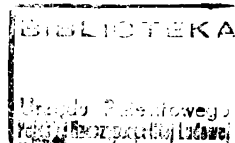


Warszawa, 18 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



COTC 3/44₂



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27742.

Kl. 12 o, 1/05.

Gewerkschaft Auguste
(Oberhausen, Niemcy).

Sposób traktowania materiałów węglowych.

Zgłoszono 20 kwietnia 1936 r.

Udzielono 17 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 26 kwietnia 1935 r. dla zastrz. 1; 21 maja 1935 r. dla zastrz. 2 i 4;
27 lipca 1935 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Materiały zawierające węgiel, jak węglowodory, ich pochodne, tlenek węgla (CO), węgiel różnego rodzaju i podobne substancje, poddawano już przeróbce przez krakowanie albo uwodornianie. W tym celu poddawano te materiały wyjściowe albo działaniu ciepła w wyższej temperaturze — przy procesie krakowania, albo działaniu wodoru — przy uwodornianiu.

Stwierdzono, że przez traktowanie materiałów węglowych metanem pod dużym ciśnieniem można otrzymywać węglowodory za pomocą nowego rodzaju reakcyj. Za pomocą tych nowych reakcji można nie tylko przeprowadzać węglowodory o dużej cząsteczce w węglowodory o małej czą-

steczce bez powstawania niepożądanych produktów rozkładu, jak to zachodzi w sposobach dotychczasowych, lecz również można otrzymywać węglowodory o dużej cząsteczce z materiałów wyjściowych o małej cząsteczce.

Wynalazek niniejszy polega na stwierdzeniu, że cząsteczki niedipolowe pod działaniem dużego ciśnienia, tj. stłaczania powłok elektronowych, mogą zostać spolaryzowane tak, że pod działaniem dużego ciśnienia cząsteczka metanu w wysokiej temperaturze wbrew wszelkim oczekiwaniom przestaje być związkiem obojętnym i stanowi związek o dużej zdolności do reakcji. Sposób według wynalazku polega

na tym, że metanem lub mieszaniną gazową zawierającą metan, traktuje się materiał węglowy pod dużym ciśnieniem, wystarczającym do polaryzacji metanu, zawartego w mieszaninie reakcyjnej. W zasadzie stosuje się ciśnienia przekraczające 500 atm. Jeśli jednak metan lub zawierająca go mieszanina gazowa posiada więcej niż 20% objętościowych etylenu i (lub) acetyleny, to wystarczą ciśnienia zawarte między 250 a 500 atm. Pod działaniem dużego ciśnienia metan nie tylko zapobiega odszczepieniu CH_4 od traktowanych związków, lecz powoduje nawet przyłączenie metanu do materiałów wyjściowych lub do produktów rozszczepienia, które mogłyby powstać z tych produktów wyjściowych, przy czym, w przeciwieństwie do znanych sposobów, według wynalazku temperatura reakcji nie powinna przekraczać $390^\circ C$. W tak niskiej temperaturze metan nie ulega skrakowaniu i praktycznie biorąc nie wydziela wodoru. Granice temperatur, powyżej których żądane reakcje nie przebiegają już z zadowalającą wydajnością, można określić ze wzorów termodynamicznych energii swobodnej według Lewisa i Randalla; w dalszym ciągu opisu przyjęte są oznaczenia, stosowane przez powyższych autorów w ich dziele „Thermodynamics” (wydanym w r. 1923 przez McGrawa i Hilla w Londynie).

Stosunki molowe metanu i traktowanych substancji są według wynalazku dobrane tak, że energie swobodne zamierzonych reakcji przy zastosowanych warunkach pracy odpowiadają wartości, która obliczona według sposobu Lewisa i Randalla nie przekracza $+5\,000$ gkal (kalorii gramowych) na mol wytworzonego węglowodoru; wartość ta może być ujemna. Energie swobodne w danej temperaturze (por. np. str. 21 dzieła „The free Energy of some Organic Compounds” Parksa i Huffmanna) oblicza się ze wzoru

$$-RT \ln K = DF$$

(D zastępuje tu używane ogólnie wyrażenie Δ).

DF odpowiada wartości liczbowej, która jest mniejsza niż 5 000 małych kalorii i może być też ujemna.

R = stała gazowa,

T = temperatura bezwzględna,

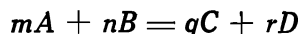
$\ln$ = logarytm naturalny,

K = stała równowagi.

