

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28875.

Kl. 12 o, 1/05.

C10g 1/06

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

Sposób wytwarzania cennych węglowodorów, jak benzyn, olejów średnich, paliw dieselowskich, olejów smarowych i tym podobnych produktów, z węgla, smoły, olejów mineralnych, ich produktów destylacji lub uwodorniania przez działanie wodorem pod ciśnieniem w wysokiej temperaturze w obecności katalizatorów.

Patent zależny od patentu nr 22792.

Zgłoszono 26 sierpnia 1935 r.

Udzielono 22 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 4 września 1934 r. (Niemcy).

Jest rzeczą znaną, iż można otrzymywać cenne węglowodory, jak np. benzyny, oleje średnie, paliwo dieselowskie, oleje smarowe i podobne produkty, z węgla, smoły, olejów mineralnych lub ich produktów destylacji, krakowania albo rozkładowego uwodorniania powyższych materiałów przez działanie gazami uwodorniającymi pod zwiększonym ciśnieniem w podwyższonej temperaturze w obecności manganu albo metali grupy żelaza lub ich związków, stosowanych jako katalizatory.

Wiadomo również, iż manganu, niklu, żelaza, kobaltu w postaci tlenków, wodorotlenków, siarczków lub fosforanów można używać jako katalizatorów w połączeniu z chlorowcem i metaloidem innym, niż dany chlorowiec, który jest stały w 18°C, jak np. siarką, fosforem, tellurem lub krzemem.

Według patentu nr 22 792 uwodornia się stałe materiały węglowe, zawierające popiół o charakterze zasadowym, w taki sposób, że do urządzenia służącego do u-

wodorniania wprowadza się związek wydzielający chlorowcowodór w warunkach reakcji, przy czym chlorowcowodór wprowadza się w ilości większej niż potrzeba do zobojętnienia popiołu znajdującego się w przestrzeni reakcyjnej.

Stwierdzono, iż przy traktowaniu gazami uwodorniającymi materiałów, zawierających węgiel i nadających się do destylacji, jak węgla, smoły, olejów mineralnych lub ich produktów destylacji, krakowania lub uwodorniania rozkładowego, można zwiększyć wydajność, z jaką otrzymuje się wspomniane cenne węglowodory i ulepszyć ich jakość, jeśli jako katalizatorów użyje się manganu, żelaza, niklu lub kobaltu lub też ich połączeń, albo kilku tych metali lub ich połączeń po potraktowaniu ich, przed użyciem do procesu uwodorniania wspomnianych materiałów gazami uwodorniającymi, substancjami zasadowymi, zwłaszcza nieorganicznymi, stosując wymienione metale lub ich związki razem z chlorowcem w postaci wolnej albo z chlorowcowodorem lub związkami, wydzielającymi w warunkach reakcji chlorowiec albo chlorowcowodór, względnie z kilkoma związkami tego rodzaju.

Przez działanie środkami reagującymi zasadowo zmienia się prawdopodobnie powierzchnię katalizatora, lecz niewątpliwie istnieją inne jeszcze bliżej nie zbadane przyczyny, dzięki którym polepszają się właściwości katalizatora. Aktywność katalityczna tych związków metali zostaje istotnie zwiększona, jeśli stosuje się je razem z chlorowcem po wspomnianym po traktowaniu wstępnym za pomocą środków reagujących zasadowo.

Zwłaszcza można stosować mangan i żelazo albo związki tych metali, np. ich tlenki, siarczki i związki podobne, np. masę Luxa, zwłaszcza razem z chlorowcem w stanie wolnym. Można również stosować nikiel i kobalt albo ich związki. Katalitycznie czynne metale lub ich związki

traktuje się wstępnie związkami zasadowymi, jak amoniakiem lub tlenkami, wodorotlenkami, siarczkami lub węglanami potasowców lub wapniowców, o ile wykazują one odczyn zasadowy, np. mlekiem wapiennym, wodorotlenkiem baru lub zasadami organicznymi, jak pirydyną. Okazało się, iż korzystnie jest przygotowywać katalizatory w taki sposób, iż mangan lub metale grupy żelaza, najlepiej w stanie znacznego rozdrobienia, traktuje się roztworem związku potasowca, np. wodorotlenkiem potasowca, w wyższej temperaturze.

