

30 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C109 1/06

Nr 2269.

Kl. 12 o 1.

Ludwig Kern
(Essen, Niemcy).

Sposób wytwarzania węglowodorów przez hydrację związków węglowych.

Zgłoszono 30 października 1922 r.

Udzielono 18 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 29 sierpnia 1922 r. (Niemcy).

Jak wiadomo znajdują się złoża ropne w formacjach najstarszych i najmłodszych. O powstawaniu ropy istnieje cały szereg hipotez. Według jednej jest ona jakoby pochodzenia zwierzęcego. Profesor Engler starał się udowodnić to tem, że tran rybi poddał destylacji pod ciśnieniem 10 atm. przy temperaturze 350°C, przyczem otrzymał destylaty w rodzaju nafty. Inni badacze godzili się na hipotezę anorganiczną wychodząc z założenia, że przy zetknięciu się wody lub kwasów z karbidami metalowemi we wnętrzu ziemi powstały jakoby węglowodory, podobne do ropy.

W myśl nowszych badań powstała ropa jakoby z ośrodków zwierzęcych oraz roślinnych.

Wynalazca uczynił na mocy doświadczeń spostrzeżenie, że dopiero współdziałanie materiałów organicznych i nieorganicznych powoduje tworzenie się węglowodorów. Masy skalne, składające się z mieszanin związków metali lekkich i ciężkich, powodują w obecności ługów solnych, soli i wody, zachodzących we wszystkich złożach ropnych, reakcje.

Wynalazca jest zdania, że masy skalne stłaczały silnie organizmy pod sobą uwarstwione, przez co zostały one odcięte od powietrza. W miejscach, w których organizmy były już zgóry zmieszane z masą skalną, nastąpiła najprzód przemiana. Temperatura wewnątrz ziemi powodowała zapoczątkowanie przemiany i masa skalna

wraz ze słonemi wodami działała jak katalizatory. Podczas tego przebiegu odczepił się z ługów solnych wodór, który przyłączył się do związków węglowych, tworząc płynne i gazowe węglowodory. Przytem zwalniał wodór atomy tlenu z wody. Przy podwyższaniu się temperatury tworzyły się w basenie ziemnym, odgradzonym od dopływu powietrza, gazy i pary węglowodorowe obok innych gazów i par.

Powodowały one przy podwyższaniu się temperatury w basenie ziemnym tak wielkie ciśnienie wewnętrzne, że z powodu sprężenia przenikały wybuchowo przez luźne lub rozluźnione spoiny ścian basenu, tworząc liczne pory. Z por wypływały gazy i pary do wyższych zimniejszych stref przez szczeliny, pęknięcia, wyrwy i t. p. Tu ulegały skropleniu i zbierały się we wtórnych złożach w basenach ropnych, które uważać należy za znane ogólnie źródła ropne. Masa skalna w złożach ropnych wykazuje różny stopień porowatości i jest często nasycona do 30% ropą. Porowatość mogła powstać tylko pod wpływem opisanego procesu, gdyż sąsiednie masy skalne są zwartej i ściślej budowy.

Na mocy powyższej hipotezy opracował wynalazca sposób wytwarzania z węgla kamiennego, brunatnego, torfu, drzewa i innych ciał, zawierających związki węglowe, węglowodorów ropnych i innych. W sposobie niniejszym można zastosować również wysokowartościowe jako i mniej wartościowe paliwa względnie ciała, tworzące smołę, nawet i w tym wypadku gdy materiały te silnie zmieszane są z ciałami mineralnymi lub zawierają w wielkiej ilości wodę. Przytem powstaje zaopatrzona w najdelikatniejsze pory gąbka mineralna zmiennej budowy, złożona z mieszanin związków metali lekkich i ciężkich.

W myśl jednego z przykładów wykonania wynalazku niniejszego poddaje się organiczne ciała wyjściowe wraz z nieor-

ganicznymi masami skalnymi, które służą jako substancja kontaktowa, jak najdokładniejszemu zmieszaniu z materiałami, wytwarzającymi wodór in statu nascendi. Następnie stłaczać należy mieszaninę z wodą lub bez wody na bloki, płyty, kule i t. p. i poddać ostrożnej destylacji.