Przy stosowaniu logarytmów dziesiętnych równanie ma postać

$$-4,5753 T \cdot \log K = DF.$$

Ze stałej K według prawa działania mas można obliczyć całkowite ciśnienie np. przy reakcji



jako sumę ciśnień cząstkowych składników równowagi według równania

$$1) \quad K_c = \frac{C_A^q \cdot C_B^r}{C_c^m \cdot C_D^n} \quad (T = \text{stałe})$$

i według ogólnie znanej zależności

$$2) \quad K_p = K_c (RT)^{\Sigma \nu}$$

przy czym $\Sigma \nu = m + n - (q + r)$. W przypadku $\Sigma \nu = 0$, t. j. w przypadku, gdy przy reakcji nie zachodzi zmiana liczby cząsteczek, będzie $K_p = K_c$, a w tym przypadku równowaga jest niezależna od ciśnienia w układzie.

Z równania (1) wynika, że ciśnienie cząstkowe powstałych składników, a wraz z tym i wydajność, wzrastają wraz ze stosowanym ciśnieniem cząstkowym metanu. Wzrastające ciśnienie metanu w znacznym stopniu zapobiega także tworzeniu się wolnego węgla w fazie stałej.

Reakcję można przyspieszyć przez dodanie odpowiednich katalizatorów, jednak przy stosowaniu dużych ciśnień obecność katalizatorów nie jest bezwzględnie konieczna.

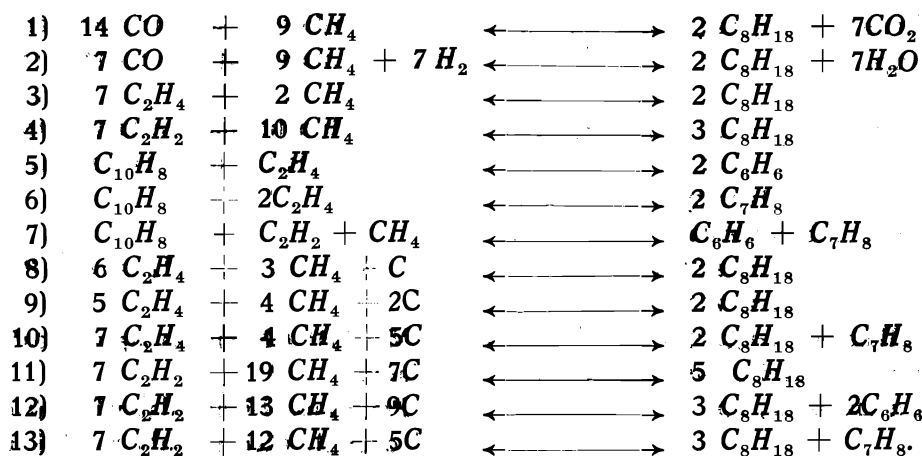
Jeśli sposób powyższy stosuje się np. do węglowodorów parafinowych o dużej cząsteczce, to metan przyłącza się przy rozszczepianiu łańcucha węglowego do produktów rozszczepienia o małej cząsteczce. Przy traktowaniu węglowodorów nienasyconych następuje głównie przyłączanie metanu podczas kondensacji, lecz reakcja może być również przeprowadzona tak, że równocześnie następuje rozkład na związki o małej cząsteczce. Aromatyczne związki policykliczne, np. naftalen, antracen i podobne związki, dają się również przemienić za pomocą metanu w związki aromatyczne i (lub) alifatyczne o małej cząsteczce.

Związki, zawierające tlen, przyłączają również metan, przy czym zależnie od materiału wyjściowego i warunków reakcji oddziela się woda i może nastąpić równocześnie dalsza kondensacja albo też rozpad na związki o małej cząsteczce.

Zamiast metanu można również stosować do reakcji wszelkiego rodzaju mieszaniny gazowe zawierające metan, przy czym z natury rzeczy ciśnienie cząstkowe metanu w układzie musi być odpowiednio duże. Zarówno węglowodory nasycone, jak i tlenek węgla (CO), są związkami nie-trwałymi i wskutek tego reakcję powoduje nie tylko samo ciśnienie, ale również energia potencjalna cząsteczek nienasyconych.

Przy sposobie tym często jest rzeczą korzystną, aby reakcja przebiegała w układzie niejednorodnym, to znaczy, by przynajmniej jeden z obecnych składników reakcji albo tworzących się produktów końcowych pozostawał ciekły przy zastosowanym ciśnieniu.

Produkty rozkładu, powstające przy zwykłych sposobach przeróbki (metan i homologi, wodór, etylen i homologi, tlenek węgla, acetylen i homologi, naftalen i inne składniki dziegciowe oraz węgiel stały), w warunkach według niniejszego sposobu nie są trwałe, lecz reagują według następujących równań z wytwarzaniem węglowodorów ciekłych.



