

Warszawa, 30 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 1106

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27398.

Kl. 12 o, 1/05.

N. V. Internationale Hydrogeneeringsoetooien
Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy).

Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 23 listopada 1932 r.

Udzielono 13 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 28 grudnia 1931 r. dla zastrz. 2, 3, 6—8 (Niemcy).

Przy wytwarzaniu cennych węglowodorów, zwłaszcza nisko wrzących, z materiałów zawierających węgiel, np. różnych gatunków węgla, mazi, oleju skalnego, produktów wyługowywania, destylacji i przemiany tych materiałów oraz pozostałości po tych przeróbkach na drodze uwodorniania pod ciśnieniem za pomocą wodoru lub gazów, zawierających wodór, proponowano już stosowanie katalizatorów, zawierających chlorowec w postaci wolnej lub związanej.

Proponowano również stosowanie przy

uwodornianiu materiałów węglowych katalizatorów, zawierających metaloidy, jak boru, fosforu, arsenu, selenu lub telluru, w postaci wolnej lub związanej.

Obecnie stwierdzono, iż można osiągnąć doskonałe wyniki przy uwodornianiu nadających się do destylacji materiałów węglowych, jeśli pracuje się w obecności jednego lub kilku chlorowców, jak chloru, bromu, fluoru i innego metaloidu, który jako pierwiastek jest stały w temperaturze 18°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, oraz z dodatkiem związku metalu, jak tlenku, wo-

dorotlenku, siarczku albo fosforanu, lub wolnego metalu, należącego do 5 i 6 grupy układu okresowego, albo związków tych metali.

Jeśli w charakterze drugiego metaloidu stosuje się fosfor, siarkę, selen, tellur, krzem lub bor albo związek tych pierwiastków, można stosować również jod zamiast chloru, bromu i fluoru lub wraz z tymi chlorowcami.

Jako przykłady związku metalu, dodawanego do masy kontaktowej, można wymienić tlenki, wodorotlenki, siarczki lub fosforany litu, miedzi, srebra, magnezu, cynku, cyny, glinu, tytanu, wanadu, krzemu, molibdenu, wolframu, chromu, uranu, manganu, renu, niklu, kobaltu lub żelaza. Można również stosować azotany lub chlorki wanadu, molibdenu, wolframu, chromu lub uranu.

Chlorowiec oraz drugi metaloid mogą być stosowane w stanie wolnym lub związanym, najlepiej w postaci związków, zawierających oba te metaloidy.

Jeśli fosfor, siarkę, selen, tellur albo krzem stosuje się w postaci związku z jednym lub kilkoma chlorowcami, nie trzeba stosować wspomnianego dodatkowego związku metalu.

Katalizatorami, wchodzącymi w rachubę w myśl wynalazku niniejszego, są takie, które zawierają węgiel i wodór, zwłaszcza organiczne związki chlorowcowe, a w szczególności bromki i chlorki. Ponieważ przeważna liczba wspomnianych związków znajduje się w zwykłych warunkach w postaci ciekłej, można je łatwo i dokładnie mieszać z traktowanymi węglowodorami; można też stałe materiały, jak np. węgiel, impregnować tymi związkami tak, iż otrzymuje się doskonałe rozproszenie katalizatora w materiale, poddawany uwodornianiu. Ponadto, przeprowadzając proces ten z ciekłymi katalizatorami nie trzeba usuwać osadów katalizatora z produktu reak-

cji, ponieważ wspomniany katalizator zwykle ulatnia się podczas uwodorniania. Oprócz tego przez stosowanie organicznych związków chlorowcowych osiąga się tę korzyść, że nie tworzą się produkty kondensacji lub polimeryzacji w materiale wyjściowym, do którego się je wprowadza, co nieraz następuje, jeśli stosuje się wolny chlorowiec, np. jod.

Jako przykłady związków chlorowcowych, zawierających węgiel i wodór, można wymienić chloroform, jodoform, bromoform, związki chlorowcowe benzenu, naftalenu, toluenu, ksylenu, fenolu, krezolu, antrachinonu lub nitrobenzenu, lub też chlorki metylu, etylu, metylenu, etylenu albo odpowiednie związki bromu, jodu, a także fluoru, jak fluoroform, fluorobenzen, fluoronaftalen.