Destylację przeprowadza się przez stłnienie w aparacie podzielonym na strefy. Aparat, urządzony do miarkowania wysokich temperatur, złożony jest z trzech stref głównych:

- 1) strefy dymnej, gdzie ulega wypędzeniu mechanicznie związana w kształtkach woda,
- 2) strefy tlenu dla wypędzania produktów destylacji,
- 3) strefy świeżego powietrza dla stwardniania nieorganicznej substancji kontaktowej.

Destylację przeprowadza się, dodając parę wodną, najlepiej przegrzaną; w zależności od rodzaju reagentów otrzymuje się poboczne produkty różnego układu in statu nascendi, np. salmjak, stosując chlorki, siarczan amonowy stosując siarczany.

Wodór in statu nascendi tworzy się stopniowo w miarę podnoszenia się temperatury i służy do hydracji danych związków węglowych. Wobec drobnego rozdziału i całkowitego wymieszania stykają się ciała wyjściowe jak najbardziej z substancjami, uczestniczącymi w reakcji. Obecnie tworzące się węglowodory w postaci par i gazów wychodzą z kształtek i pozostawiają gąbkę mineralną o najdelikatniejszych porach.

Otrzymane destylaty różnią się zasadniczo od otrzymywanych znanymi sposobami i zawierają większe ilości nasyconych związków węglowodorowych. W zależności od hydracji poddanego ciała wyjściowego oraz użytych odczynników i substancji kontaktowych można otrzymać wie-

le nowych związków, których układ chemiczny nie został jeszcze zbadany.

Zastosowanie wodoru do hydracji węgla kamiennego i t. p. ujawnił Berthelot w roku 1869. Od tego czasu stosuje się wodór lecz w ten sposób, że poddawane hydracji ciała wyjściowe wkłada się z masą kontaktową lub bez niej, w stanie rozpuszczonym lub proszku do autoklawu i następnie wpuszcza wodór pod wysokim ciśnieniem. Następnie podgrzewa się autoklaw i mieszając poddaje całą mieszaninę ciśnieniu do 200 atm.

W sposobie niniejszym natomiast należy sproszkowane i rozpuszczone składniki stłoczyć na wspólną masę. Przez stłoczenie składników na nadzwyczaj małą przestrzeń stykają się uczestniczące w reakcji części jak najdokładniej ze sobą i zostają zmuszone do oddziaływania na siebie.

Podczas gdy znane sposoby polegają na tem ażeby istniejący wodór przywarstwić pod wysokim ciśnieniem do materiału wyjściowego, polega nowy sposób na tem, ażeby wytworzyć wodór wewnątrz kształtek in statu nascendi. Wytwarzanie się wodoru następuje przy wolno podnoszonej temperaturze destylacji przy stopniowo następującem oddziaływaniu płynnych części, uczestniczących w reakcji, na stałe części. Przytem związki węglowe ulegają hydracji przez wodór i wiążą się z nim.

Gąbkowatą, bardzo porowatą substancję, otrzymaną po ukończeniu przebiegu utleniania jako produkt końcowy, można użyć do dalszych przebiegów przemiany równocześnie jako zbiornik olejowy i substancję kontaktową. Można to uczynić tak w związkach otrzymanych przez stlenie, które jeszcze nie są nasycone, jako i inną drogą otrzymanych związkach nie nasyconych. Można np. postępować w ten sposób:

1) Nasyca się najprzód gąbkę mineralną nośnikiem wodoru, suszy ją i umożliwia

pochłanianie przez nią płynnych lub na płyn zamienionych węglowodorów. Późem poddaje się tak nasyconą gąbkę destylacji.

2) Nasyca się gąbkę najprzód nośnikami wodoru i puszcza pary z węglowodorów w porowate kształtki.

3) Nasyca się gąbkę węglowodorami i wystawia ją na opary lub gazy, które tworzą z gąbką wodór in statu nascendi.

4) Nasyca się gąbkę węglowodorami i wystawia ją następnie na działanie atmosfery wodorowej.

Powyżej opisany prosty sposób hydracji bez ciśnienia nie był dotychczas możliwym.