Jak z tego wynika, z różnych grup (grupy parafiny, olefinów, acetyleny, naftalenu itd.) podane zostały tylko charakterystyczne związki danej grupy; reakcje

przebiegają również tak samo i z homologami albo związkami pochodnymi.

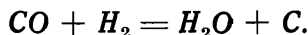
Oczywiście, można przeprowadzać każdą z poszczególnych reakcji; można jednak

reakcje te przeprowadzać w połączeniu ze sobą.

Przy przeprowadzaniu tych procesów węgiel może powstawać w rozmaity sposób, stosownie do praw termodynamiki. Węgiel ten nie musi być wydzielony z jakiejś stałej fazy, lecz może np. również powstać z tlenku węgla według równania:

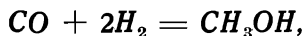


Jeśli faza gazowa zawiera wodór, może również zajść reakcja według równania

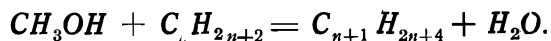


Węgiel, wydzielony w ten sposób, reaguje jednak w warunkach pracy ze związkami węglowymi o większej cząsteczce, a następnie z metanem.

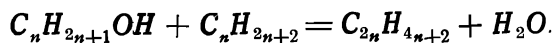
W obecności tlenku węgla i wodoru sposób według wynalazku może być również przedstawiony termodynamicznie tak, że pierwotnie zachodzi reakcja



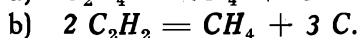
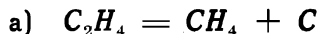
a następnie alkohol reaguje z organicznymi związkami o dużej cząsteczce i (lub) z metanem, np.



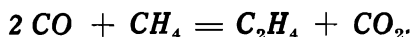
Te rozważania teoretyczne zostały sprawdzone w laboratorium, przy czym znaleziono, że w warunkach według wynalazku niniejszego rzeczywiście wszelkiego rodzaju alkohole reagują z organicznymi związkami węglowymi o większej cząsteczce i (lub) z metanem, np.



Również węglowodory nienasycone wykazują skłonność do wydzielania węgla z fazy gazowej, np.



Reakcja między tlenkiem węgla i metanem może na podstawie obliczeń termodynamicznych przechodzić również przez etylen:



Następnie etylen znowu rozpada się według reakcji a).

Z tego wynika, że przy tej i podobnych reakcjach muszą być podjęte środki ostrożności w celu zapobieżenia wydzielaniu się węgla.

Wydzielaniu się węgla można zapobiec za pomocą następujących środków:

1) ciśnienie cząstkowe metanu musi wielokrotnie przekraczać ciśnienie składników gazowych, które wytwarzają się z metanu, i (lub)

2) reakcje muszą przebiegać w układzie, który w warunkach reakcji zawiera przynajmniej jedną fazę ciekłą. Ta ciekła faza może być dodana w postaci odpowiedniego węglowodoru, np. oleju parafinowego.

Ze względów termodynamicznych węgiel w fazie stałej nie reaguje wprost z metanem.

Sposób ustalania warunków reakcji będzie całkowicie podany poniżej na przykładzie:



Wartość DF oblicza się w sposób następujący.

Ponieważ DF przedstawia wartość wolnej energii, więc zostały w niej uwzględnione wszelkie składowe (ciepło tworzenia, ciepło właściwe, ciepło parowania itd.), tak że w przeciwieństwie do zwykłych danych ciepła samej reakcji uwydatnia się rzeczywisty nadmiar energii reakcji. Ciepło two-

zenia (DH) metanu z grafitu (C) i wodoru (H_2) w temperaturze bezwzględnej 291° (18°C) wynosi $-18\,300$ małych kalorii.

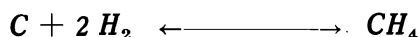
Wartość ciepła właściwego C_p metanu wynosi

$$2,57 + 0,0231 T - 0,000\,0042 T^2 \text{ mał. kal.} \dots\dots (1)$$

$$C_p \text{ wodoru } (H_2) = 6,65 + 0,0007 T \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{a } C_p \text{ grafitu} = 1,1 + 0,0048 T - 0,000\,0012 T^2 \dots\dots (3)$$

Jeśli obliczy się według wzoru



algebraiczną sumę (1), (2) i (3), to otrzyma się

$$- (2) - (3) + (1) =$$

$$DC_p = -11,83 + 0,0169 T - 0,000\,003 T^2 \text{ małych kalorii} \quad (4).$$

Ciepło tworzenia CH_4 ze składników w temperaturze bezwzględnej 0° wynosi dalej

$$H_{291} = H_0 - 11,83 T + 0,00845 T^2 - 0,000\,001 T^3 \dots\dots (5)$$

zatem $DH_0 = -15\,500$ małych kalorii.