Wspomniane metale, jak mangan, żelazo, nikiel, kobalt i ich związki, miesza się z materiałem wyjściowym, który następnie ogrzewa się w atmosferze wodoru pod ciśnieniem do temperatury potrzebnej do przebiegu reakcji. Mieszaninę tę można wprowadzać podczas ogrzewania albo po ogrzewaniu. Przy uwodornianiu nisko wrzących materiałów wyjściowych, np. olejów średnich, umieszcza się mieszaninę katalityczną na stałe w naczyniu reakcyjnym.

Katalizator miesza się z bardzo rozdrobnionym materiałem wyjściowym, przy czym ilość katalizatora wynosi 0,01—10% licząc w stosunku do ilości materiału wyjściowego, a najlepiej 0,1 — 5%, np. 0,5 lub 1 — 2%.

Jako chlorowiec, stosowany w przestrzeni reakcyjnej, wchodzi w rachubę zwłaszcza chlor, lecz można również stosować brom lub jod. Zwykle stosuje się w praktyce związki tych chlorowców z wodorem albo związki wydzielające takie połączenia, jak chlorek amonu. Zwłaszcza korzystne jest dodawanie wspomnianych chlorowców w postaci związków, np. organicznych związków chloru, jak np. czterochloru węgla, chlorowcopochodnych benzenu lub toluenu, albo chlorku metylu, chlorku etylu, chlorku metylenu, chlorku etylenu albo odpowiednich związków

jodu lub bromu. Chlorowce lub wydzielające je haloidki wprowadza się wówczas, gdy traktowany materiał wyjściowy osiągnął już wysoką temperaturę, np. przed wprowadzeniem materiału traktowanego do naczynia reakcyjnego albo już w naczyniu reakcyjnym. Można je wprowadzać również w kilku miejscach urządzenia albo też wspomnianych związków można dodawać do materiału poddawanego traktowaniu lub do części materiału poddawanego traktowaniu jeszcze przed ogrzaniem tego materiału.

Ilość wprowadzanego chlorowca lub chlorowcowodoru albo związku wydzielającego chlorowiec waha się w granicach 0,1 — 5% licząc w stosunku do materiału wyjściowego, najlepiej — 0,3—3%, np. 0,5%, 1% lub 1,5%. Przy stosowaniu związków wydzielających chlorowiec stosuje się ilości równoważne z wyżej przytoczonymi ilościami.

Proces uwodorniania według wynalazku niniejszego nadaje się zwłaszcza do traktowania wspomnianych materiałów w fazie ciekłej. Przy traktowaniu stałych materiałów węglowych wprowadza się do materiału wyjściowego jeden lub kilka składników katalizatora w postaci ciekłej.

Proces uwodorniania wodorem albo gazami zawierającymi wodór przeprowadza się w myśl wynalazku zwykle w temperaturach 250° — 700°C, a z reguły w temperaturach 380° — 550°C. Stosowane ciśnienia wynoszą zwykle co najmniej 20 atm, najlepiej powyżej 50 atm, a najczęściej 200, 300, 500 atmosfer lub więcej, aż do 1000 atm.

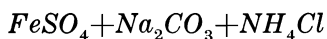
Gazy stosowane do przeprowadzania procesu według wynalazku stanowią albo sam wodór, albo mieszaniny zawierające wodór, np. mieszaninę wodoru z azotem, gazu wodnego lub wodoru z dwutlenkiem węgla, albo siarkowodoru, pary wodnej lub metanu albo innych węglowodorów.

W zależności od okoliczności katalizatory posiadają różny skład, lecz na ogół w korzystnych przypadkach ilość użytego metalu wynosi 0,1 — 5%, a ilość chlorowca — 1%, licząc w stosunku do materiału wyjściowego. W przypadkach, gdy stosuje się mniejsze ilości metalu, nie zmniejsza się z reguły w tym samym stopniu ilości chlorowca lub chlorowcowodoru.

