy stosowaniu boru — około 7 — 10 : 100. Odpowiednie zakresy stosunku wierzchołkowego w odniesieniu do litu, fosforu i wapnia są następujące: 7 — 7,5 : 100, 4 — 4,5 : 100 i 7,5 — 7,8 : 100.

Wartości stosunków wierzchołkowych wyżej wymienionych przyspieszaczy do molibdenu są w przybliżeniu zaznaczone na wykresach w patencie Nr 17 210.

Przedstawiony wykres obejmuje mniej lub bardziej dokładnie typowe krzywe wydajności alkoholu przy poddawaniu zwykłej smoły o niskiej temperaturze zwęglania rozszczepiającemu uwodornianiu w obecności samego tylko katalizatora molibdenowego lub katalizatora molibdenowego, zmieszanego z rozmaitymi przyspieszczaczami i z dodatkiem różnych ilości siarki w postaci dwusiarczku węgla. Rzędne przedstawiają procentowe ilości skropelin wrzących poniżej 180°C, a odcięte przedstawiają liczbę gramów dwusiarczku węgla dodanego do 100 g smoły (przedtem podgrzanej do 200°C).

Krzywa I przedstawia zmianę procentowej wydajności alkoholu, gdy do katalizatora molibdenowego dodaje się wzrastające ilości dwusiarczku węgla. Krzywa II przedstawia zmiany procentowej wydajno-

ści alkoholu, gdy dwusiarczku węgla dodaje się do katalizatora molibdenowego i przyspieszacza krzemowego, przy czym stosunek ilościowy krzemu do molibdenu znajduje się w granicach powyżej wspomnianego stosunku wierzchołkowego. Krzywa *III* przedstawia zmianę w wydajności alkoholu, gdy katalizator molibdenowy jest zmieszany z fosforem, a stosunek ilościowy fosforu do molibdenu tak samo znajduje się w granicach wyżej wspomnianego stosunku wierzchołkowego.

Z krzywej tej wynika, że można dobrać taką ilość dwusiarczku węgla, która przy zmieszaniu z katalizatorem molibdenowym samym lub z katalizatorem molibdenowym, zmieszanym z przyspieszaczem, daje największą wydajność alkoholu ze smoły. Oprócz tego należy jeszcze zaznaczyć, że stosując sam katalizator molibdenowy z pewną ilością dwusiarczku węgla otrzymuje się zawsze mniejszą ilość alkoholu, niż gdy się używa molibdenu zmieszanego z właściwą ilością przyspieszacza i z tą samą ilością dwusiarczku węgla.

Wynalazek niniejszy polega na tym, że nie tylko stosunek przyspieszacza do molibdenu znajduje się w granicach stosunku wierzchołkowego, lecz że powyższy sposób rozszczepiającego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia i ich pochodnych przeprowadza się przy użyciu najlepszego lub prawie najlepszego stosunku ilościowego siarkowodoru, siarki lub substancji, wydzielającej siarkowodór w warunkach reakcji, jak wyraźnie wskazano na wykresie.

Poniżej podano następujące przykłady wykonania wynalazku.

Przykład I. 200 g smoły o niskim punkcie topnienia, uprzednio podgrzanej do 200°C i wolnej zasadniczo od związków siarkowych, z których w warunkach reakcji mógłby się wytwarzać siarkowodór, podgrzewa się w ciągu godziny w trzylitro-

wym autoklawie z wodorem przy początkowym ciśnieniu 110 atm w obecności 10 g siarki i 10 g mieszaniny przyspieszacza katalitycznego, zawierającej kwas molibdenowy i krzem w stosunku atomowym $Mo : Si = 100 : 5,5$. Produkt uwodorniania zawiera 19 cm³ wody i 130 cm³ oleju, którego 53% destyluje poniżej 180°C.

Przykład II. Tę samą smołę traktuje się wodorem w tych samych warunkach, lecz z mieszaniną przyspieszającą, składającą się z kwasu molibdenowego i katalizatora krzemowego w stosunku atomowym $Mo : Si =$ (około) $100 : 3$. Produkt uwodorniania zawiera 22 cm³ wody i 140 cm³ oleju, którego 53% wrze poniżej 180°C.

W przykładzie I stosunek ilościowy przyspieszacza do katalizatora znajduje się w najlepszym punkcie drugiego wierzchołka krzywej działania katalizatora, odpowiadającej przyspieszaczom krzemowym. W przykładzie II stosunek ilościowy przyspieszacza do katalizatora znajduje się w pierwszym wierzchołku powyższej krzywej.

Przykład III. Tę samą smołę traktuje się w warunkach podobnych do podanych w przykładzie I i II, lecz stosunek atomowy $Mo : Si$ wynosi przy tym 100 : 4,4. Stosunek ten na krzywej działania katalizatora krzemowego odpowiada części krzywej, znajdującej się pomiędzy pierwszym i drugim jej wierzchołkiem, a produkt uwodorniania zawiera 147 cm³ oleju, z którego tylko 44% wrze poniżej 180°C. Przykład ten wskazuje szkodliwy skutek dobrania stosunku przyspieszacza do katalizatora, nie leżącego w jednym lub drugim wierzchołku krzywej działania katalizatora.

Przykład IV. Tę samą smołę traktuje się w warunkach, podobnych do podanych w poprzednich przykładach, lecz z mieszaniną molibdenu i katalizatora borowego, w której stosunek atomowy $Mo : B$ wynosi 100 : 8,7. Otrzymany produkt zawiera 160

cm³ oleju, którego 54% wrze poniżej 180°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania z rozszczepianiem węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia w obecności katalizatora molibdenowego, przyspieszacza i siarkowodoru, siarki lub substancji, wydzielającej siarkowodór w warunkach reakcji, znamienny tym, że dobiera się i stosuje przyspieszacz i molibden w granicach stosunków wierzchołkowych wynoszących: 2 — 3,5 atomów względnie 5 — 7 atomów przyspieszacza krzemowego na 100 atomów molibdenu, 7 — 7,5 atomów przyspieszacza litowego na 100 atomów molibdenu, 3 — 3,25 atomów względnie 4 — 4,5 atomów przyspieszacza

fosforowego na 100 atomów molibdenu, 7,5 — 7,8 atomów przyspieszacza wapniowego na 100 atomów molibdenu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się przyspieszacz borowy w granicach stosunków wierzchołkowych wynoszących 4 — 5,5 atomów względnie 8 — 9 atomów na 100 atomów molibdenu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że jako substancję wydzielającą siarkowodór stosuje się dwusiarczek węgla.

The Gas Light
& Coke Company.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