Z pomiarów stałej równowagi Lewisa i Randalla stała całkowania izochory reakcji wynosi

$$J = -52,07 \pm 0,17.$$

Zatem wartość wolnej energii (DF) reakcji $C + 2 H_2 \longleftrightarrow CH_4$ wynosi

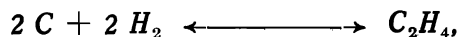
$$DF = -15\,500 + 11,83 \ln T - 0,00845 T^2 + 0,000\,005 T^3 - 52,07 T \quad (6).$$

Jeśli zastąpi się logarytm naturalny ($\ln$ o zasadzie $e = 2,71828\dots$) logarytmem dziesiętnym, to otrzymuje się wzór $DF = -15\,500 + 27,24 T \log T - 0,00845 T^2 +$

$$+ 0,000\,005 T^3 - 52,07 T \dots\dots\dots (7).$$

Z wzoru tego wylicza się rubrykę a) w tabeli 1.

Jeśli w ten sam sposób wyznaczy się wolną energię tworzenia się etylenu ze składników według równania



to otrzymuje się wzór następujący.

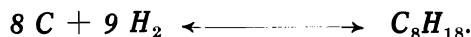
Jako stała całkowania izochory reakcji przyjęto według doświadczenia $J = -65$

$$DF = 17\,680 + 11,1 T \ln T - 0,0055 T^2 - 65 T \text{ albo}$$

$$DF = 17\,680 + 25,56 T \log T - 0,0055 T^2 - 65 T.$$

Stąd wynika rubryka b) tabeli 1.

Obliczenie reakcji wytwarzania oktanu przedstawia się w sposób następujący:



Ciepło właściwe ciekłego C_8H_{18} w temperaturze 25° wynosi 0,5052.

Cząsteczkowa pojemność cieplna

$$C_p = 57,66.$$

Ciepło właściwe ciekłego i stałego związku szeregu parafinowego jest proporcjonalne do temperatury bezwzględnej, a mianowicie C_p oktanu $= 0,193 T$.

Entropia topnienia wynosi

$$\frac{40,3 \cdot 114,4}{216,5} = 21,2.$$

(Ciepło rozpuszczania parafiny w destylatach naftowych wynosi 40,3 kalorii na jeden gram, co jest identyczne z ciepłem topnienia i musi być niezależne od ciężaru cząsteczkowego).

Całkowita entropia C_8H_{18} (ciekłego) w temperaturze $25^\circ C$ wynosi

$$\int_{298}^0 = 0,193 \cdot 298 + 21,2 = 78,7$$

a zatem przy reakcji $8 C + 9 H_2$:

$$\begin{array}{rcl} \int_{298}^0 & = & 10,4 + 265 = -275,4 \\ D \int_{298}^0 & & = -196,7 \end{array}$$

Ciepło spalania C_8H_{18} wynosi:

$$1\,300\,700 \text{ małych kalorii/gr mol.}$$

Sumy algebraiczne ciepła spalania składników i oktanu dają ciepło tworzenia:

$$H_{298} = -68\,000 \text{ małych kalorii.}$$

Wolna energia wynosi zatem:

$$DF_{298} = DH - TDS + -9\,300.$$

Prężność par C_8H_{18} w $25^\circ C$ wynosi 15,4 mm.

Wolna energia wyparowania mola C_8H_{18} (gaz) wynosi według wzoru

$$DF = -RT \ln \frac{P}{760} = +2\,300,$$

lub

$$-4,5753 T \log \frac{P}{760} = +2\,300$$

$$DF_{298} = -7\,000.$$

W zwykłych temperaturach pojemność cieplna ciekłego C_8H_{18} wynosi:

$$\begin{aligned} C_p &= 10 + 0,161 T \\ DC_p &= -58 + 0,122 T \\ DH_{298} &= DH_0 - 58,6 T + 0,061 T^2 = -68\,000 \\ \text{stad } H_0 &= -56\,000 \\ H_{398} &= -69,65 \quad (\text{przy bezwzględnym punkcie wrzenia}). \end{aligned}$$

Przy wytwarzaniu ciekłego oktanu z jego składników równanie wolnej energii miało dotychczas postać następującą

$$DF = -56\,000 + 58,6 T \ln T - 0,161 T^2 - 159,2 T$$

albo w logarytmach dziesiętnych

$$DF = -56\,000 + 134,93 T \log T - 0,061 T^2 - 159,2 T$$

$DF_{398} = +19\,200$ (zarówno dla postaci ciekłej, jak i parowej).