Przykład I. Węgiel brunatny miele się dokładnie i spryskuje rozcieńczonym kwasem solnym w takiej ilości, jaka jest potrzebna do zobojętnienia zawartych w węglu składników zasadowych. Tak potraktowany wstępnie węgiel miesza się z 1% mialko rozdrobionego żelaza, potraktowanego 15%-owym roztworem ługu sodowego w ciągu dwóch godzin w temperaturze 100°C, i następnie suszy w temperaturze 105°C, po czym zarabia na pastę z olejem ciężkim, otrzymywanym z tego samego węgla, w stosunku 1:1. Tę pastę węglową ogrzewa się następnie razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w podgrzewaczu gazowym do 430°C i wprowadza do przyległego naczynia reakcyjnego. Przed wejściem do naczynia reakcyjnego dodaje się do pasty węglowej 0,6% chloru w postaci czterochlorku węgla. Przemianie ulega 97,5% węgla. Tak otrzymany upłynniony produkt zawiera 45,5% składników, wrzących do 325°C, oraz 6% asfaltu. Jeśli proces ten będzie się przeprowadzało w tych samych warunkach bez chloru, uzyskuje się tylko 96,6% przemiany węgla. Upłynniony produkt zawiera 38,4% składników wrzących do 325°C oraz 7,8% asfaltu.

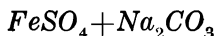
Jeśli natomiast reakcję tę będzie się przeprowadzało w obecności 1% żelaza, które nie było wstępnie potraktowane roztworem wodorotlenku sodu, z zastosowaniem tej samej ilości chloru i w tych samych warunkach, to przemiana węgla wynosi 95,3% i produkt upłynniony zawiera 27,8% składników wrzących do 325°C oraz 11% asfaltu.

Przykład II. Drobnio zmielony węgiel kamienny napawa się roztworem siarczanu żelaza tak, aby pochłonął około 3,6% siarczanu żelaza, następnie się go suszy i traktuje roztworem węgla sodu tak, że około 2,6% węgla sodu w stosunku do węgla działa na siarczan żelazowy, po czym ponownie suszy się i ostatecznie, po dodaniu 0,75% chloru w postaci stałego chlorku amonu, zarabia na pastę z olejem, otrzymywanym z smoły pogazowej, w stosunku 1:1. Przez uwodornienie tej pasty w 440°C pod ciśnieniem 200 atm otrzymuje się następujące wyniki:



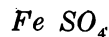
Przemiana materiału wyjściowego wynosi	93,80%
zawartość asfaltu w produkcji wynosi	6,10%
w produkcji upłynnionym znajdują się produkty ciekłe wrzące do 325°C w ilości	39,00%.

Postępując w taki sam sposób, lecz bez dodatku chlorku amonu, uzyskuje się mniejszy stopień przemiany (rozkład) węgla i otrzymuje produkt o większej zawartości asfaltów.



Przemiana materiału wyjściowego wynosi	92,20%
zawartość asfaltu w produkcji wynosi	8,30%
w produkcji upłynnionym znajdują się produkty wrzące do 325°C w ilości	35,00%.

Jeszcze gorsze wyniki otrzymuje się stosując podobny sposób, lecz bez dodawania chlorku amonu i bez traktowania wstępnego za pomocą sody.



Przemiana materiału wyjściowego wynosi	89,20%
zawartość asfaltu w produkcji wynosi	9,90%
w produkcji upłynnionym znajdują się produkty wrzące do 325°C w ilości	29,00%.