Zestawienia katalizatorów, zawierających arsen lub antymon, dają również bardzo dobre wyniki. Niektóre ze wspomnianych katalizatorów można na podstawie niektórych ich właściwości traktować jako metale, lecz i w tej postaci można je stosować w myśl wynalazku niniejszego. Trójchlorek fosforu, trójbromek fosforu, pięciochlorek fosforu, sulfochlorek fosforu, dwujodek fosforu, trójjodek fosforu, chlorek siarki, czterochlorek siarki, bromek selenu, chlorek selenu, czterochlorek selenu, czterobromek selenu, jodek selenu, czterojodek selenu, chlorek telluru, czterochlorek telluru, bromek telluru, czterobromek telluru, jodek telluru, czterojodek telluru, trójchlorek arsenu, trójbromek arsenu, trójjodek arsenu, trójchlorek antymonu, pięciochlorek antymonu, trójbromek antymonu, trójjodek antymonu, trójchlorek boru, chlorowcowe związki kompleksowe metali lub chlorowcoamonowe związki z bromkami, jodkami lub chlorkami telluru, odpowiadające im związki antymonu, czterochlorek antymonu, fluorek krzemu lub kwas fluorokrzemowy można wymienić ja-

ko przykłady związków, które można stosować w myśl wynalazku niniejszego. Można stosować również jednocześnie zestawienia kilku wymienionych związków.

Inne metale lub związki metali lub też metaloidy albo ich związki można stosować równocześnie ze wspomnianymi katalizatorami.

Korzystne jest również stosowanie nośnika lub środków rozpraszających, np. węgla aktywnego, pumeksu, żelu krzemionkowego, żelu glinu lub porowatych kawałków wypalanej glinki. W pewnych przypadkach osadza się powyższe nośniki w naczyniu reakcyjnym albo naczynie reakcyjne wypełnia się tymi nośnikami i materiał wyjściowy przeprowadza się razem z lotnymi związkami chlorowcowymi przez to naczynie.

Ilość katalizatora dodawanego waha się od 0,01 do 10% i więcej; najlepiej jest stosować 0,1 — 3% licząc na wagę materiału wyjściowego. Jako materiały wyjściowe można przytoczyć węgiel brunatny, węgiel kamienny, torf, łupki bitumiczne, piasek zawierający ropę, maź, oleje mineralne albo produkty ich destylacji lub wyługowania, produkty uzyskane przez uwodornianie lub krakowanie materiałów węglowych nadających się do destylacji. Katalizatory według wynalazku niniejszego nadają się również dobrze do uwodorniania rozszczepiającego asfaltów lub żywic, do rafinacji lub uwodorniania ciekłych materiałów węglowych, jak benzyny, benzenu, oleju mineralnego, olejów smarowych lub frakcji smoły, oraz do zmniejszania zawartości wodoru węglowodorów przez uwodornianie rozszczepiające, wzbogacające materiał wyjściowy w składniki aromatyczne.

Wymienione uwodornianie służy do wytwarzania węglowodorów wszelkich gatunków, np. paliwa silnikowego, a zwłaszcza niepowodującego stukania, olejów średnich, nafty i olejów smarowych. Uwodornianie

prowadzi również do usuwania zanieczyszczeń niewęglowodorowych, np. substancji siarkowych, tlenowych albo azotowych, działaniem wodoru lub gazów, zawierających albo wydzielających wodór, z surowych materiałów węglowych. Objęta jest tym procesem np. rafinacja surowego benzolu działaniem wodoru albo rafinacja wodorem surowego paliwa silnikowego lub oleju smarowego. Uwodornianie według wynalazku niniejszego umożliwia przemianę związków organicznych, zawierających siarkę lub tlen, na odpowiednie węglowodory, np. przemianę fenolu lub krezolu na odpowiednie węglowodory cykliczne lub ich produkty uwodorniania. Wreszcie uwodornianie według wynalazku może być zastosowane do przetwarzania związków nienasyconych, a zwłaszcza nienasyconych węglowodorów aromatycznych, w związki hydroaromatyczne.

Wspomnianą reakcję z wodorem albo gazami zawierającymi wodór przeprowadza się w fazie ciekłej lub gazowej, zwykle w temperaturach 250° — 700°C, najczęściej 380° — 550°C. Ciśnienia stosowane przekraczają zwykle 20 atmosfer, a nawet 50 atmosfer. W pewnych procesach jednakże, np. przy rafinacji surowego benzenu, lepiej jest stosować ciśnienie mniejsze, np. 40 atmosfer. W rachubę wchodzi jednak ciśnienia 100, 200, 300, 500 atm, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atmosfer.