Ciepło właściwe pary C_8H_{18} nie jest znane. Można je obliczyć w sposób następujący:

Ciepło parowania wynosi

$DH_v 8\,060$ = małych kal/gr mol w temperaturze $125^\circ C$ (punkt wrzenia).

Ciepło parowania heksanu wynosi

6820 w temperaturze $70^\circ C$
i 7680 w temperaturze $0^\circ C$.

Przyjmując, że wzrost DH_v przy obniżającej się temperaturze jest taki sam przy heksanie i oktanie, można założyć $DH_v = 9500$ małych kalorii również i w temperaturze 25° .

Całkowita pojemność cieplna pary C_8H_{18} między 25° a 125° tak samo, jak oktanu ciekłego między tymi temperaturami, jest plus DH_v w temperaturze $125^\circ C$, minus DH_v w temperaturze $25^\circ C$, a z poprawką na efekt cieplny Joule-Thomsona w temperaturze $25^\circ C$ ($= 70$ kal. gram).

$$6242 + 8060 - 9500 + 70 = 4832$$

$$\text{dla 1 stopnia } C_p = \frac{4832}{100} = 48,32$$

$$C_p = 35 + 0,0383 T$$

z (2), (3) i ostatniego równania wynika

$$DC_p = -36,6$$

$$DH = DH_0 - 33,6 T$$

$$DH_{398} = DH_v - 69650 = -61600 \text{ (małych kalorii)}$$

$$DH_0 = -48200.$$

Wolna energia równania reakcji



wynosi teraz

$$DF = -48200 + 33,6 T \ln T - 53,4 T$$

lub przy zastosowaniu logarytmów dziesiętnych

$$DF = -48200 + 77,367 T \log T - 53,4 T.$$

Z tego oblicza się z tabeli rubrykę c) w odniesieniu do oktanu.

Wolna energia reakcji $7 C_2H_4 + 2 CH_4 = 2 C_8H_{18}$ oblicza się z danych tabeli 1 z sumy algebraicznej

$$-(7b + 2a) + 2c = d.$$

Np. w $T = 640$ ($367^\circ C$):

$$-[7(19733) + 2(-3231,7)] + 2(56575) = -18518.$$

$$DF = -RT \ln K = -4,5753 T \log K$$

t °C	T	a	b	c	d
		$C + 2 H_2$ = CH_4	$2C + 2H_2$ = C_2H_2	$8C + 9H_2$ = C_8H_{18}	$7 C_2H_4 + 2OH_4$ = 22_8H_{18}
187	460	— 7821	+ 17 927	+ 22 010,6	— 65 826
207	480	— 7327	+ 18 108,5	+ 25 739,3	— 60 627
227	500	— 6825	+ 18 298	+ 29 506,7	— 55 423
247	520	— 6320	+ 18 483,5	+ 33 274,2	— 50 196
267	540	— 5811	+ 18 690	+ 37 119	— 44 970
287	560	— 5299	+ 18 892	+ 40 963,8	— 39 718
307	580	— 4786	+ 19 097	+ 44 831,8	— 34 179
327	600	— 4270	+ 19 306	+ 48 723	— 29 156
347	620	— 3751,8	+ 19 510	+ 52 614,3	— 23 838
367	640	— 3231,7	+ 19 733	+ 56 575	— 18 518
387	660	— 2709,6	+ 19 951	+ 60 536	— 13 166

Jako podstawa do obliczenia podanych na str. 3, 8 reakcji typowych zastosowane zostały następujące wzory do obliczenia wolnej energii substancji wyjściowych.

$$C + O_2 = CO_2 \quad DF = -94\,110 + 0,60 T \ln T - 0,0065 T^2 + 0,000\,00011 T^3 - 2,30 T$$

$$C + \frac{1}{2}O_2 = CO \quad DF = -26\,600 - 2,15 T \ln T + 0,00215 T^2 - 0,000\,0002 T^3 - 7,48 T$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \quad DF = -57\,410 + 0,94 T \ln T + 0,00165 T^2 - 0,000\,00037 T^3 + 3,92 T$$

$$2C + H_2 = C_2H_2 \quad DF = +54\,400 + 2,75 T \ln T - 0,0033 T^2 - 26,4 T$$

$$10C + 4H_2 = C_{10}H_8 \quad DF = +38\,540 + 21 T \ln T - 0,01 T^2 - 98 T$$

(pary naftalenu)

$$10C + 4H_2 = C_{10}H_8 \quad DF = +27\,440 + 37,6 T \ln T - 0,047 T^2 - 160 T$$