Przykład III. Węgiel brunatny napawa się roztworem siarczanu niklu w taki sposób, aby węgiel pochłonął 7,2% siarczanu niklu. Następnie suszy się węgiel i traktuje roztworem sody tak, iż w stosunku do węgla przypada 0,8% sody. Po ponownym suszeniu dodaje się 0,6% chloru w postaci chlorku amonu i tak potraktowany węgiel zarabia się z pozostałością smoły z węgla brunatnego na papkę w stosunku 1:1. Przez uwodornianie w 430°C i pod ciśnieniem 200 atm osiąga się przemianę węgla w ilości 93,6%. Otrzymany olej zawiera 2,9% asfaltu. Jeśli węgiel brunatny będzie się traktowało w wyżej podany sposób tylko siarczanem niklu i następnie otrzymany produkt będzie się uwodorniało w takich samych warunkach osiąga się przemianę węgla w ilości 97%, a otrzymane oleje wykazują zawartość 4,2% asfaltu.

Przykład IV. Surowy krezol przeprowadza się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 450°C ponad żelazem, które potraktowano wstępnie wodorotlenkiem sodu, dodając równocześnie 0,5% chloru (w odniesieniu do ilości krezolu) w postaci czterochlorku węgla. Uzyskuje się 40% oleju obojętnego, składającego się z metylocykloheksanu, toluenu i benzenu. Nie zredukowane krezole wprowadza się z powrotem do obiegu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cennych węglowodorów, jak benzyn, olejów średnich,

paliw dieselowskich, olejów smarowych i tym podobnych produktów, z węgla, smoły, olejów mineralnych albo ich produktów destylacji lub uwodorniania przez działanie wodorem pod ciśnieniem w wysokiej temperaturze w obecności katalizatorów, znamieny tym, że jako katalizatory razem z chlorowcem lub chlorowcowodorem w stanie wolnym albo ze związkami wydzielającymi chlorowiec lub chlorowcowodór w odpowiednich warunkach reakcji — pod względem temperatury i ciśnienia — stosuje się mangan, żelazo, nikiel lub kobalt albo ich związki, przy czym katalizatory te traktuje się przed użyciem do uwodorniania środkami zasadowymi, zwłaszcza środkami nieorganicznymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związki manganu, żelaza, niklu lub kobaltu stosuje się np. ich tlenki lub siarczki.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako substancje reagujące zasadowo stosuje się związki potasowców lub wapniowców w postaci ich związków o charakterze zasadowym, jak tlenków, wodorotlenków, siarczków lub węglanów.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że stosuje się katalizatory otrzymywane przez traktowanie manganu, żelaza, niklu lub kobaltu, najlepiej w stanie doskonale rozdrobnionym, roztworem związku potasowca, np. roztworem wodorotlenku potasowca, w wyższej temperaturze.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że katalizator miesza się z materiałem poddawany traktowaniu i następnie ogrzewa razem z wodorem pod ciśnieniem do temperatur potrzebnych do przeprowadzenia reakcji.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że katalizatora dodaje się do materiału poddawanego traktowaniu pod-

czas ogrzewania albo po ogrzewaniu tego materiału.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że do materiału poddawanego traktowaniu wprowadza się katalizator w ilościach wynoszących 0,01 — 10% licząc w stosunku wagi materiału poddawanego traktowaniu, a najlepiej w ilościach 0,1 — 5%.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że chlorowca, a zwłaszcza chloru, dodaje się w postaci organicznego związku chloru.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że chlorowca dodaje się w postaci związku amonu z chlorowcem, zwłaszcza w postaci chlorku amonu.

10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że chlorowca, chlorowcowodoru, związków wydzielających chlor lub chlorowcowodór dodaje się w ilości 0,1 — 5% w stosunku do wagi materiału poddawanego traktowaniu, najlepiej w granicach 0,3 — 3%.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że wspomniany materiał poddaje się traktowaniu uwodorniającemu pod ciśnieniem co najmniej 20 atm, najlepiej powyżej 50 atm, a korzystnie 200, 300, 500 atm lub więcej, aż do 1000 atm.

12. Sposób według zastrz. 1—12, znamieny tym, że opisaną reakcję przeprowadza się przy ogrzewaniu w temperaturach 380 — 550°C.

13. Sposób według zastrz. 1—13, znamieny tym, że proces uwodorniania przeprowadza się w fazie ciekłej.

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