Ilość wodoru, utrzymywanego w naczyniu reakcyjnym i przyległych częściach urządzenia, waha się znacznie w zależności od rodzaju każdorazowego materiału wyjściowego albo od rodzaju żądanych produktów końcowych. Zwykle stosuje się 400, 600, 1000 m³ lub więcej wodoru, licząc w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia, na 1 tonnę materiału wyjściowego.

Korzystnie jest wprowadzać stale świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale usuwać z niego produkty re-

akcji. Na żądanie można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których utrzymuje się różne temperatury oraz ciśnienia, albo tylko różne ciśnienia, przy czym w różnych naczyniach można stosować różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcyjne usuwa się z każdego naczynia reakcyjnego. Materiał, który jeszcze dostatecznie nie przereagował, można skierowywać z powrotem do danego naczynia reakcyjnego albo traktować go w następnym naczyniu reakcyjnym.

Gazy, stosowane do procesu niniejszego, może stanowić sam wodór lub mieszaniny, zawierające wodór, np. mieszaniny wodoru i azotu, lub gaz wodny, albo mogą one składać się z mieszaniny wodoru i dwutlenku węgla albo też z połączeń wodoru z siarką, pary wodnej, metanu lub innych węglowodorów. Można również wytwarzać wodór w naczyniu reakcyjnym działaniem wody na węgiel, tlenek węgla, lub węglowodory.

Stwierdzono również, iż korzystnie jest dodawać do gazu uwodorniającego, zwłaszcza w procesie ciągłym, małe ilości chlorowodoru, np. 0,5 — 5% bromowodoru lub chlorowodoru licząc w stosunku do ilości materiału wyjściowego.

Katalizatory, stosowane według wynalazku niniejszego, tym się wyróżniają w porównaniu ze związkami chlorowcowymi, dotychczas stosowanymi jako katalizatory, iż przyspieszają rozszczepianie i uwodornianie. Wspomniane działanie katalizatora jest ważne zwłaszcza wtedy, gdy przemienia się materiał wyjściowy o wysokim punkcie wrzenia na oleje średnie skierowując równocześnie z powrotem do naczynia reakcyjnego produkty wrzące powyżej górnej granicy wrzenia olejów średnich, ponieważ pracując z katalizatorem w myśl wynalazku niniejszego nawet w wyższych temperaturach przeprowadza się znaczne uwodornianie obok rozszczepiania, tak iż

nie otrzymuje się produktów kondensacji, ubogich w węgiel, w części produktu, którą stale skierowuje się z powrotem do naczynia reakcyjnego. Poza tym przez stosowanie katalizatorów według wynalazku niniejszego osiąga się tę korzyść, iż otrzymane produkty o niskim punkcie wrzenia nie są całkowicie nasycone wodorem. A zatem przy uwodornianiu średniego oleju w fazie gazowej w myśl wynalazku niniejszego otrzymuje się benzyny o małej zawartości wodoru, przy uwodornianiu natomiast wysoko wrzących olejów w fazie ciekłej w obecności wymienionych katalizatorów otrzymuje się średni olej oraz węglowodory o niskim punkcie wrzenia, wykazujące małą zawartość wodoru.

Pracując ze wspomnianymi katalizatorami można otrzymać w jednym zabiegu benzyny, niepowodujące stukania, i olej średni o dużej zawartości wodoru, który można stosować wprost do silników Diesla lub jako olej świetlny albo też można skierować go z powrotem do naczynia reakcyjnego w celu całkowitej przemiany na benzyny.

Katalizatora dodaje się albo przed wprowadzeniem materiału do strefy ogrzewania, albo podczas podgrzewania, albo w czasie reakcji. Jeśli zamierza się stosować mieszaniny różnych katalizatorów, wprowadza się oddzielne składniki mieszaniny do materiału traktowanego w różnych częściach urządzenia.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej wynalazek niniejszy.

