

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29490.

Kl. 12 o, 1/05.

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

C10g, 1/06

**Katalityczny sposób wytwarzania nisko wrzących węglowodorów
przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiału węglowego,
nadającego się do destylacji.**

Zgłoszono 24 października 1935 r.

Udzielono 23 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 26 października 1884 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego sposobu wytwarzania węglowodorów nisko wrzących przez rozszczepiające uwodornianie materiału węglowego, nadającego się do destylacji, np. węgla kamiennego, smoły lub olejów mineralnych albo ich pochodnych, otrzymanych np. przez uwodornianie, destylację, krakowanie lub ekstrakcję.

Jako katalizatory stosowano dotychczas przeważnie tlenki i siarczki metali 6-ej grupy układu okresowego pierwiastków.

Obecnie stwierdzono, że zamiast tych znanych katalizatorów można zastosować

produkt rozkładu kwasu grafitowego, otrzymywanego przez utlenianie stałych materiałów węglowych i ogrzewanie otrzymanych produktów w temperaturze 200° — 350°C.

Katalizatory te wyróżniają się swą aktywnością katalityczną, przy czym przy zastosowaniu ich do wytwarzania węglowodorów lekkich osiąga się wyniki nie gorsze, a w pewnych warunkach nawet lepsze, niż przy stosowaniu związków metali 6-ej grupy.

Do wytwarzania kwasu grafitowego stosuje się przede wszystkim niektóre gatunki grafitu, ale mogą być również zasto-

sowane niektóre gatunki węgla bitumicznych, węgla brunatnych lub nawet łupków bitumicznych. Utlenianie grafitu najkorzystniej przeprowadza się za pomocą chloranu potasu w mieszaninie kwasu siarkowego i kwasu azotowego.

Zamiast chloranu potasu może być użyty nadmanganian potasu lub inne środki utleniające. W celu uniknięcia jakiegokolwiek niebezpieczeństwa wskazane jest niedopuszczanie do podniesienia się temperatury ponad 60°C. W znacznie wyższych temperaturach może nastąpić gwałtowny wybuch. Przy utlenianiu innych stałych materiałów węglowych, np. antracytu, węgla bitumicznego, ilość środków utleniających i inne warunki ulegają pewnym zmianom, przy czym dostosowuje się je do poszczególnych materiałów przerabianych.

W wielu przypadkach można stosować kwas grafitowy nierozłożony, ale w tych przypadkach rozkład tego kwasu następuje podczas samego procesu wytwarzania węglowodorów.

Przy ogrzewaniu kwasu grafitowego do temperatury 200° — 350°C następuje bardzo znaczne, np. kilkasetkrotne, powiększenie objętości przy jednoczesnym rozkładzie kwasu grafitowego.

Katalizatory te mogą być użyte do przeróbki w postaci stałej, ciekłej lub gazowej.

Na przykład, jeżeli poddaje się uwodornianiu węgiel kamienny w postaci pasty lub zawiesiny w oleju wysoko wrzącym, to może być zastosowany koloidalny kwas grafitowy lub kwas grafitowy, zawieszony w odpowiedniej cieczy, np. w wodzie, a cieplny rozkład kwasu grafitowego jest przeprowadzany w obecności węgla kamiennego w czasie suszenia go; rozkład może również nastąpić albo w przegrzewaczu, albo w komorze reakcyjnej. W ten sposób otrzymuje się nadzwyczaj drobne i równomierne rozproszenie

się katalizatora w postaci wysoce aktywnej.

Przy przeróbce smół, nafty i innych ciekłych materiałów wyjściowych lub ich pozostałości w fazie ciekłej uprzednio rozłożony kwas grafitowy może być np. zawieszony w materiałach wyjściowych i razem z nimi wprowadzany do komory reakcyjnej.

Przy przeróbce materiałów węglowych w postaci gazowej jest rzeczą korzystną stosowanie rozłożonego kwasu grafitowego w postaci kształtek, np. pigulek lub tabletek.

Katalizatory z kwasu grafitowego mogą być stosowane łącznie z innymi katalizatorami uwodorniającymi, a zwłaszcza ze związkami pierwiastków 6-ej grupy układu okresowego.

Katalizatory z kwasu grafitowego mogą być również otrzymywane z produktów utleniania stałego materiału węglowego i same albo łącznie z innymi katalizatorami są poddawane, po przemyciu w celu usunięcia kwasów rozpuszczalnych w wodzie, traktowaniu siarkowodorem lub siarkowodorem i amoniakiem. Na żądanie katalizatory te mogą być następnie poddane rozkładowi za pomocą ciepła.

Traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów węglowych, nadających się do destylacji, przeprowadza się w temperaturach 300° — 700°C, a najkorzystniej 400° — 480°C, i pod ciśnieniem podwyższonym, np. ponad 20 atm, przeważnie ponad 50 atm.