(naftalen ciekły)

$$6C + 3H_2 = C_6H_6 \quad DF = +24\,545 + 20 T \ln T - 0,013 T^2 - 97,4 T$$

(pary benzenu)

$$6C + 3H_2 = C_6H_6 \quad DF = + 14\,920 + 19,45 T \ln T - 0,029 T^2 \\ \text{(ciekły benzen)} \quad - 61,3 T$$

$$7C + 4H_2 = C_7H_8 \quad DF = + 19\,270 + 24 T \ln T - 0,01 T^2 \\ \text{(pary toluenu)} \quad - 109 T$$

$$7C + 4H_2 = C_7H_8 \quad DF = + 7,950 + 21,3 T \ln T - 0,0236 T^2 \\ \text{(toluen ciekły)} \quad - 58,17 T$$

Z poprzednio wyprowadzonego równania:

$$DF = 4,5753 T \log K = -18\,518$$

oblicza się K :

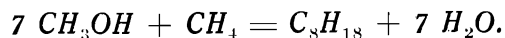
$$640 (-4,5753) \cdot \log K = -18\,518$$

$$- \log K = \frac{-18518}{2928} = -6,325$$

$$K = \frac{(C_8H_{18})^2}{(CH_4)^2 \cdot (C_2H_6)^7} = 2,114 \cdot 10^6$$

Stąd można obliczyć izobary.

Dla wyjaśnienia podany jest jeszcze krótko przykład obliczenia energii swobodnej reakcji



Z obliczenia wolnej energii i ciepła tworzenia otrzymuje się wolną energię reakcji całkowitej

$$DF^0 = -104\,660 - 92,68 T \ln T + 0,118 T^2 - 0,00000309 T^3 + 600,11 T$$

lub

$$DF^0 = -104\,660 - 213,4 T \log T + 0,118 T^2 - 0,00000309 T^3 + 600,11 T.$$

Wolna energia w badanym zakresie temperatur

$$DF_{500} = -63\,471,349$$

$$DF_{550} = -61\,059,346$$

$$DF_{600} = -58\,495,766$$

$$DF_{650} = -55\,759,45$$

$$DF_{700} = -52\,823,908$$

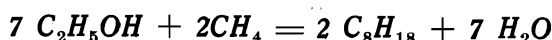
według równania

$$DF = -RT \ln K = -Rt \cdot 2.30556 T \log K$$

oblicza się poszczególne temperatury

T	$\log L$
500°	27,725023
550°	24,246757
600°	21,293026
650°	18,735674
700°	16,481498

Z takiego samego obliczenia w odniesieniu do alkoholu etylowego otrzymuje się wolną energię reakcji



jako

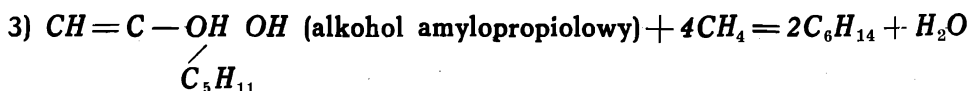
$$DF^0 = -113\,630 - 92,19 T \ln T + 0,12015 T^2 - 0,00000359 T^3 + 619,78 T.$$

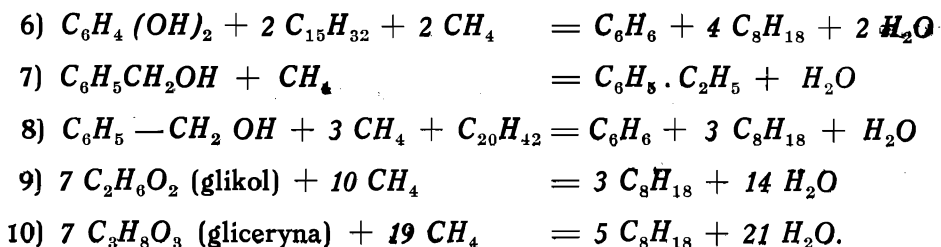
W wyżej wspomnianych reakcjach jako jedna składowa występowała woda, ponieważ większość reakcji przebiega w temperaturze niższej od punktu krytycznego wody, a zatem już z tego względu obecna jest faza ciekła. Fazę ciekłą daje się również wytworzyć w ten sposób, że oprócz składników reakcji, korzystnie ulegających przemianie, wtryskuje się takie materiały, które w warunkach reakcji pozostają z pewnością ciekłe. Takimi substancjami są np. parafiny, olej parafinowy, wazeliny, oleje dziegiowe i podobne substancje.

Zwłaszcza zaleca się stosować ten do-

datek przy użyciu takich składników reakcji, które posiadają skłonność do odszczepiania węglowodorów parafinowych o małej cząsteczce. W tym przypadku dodatkowe ciężkie parafiny reagują z powstałymi lekkimi parafinami i uzupełniają przemianę podczas trwania reakcji.