Przykład I. Składniki oleju mineralnego, wrzące powyżej 325°C, ogrzewa się razem z wodorem pod ciśnieniem około 250 atm do temperatury około 450°C w podgrzewaczu, ogrzewanym płomieniem gazowym. 20% wagowych drobno zmielonego katalizatora, przygotowanego z 20 części wagowych dwusiarczku wolframu, i 80 części wagowych katalizatora, zawierającego

kwas molibdenowy, tlenek cynku i tlenek magnezu, dodaje się do oleju wyjściowego. Po przejściu przez podgrzewacz wprowadza się do naczynia reakcyjnego bromek etylenu w takich ilościach, aby w naczyniu reakcyjnym znajdowało się 0,1% bromku w stosunku do świeżo wprowadzanego materiału, zawierającego węgiel. Otrzymuje się produkt, którego 60% posiada punkt wrzenia niższy od 325°C. Pozostałość podestylacyjna, wrząca powyżej 325°C, zawiera bardzo dużą ilość wodoru i można ją ponownie wprowadzić do naczynia reakcyjnego razem ze świeżym materiałem wyjściowym. Użyty katalizator wywiera taki skutek, iż ilości asfaltu, zawartego w naczyniu reakcyjnym, utrzymują się na bardzo niskim poziomie przez cały czas trwania reakcji.

Zamiast bromku etylenu można użyć bromobenzenu, chloroformu albo chlorku etylenu.

Przykład II. Miele się drobno węgiel brunatny i nasycza go roztworem molibdenianu tak, aby zawierał 0,02% wagowych molibdenu licząc na kwas molibdenowy. Zmielony węgiel zarabia się na pastę z równą ilością oleju, wrzącego powyżej 300°C i otrzymanego przy poprzednim uwodornianiu tego samego węgla. Pastę tę przeprowadza się razem z wodorem pod ciśnieniem około 250 atm przez ogrzewany gazem podgrzewacz, w którym produkty podgrzewa się do 455°C. Do naczynia reakcyjnego wprowadza się takie ilości chlorobenzenu, aby w naczyniu reakcyjnym znajdowało się 0,1% tego związku licząc na wagę traktowanej pasty węglowej. Dzięki katalitycznemu działaniu chlorobenzenu zawartość asfaltów w pozostałości spada do połowy.

Przykład III. Składniki oleju mineralnego, wrzące powyżej 325°C, miesza się z 2% wagowymi chlorku siarki. Mieszaninę tę wprowadza się do autoklawu i wtłacza

wodór pod ciśnieniem 180 atm. Następnie ogrzewa się autoklaw w ciągu 2 godzin w temperaturze 445°C. Otrzymuje się olej, którego 70% składa się z benzyn i oleju średniego. Ciężary właściwe benzyn, oleju średniego i pozostałości wynoszą: 0,76; 0,846 oraz 0,912.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego uwodorniania materiałów zawierających węgiel, znamienny tym, że materiał węglowy traktuje się wodorem w obecności jednego lub kilku chlorowców, jak chloru, bromu, fluoru, i drugiego metaloidu, który jako pierwiastek jest stały w temperaturze 18°C i pod ciśnieniem atmosferycznym, oraz z dodatkiem związku metalu, jak tlenku, wodorotlenku, siarczku albo fosforanu lub wolnego metalu, należącego do 5 lub 6 grupy układu okresowego, albo związków tych metali.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że chlorowiec oraz drugi metaloid stosuje się w postaci związku zawierającego oba te metaloidy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się związki chlorowcowe, zawierające fosfor, siarkę, selen, tellur, arsen, antymon, bizmut, krzem lub bor.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się jeden lub kilka metaloidów, jak fosfor, siarkę, selen, tellur, krzem albo bor, lub ich związki, podczas gdy jako chlorowiec stosuje się jod razem z chlorem, bromem lub fluorem, albo zamiast tych związków.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, z wyjątkiem przypadku, gdy proces uwodorniania przeprowadza się w obecności boru, znamienny tym, że reakcję tę przeprowadza się bez dodatku metalu, wspomnianego w zastrz. 1.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że proces uwodorniania przepro-
wadza się w obecności organicznego związ-
ku jodu razem z wspomnianymi metalami
lub ich związkami, z wyjątkiem molibdenu
oraz jego związków.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że jako związki obu metaloidów
stosuje się organiczne związki chlorowców.

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że stosuje się organiczny związek

chlorowca i związek metalu należącego do
grupy 6 układu okresowego.

N. V. Internationale
Hydrogeneeringsoctrooien
Maatschappij
(International
Hydrogenation Patents
Company).
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.