Przykład I. 50 kilogramów grafitu wprowadza się mieszając do mieszaniny 875 litrów kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,84 i 438 litrów kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,40. Następnie dodaje się w ciągu 24 godzin 325 kg chloranu potasowego chłodząc tak, aby temperatura mieszaniny nie podniosła się ponad 60°C. Masę reakcyjną następnie wprowadza się do wody, a otrzymany kwas

grafitowy odsącza się i przemywa wodą. Otrzymuje się żółtawozielono zabarwiony kwas grafitowy, który suszy się w zwykłej temperaturze w próżni, a następnie ogrzewa w temperaturze utrzymywanej w granicach od 200° — 350°C, przy czym następuje 600-krotne powiększenie objętości z jednoczesnym rozkładem kwasu grafitowego. Otrzymaną nadzwyczaj pulchną masę, podobną z wyglądu do czarnego węgla, rozdrabnia się, miele i następnie stłacza na pigułki. Katalizator tak otrzymany umieszcza się w naczyniu reakcyjnym wytrzymałym na wysokie ciśnienie. Następnie wtłacza się pod ciśnieniem 200 atm wodór, ogrzany do temperatury 400°C, łącznie z olejem średnim, otrzymywanym przez rozszczepiające uwodornianie węgla brunatnego ze środkowych Niemiec. Olej średni, który zawiera 2% składników wrzących do temperatury 180°C, ulega przy tym przemianie na produkt, zawierający 46% benzyny wrzącej do temperatury 180°C. Benzyna ta przed użyciem wymaga najwyżej tylko lekkiego rafinowania i jest znakomitą paliwem do silników.

Przykład II. Kwas grafitowy, przygotowany, jak opisano w przykładzie I, jest traktowany na wilgotno siarkowodorem. Po dokładnym wysuszeniu produkt ten miesza się z 20% krystalicznego tiowolfra-
mianu amonu o wzorze $(NH_4)_2WS_4$, przy czym mieszanina ta, po mialkim rozproszkowaniu, zostaje rozłożona przez ogrzanie do temperatury 300° — 350°C, po czym

mieszaninę tak otrzymaną katalizatorów stłacza się na pigułki, których 100 centymetrów sześciennych waży 119 g. Średni olej, otrzymany przez rozszczepiające uwodornianie węgla brunatnego z Niemiec środkowych, przepuszcza się wraz z wodorem przez katalizator w temperaturze 423°C pod ciśnieniem 200 atm, przy czym otrzymany produkt zawiera 55% benzyny, wrzącej do temperatury 185°C. Średni olej, nie przemieniony na benzynę, może być ponownie poddany przeróbce. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu tego katalizatora są takie same, jakie otrzymuje się przy stosowaniu katalizatora otrzymywanego z tiowolfra-
mianu amonu bez jakiegokolwiek domieszki.

Przykład III. Frakcję benzyny, której punkt wrzenia leży w temperaturach wyższych od 100°C, mającą ciężar właściwy 0,738 w temperaturze 20°C i liczbę oktanową 61, otrzymaną przez rozszczepiające uwodornianie węgla brunatnego z Niemiec środkowych w obecności katalizatora, utworzonego z siarczku wolframu, której 35% wrze poniżej 100°C, przy punkcie wrzenia końcowego 165°C, przepuszcza się w temperaturze 510°C pod ciśnieniem 70 atm łącznie z wodorem przez katalizator, otrzymany przez rozkład za pomocą ciepła (w przybliżeniu w temperaturze 230°C) kwasu grafitowego i następnie stłoczony w pigułki o średnicy 4 mm. Właściwości wyjściowej frakcji benzyny i produktu ostatecznego są przedstawione w następującej tabeli:

	ciężar właściwy w temperaturze 20°C	punkt anilinowy	Destyluje (w procentach objętościowych) do temperatury			
			100°C	125°C	150°C	180°C
Wyjściowa frakcja benzyny	0.749	55.9°C	1	45.0	95.0	—
produkt końcowy .	0.742	25.0°C	28.7	62.7	83.2	91.2

Straty, powodowane przez tworzenie się gazów, wynoszą w przybliżeniu do 6%. Gdy frakcję produktu końcowego, wrzącą w temperaturze poniżej 180°C, zmie-

sza się z frakcją, wrzącą w temperaturze poniżej 100°C, otrzymuje się benzynę, która posiada następujące właściwości:

ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0.730
punkt anilinowy	40.3°C
do temperatury 100°C destyluje	51.5% objętościowych
do temperatury 125°C destyluje	83.0% „
do temperatury 150°C destyluje	99.0% „
końcowy punkt wrzenia	156°C
liczba oktanowa	77.

Liczba oktanowa jest zatem o 16 punktów większa od liczby oktanowej benzyny wyjściowej. Produkt końcowy jest bardzo odpowiednim paliwem do silników spalinowych, odznacza się wysokim stopniem sprężania i nadaje się zwłaszcza do zastosowania w silnikach lotniczych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Katalityczny sposób wytwarzania nisko wrzących węglowodorów przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiału węglowego, nadającego się do destylacji, w temperaturze 380° — 550°C i pod ciśnieniem podwyższonym, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się kwas grafitowy, otrzymywany przez utlenianie stałych materiałów węglowych, albo produkty rozkładu kwasu grafitowego, otrzymywane przez ogrzewanie tego kwasu do temperatury 200° — 350°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kwas grafitowy, otrzymywany przez utlenianie w temperaturze poniżej 300°C stałych materiałów węglowych, takich jak węgiel bitumiczny, lignit lub grafit.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się kwas grafitowy, otrzymywany przez utlenianie stałych materiałów węglowych za pomocą środków utleniających, np. chloranu potasu, mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i stężonego kwasu azotowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się produkt rozkładu kwasu grafitowego w postaci kształtek, np. kulek.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się produkt rozkładu kwasu grafitowego, traktowany siarkowodorem albo siarkowodorem i amoniakiem.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się ciśnienie powyżej 50 atm.

N. V. I n t e r n a t i o n a l e
H y d r o g e n e e r i n g s o c t r o o i e n
M a a t s c h a p p i j
(I n t e r n a t i o n a l
H y d r o g e n a t i o n P a t e n t s
C o m p a n y).

Zastępca: inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.