W poprzednich przykładach rachunkowych wartości wolnej energii są obliczone w odniesieniu do pary wodnej. W odniesieniu do wody ciekłej liczby podane w małych kaloriach zmniejszają się odpowiednio. Poniżej podane jest kilka przykładów podstawowych reakcji.





Przykład I. W autoklawie, używanym np. do uwodorniania, traktowano 100 g oleju parafinowego metanem w temperaturze 350°C i pod ciśnieniem 1000 atm. Przeróbkę prowadzono nie statycznie, lecz podana ilość wprowadzana była do urządzenia w ciągu godziny. Katalizator składał się z jodku miedzi, kwasu molibdenowego i tlenku magnezu. Otrzymano w ciągu godziny 112 kg benzyny, zawierającej 80% oktanu. Odpowiednio do tego reakcja przebiegała zasadniczo według następującego równania:



Przykład II. Zamiast czystym metanem olej parafinowy traktowano metanem, który zawierał około 30% wodoru. Ciśnienie podwyższono do 1500 atm. Procentowo wydajność była w tym przykładzie prawie taka sama jak w przykładzie I.

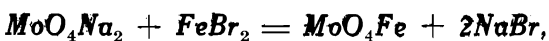
Przykład III. W autoklawie traktowano metanem 100 kg naftalenu w temperaturze 330°C pod ciśnieniem około 2000 atm bez katalizatora przy wtryskiwaniu 10 kg oleju parafinowego w ciągu godziny. Otrzymano w ciągu godziny 65 kg benzenu i toluenu oraz 99 kg benzyny, głównie oktanu.

Przykład IV. W ciągu godziny traktowano metanem 100 kg glikolu pod ciśnieniem 1 000 atm w temperaturze 300°C. Katalizator składał się z chlorku cynku, kwasu wolframowego i tlenku magnezu. Otrzymano 75 kg benzyny w ciągu godziny.

Przykład V. Przerabiano na godzinę mieszaninę gazową, składającą się z 4 m³

etylenu i 4 m³ metanu, pod ciśnieniem 400 atm w temperaturze 250 — 310°C. Do 20-litrowej przestrzeni katalitycznej, wypełnionej katalizatorem żelazo - molibdenowym, wtryskiwano 4 kg oleju parafinowego na godzinę. Otrzymywano na godzinę 10,3 kg = 14,5 litrów benzyny zawierającej 95% składników wrzących poniżej 170°.

Przykład VI. Przerabiano mieszaninę gazową, składającą się z 4,7 m³ acetylenu i 14,1 m³ metanu, pod ciśnieniem 400 atm w temperaturze 260 — 320°C. Do przestrzeni katalitycznej o pojemności 20 litrów, w której umieszczono jako katalizator zredukowany wodorem bromek sodowo-żelazowo-molibdenowy o wzorze mniej więcej



wtryskiwano 4,8 kg oleju parafinowego na godzinę.

Otrzymywano na godzinę 15,4 kg = 21,9 litra benzyny, zawierającej 90% składników wrzących poniżej 170°C.

Przykład VII. Na godzinę wtryskiwano 11,5 kg stopionego naftalenu i 4,25 kg oleju parafinowego do przestrzeni reakcyjnej o pojemności 20 litrów, wypełnionej katalizatorem żelazo-molibdenowym. Aparaturę utrzymywano pod ciśnieniem 760 atm przez wtłaczanie mieszaniny 2,5 kg = 2 m³ etylenu i 6,7 m³ metanu na godzinę. Temperatura wynosiła 180 — 260°C.

Otrzymano 14,8 kg węglowodorów aromatycznych, przeważnie benzenu i toluenu, oraz 3,0 kg benzyny, przeważnie oktanu.

Przykład VIII. W tych samych warun-

kach, jak w przykładzie VII, wprowadzano razem z olejem parafinowym 1 kg drobno-sproszkowanego węgla kamiennego na godzinę. Zamiast 2 m³ etylenu włączano jednak 6,7 m³ etylenu na godzinę. Otrzymano 14,6 kg węglowodorów aromatycznych, przeważnie benzenu i toluenu, oraz 12,7 kg benzyny, przeważnie oktanu.

Przykład IX. W autoklawie traktowano metanem 100 kg alkoholu etylowego (96% -owego) na godzinę w temperaturze 360° pod ciśnieniem 600 atm. Z odciąganej mieszaniny pary wodnej i metanu dało się skroplić i oddzielić 65 kg benzyny. W autoklawie zastosowano katalizator z tlenku glinu, tlenku cynku i chlorku miedzi.