Przykład I. 370 kg zwietrzałego węgla brunatnego z 52% zawartości wody (związek węglowy).
240 kg mączki glinianej (substancja kontaktowa).
150 kg chlorku magnezowego 20° Bé (nośnik wodoru).

Przykład II. 100 kg zmielonego łupku olejowego (związek węglowy).
10 kg zmielonego bauksytu (substancja kontaktowa).
25 kg chlorku magnezowego 30° Bé (nośnik wodoru).

Przykład III. 100 kg świeżego namułu morskiego (związek węglowy).
80 kg krzemkówki (substancja kontaktowa).
20 kg mielonego karnalitu (nośnik wodoru).

Przykład IV. 500 kg zwietrzałego torfu z 90% zawartością

- wody (związek węglowy).
- 100 kg mieszaniny 50 kg palonego zmielonego wapna i 50 kg zmielonej gliny (subst. kontaktowa).
- 30 kg odwodnionego zmielonego dwusiarczanu sodu (nośnik wodoru).
- Przykład V. 100 kg zmielonego westfańskiego węgla kamiennego z 8% zawartością popiołu (związek węglowy).
- 200 kg mieszaniny z 180 kg mielonej glinki szamotowej i 20 kg pyłu cynkowego (subst. kontaktowa).
- 70 kg ługu sodowego 10° Bé (nośnik wodoru).
- Przykład VI. 200 kg odpadków naftowych (związek węglowy).
- 350 kg mieszaniny z 250 kg tlenku żelaza i 100 kg mączki glinkowej (subst. kontaktowa).
- 400 kg chlorku magnezowego (nośnik wodoru).
- Przykład VII. 100 kg trocin (związek węglowy).
- 270 kg mieszaniny z 250 kg mączki glinkowej i 20 kg zmielonego tlenku metalowego (tlenku żelazowo - glinowego lub t. p.) (subst. kontaktowa).
- 310 kg ługu sodowego 10° Bé (nośnik wodoru).
- Przykład VIII. 100 kg mielonego węgla z namułu gnijącego (związek węglowy).
- 110 kg mieszaniny z 50 kg mączki wapna łakowego 40 kg zmielonej gliny i 20 kg mączki tlenku żelazowego (substancja kontaktowa).
- 70 kg chlorku magnezowego 30° Bé (nośnik wodoru).
- Przykład IX 300 kg odpadków naftowych (związek węglowy).
- 100 kg hydrokrzemianu glinowego (subst. kontaktowa).
- 40 kg surowego kwasu solnego 19/21 Bé (nośnik wodoru).
- Przykład X. 100 kg alkalicznego roztworu fenolowego (związek węglowy i nośnik wodoru).
- 100 kg mieszaniny z 50 kg mączki glinkowej 40 kg tlenku magnezowego i 10 kg pyłu cynkowego.—(subst. kontaktowa).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodórów przez hydrację związków węglowych, znamienny tem, że kształtki (w postaci bloków, płyt, kul i t. p.), które zrobione są z materiału nieorganicznego jak najdrobniej rozdzielonego i służącego jako substancja kontaktowa, i które zawierają jak najdrobniej rozdzielone związki węglowe, podle-

gające hydracji wspólnie z nośnikami wodoru, poddaje się bez użycia ciśnienia zewnętrznego destylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że jako nośniki wodoru stosuje się ciała, które oddają wodór in statu nascendi przy destylacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że kształtki zostają stłoczone z mieszaniny ciał nieorganicznych, służących jako masa kontaktowa, oraz związków węglowych, ulegających hydracji i nośników wodoru.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamien-ny tem, że gotowe kształtki ulegają nasycaniu płynnymi węglowodorami.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 4, zna-

mienny tem, że gotowe kształtki nasycą się płynnymi nośnikami wodoru.

6. Sposób według zastrz. 1 lub 4, znamien-ny tem, że kształtki wystawia się na działanie atmosfery wodorowej.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że powstający przy destylacji amonjak, zostaje in statu nascendi związany na salmjak przez zastosowanie chlor-ków jako nośników wodoru.

8. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że amonjak tworzący się przy destylacji zostaje in statu nascendi związany na siarczan amonu przez zastosowanie siarczanów jako nośników wodoru.

Ludwig Kern.

Zastępca: Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.