Przykład X. Przez katalizator, składający się z chlorku cynku, kwasu wanadowego i tlenku magnezu, przeprowadzano na godzinę 100 kg glikolu ($C_2H_4(OH)_2$) oraz 36 kg metanu pod ciśnieniem 1 000 atm w temperaturze 300°C. Z odciąganych gazów i par dało się wydzielić 75 kg benzyny.

Przykład XI. W autoklawie traktowano metanem 100 kg gliceryny na godzinę pod ciśnieniem 800 atm w temperaturze 280°C. Katalizator składał się z tlenku magnezu, tlenku molibdenu i chlorku cynku. Otrzymano 86 kg benzyny obok wody, pozostałości gliceryny i alkoholi o dużej cząsteczce.

Przykład XII. W autoklawie traktowano metanem 100 kg alkoholu benzylowego $C_6H_5-CH_2-OH$ na godzinę w temperaturze 350°C pod ciśnieniem 900 atm.

Użyto katalizatora z jednego z poprzednich przykładów i wtryskiwano na godzinę 20 kg oleju parafinowego.

Użyto 16 kg metanu na godzinę. Otrzymano benzynę składającą się zasadniczo z toluenu i homologów (około 85 kg). Ponadto parafiny (około 16 kg) i nafteny (około 18 kg) tworzyły pozostałe składniki benzyny.

Przykład XIII. W autoklawie traktowano metanem 100 kg alkoholu alylowego ($CH_2=CH-CH_2-OH$) na godzinę w temperaturze 300°C pod ciśnieniem 500 atm.

Otrzymano 110 kg benzyny na godzinę.

Przykład XIV. W autoklawie traktowano metanem 100 kg fenolu na godzinę pod ciśnieniem 700 atm w temperaturze 280°C w obecności katalizatora składającego się z kwasu krzemowo-wolframowego z chlorkiem cynku i kwasem barowym.

Otrzymano około 96 kg prawie czystego toluenu na godzinę.

Przykład XV. 100 kg pirogalolu traktowano metanem pod ciśnieniem 800 atm w temperaturze 290°C w obecności katalizatora składającego się z kwasu uranowego, chromowego i chlorku sodu. Powstała mieszanina benzenu, toluenu, ksylenu i metylenu, której skład ilościowy wahał się zależnie od temperatury i ciśnienia. Całkowita wydajność wynosiła 85 kg na godzinę.

W opisany sposób można otrzymywać węglowodory z węgla dowolnego pochodzenia, np. z węgla kamiennego, brunatnego, drzewnego, lignitu lub torfu, bitumów naturalnych i naturalnego asfaltu albo ich mieszanin, z celulozy, np. drzewnika lub bawełny, z węglowodorów soków roślinnych, np. z kauczuku lub balaty, z dziegciów wszelkiego rodzaju, np. z dziegciów z węgla kamiennego, dziegciów z węgla brunatnego, dziegciów otrzymanych przy suchej destylacji, dziegciów drzewnych lub łupkowych, oraz z kwasów organicznych lub jedno- albo wielowartościowych alkoholi i fenoli lub krezoli.

Reakcja może być przeprowadzana w aparaturze, używanej do reakcji prowadzonych pod dużym ciśnieniem, np. w aparaturze do uwodorniania stosowanej przy sposobie Bergiusa.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania materiałów węglowych, znamieny tym, że materiał wyjściowy traktuje się metanem lub zawierającą go mieszaniną gazową w temperaturze nie przekraczającej 390°C pod ciśnieniem powyżej 500 atm w takich stosunkach mольowych, że metan znajduje się w fazie gazowej w nadmiarze, a suma swobodnych energii zamierzonych reakcji (przemian) w temperaturze roboczej odpowiada wartości, która — obliczona według sposobu Lewisa i Randalla — nie przekracza +5 000 kalorii gramowych na mоль utworzonego węglowodoru i która może być też ujemna.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, w zastosowaniu do traktowania materiałów węglowych mieszaniną gazową, zawierającą etylen lub acetylen w ilości większej niż 20% objętościowych, znamienna tym, że stosuje się ciśnienie od 250 do 500 atm.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że do materiałów przerabianych dodaje się substancji, która pozostaje ciekłą w warunkach reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się jedno- lub wielowartościowe alkohole, fenole, krezole, kwasy organiczne, celulozę (np. drzewnik lub bawełnę), węglowodorowe soki roślinne, np. kaczuk, naftę lub jej frakcje albo pozostałości, dziegieć wszelkiego rodzaju (np. dziegieć z węgla kamiennego i brunatnego, dziegieć drzewny lub łupkowy), naturalne bitumy względnie naturalne asfalty, lub też węgiel dowolnego pochodzenia (węgiel kamienny, brunatny, drzewny, lignit, torf).

Gewerkschaft Auguste.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

