

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE C_{10g} 13/02
OPIS PATENTOWY

Nr 32427

Kl. 12 o, 1/05

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

Sposób wytwarzania wartościowych produktów węglowodorowych z ciekłych, półstałych albo topliwych materiałów węglowych, nadających się do destylacji i zawierających substancje asfaltowe

Zgłoszono 27 lipca 1937

Udzielono 6 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 15 sierpnia 1936 dla zastrz. 1, 25, 26, 27, 32, 35, 36;

17 sierpnia 1936 dla zastrz. 3, 5, 8, 28, 38;

17 września 1936 dla zastrz. 29, 31;

7 października 1936 dla zastrz. 30;

19 listopada 1936 dla zastrz. 2, 4, 17, 37;

20 listopada 1936 dla zastrz. 6, 21, 34, 39,

24 grudnia 1936 dla zastrz. 40;

28 grudnia 1936 dla zastrz. 41 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy traktowania katalitycznego gazami uwodorniającymi ciekłych, topliwych lub półstałych materiałów węglowych, nadających się do destylacji i zawierających substancje asfaltowe, w temperaturach podwyższonych i pod zwiększonym ciśnieniem w celu wytwarzania produktów węglowodorowych o charakterze produktów naftowych.

Pod nazwą substancje asfaltowe rozumie się oprócz prawdziwych asfaltów również substancje podobne do żywic oraz związki lub mieszaniny tworzące asfalty lub żywice przy ogrzewaniu, np. związki zawierające tlen lub siarkę albo tlen i siarkę, które ulegają polimeryzacji lub kondensacji na asfalty lub żywice.

Początkowo prowadzono proces uwo-

dorniania na skalę doświadczalną lub półtechniczną w jednym zabiegu, to znaczy materiał wyjściowy i wodór poddawano wzajemnemu oddziaływaniu w jednym zestawieniu warunków reakcyj. Głównym celem procesów uwodorniania był wyrób benzyn. Przy stosowaniu takich materiałów wyjściowych, jak smoła, usiłowania szły w kierunku uzyskiwania z możliwie największą wydajnością wspomnianych produktów końcowych w jednym postępowaniu. Przy tym postępowaniu stosowano katalizatory zarówno w postaci rozproszonej w materiale, jak i nieruchomo umieszczone w przestrzeni reakcyjnej. Przy stosowaniu materiałów węglowych, zawierających substancje asfaltowe, tworzyły się łatwo osady zarówno na katalizatorze umieszczonym nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej, jak również na katalizatorach rozproszonych w materiałach reakcyjnych; osady te znacznie zmniejszały aktywność katalizatora, tak iż konieczne było uzupełnianie rozproszonego katalizatora w sposób ciągły albo w krótkich odstępach czasu. Przy postępowaniu na skalę przemysłową nie stosowano katalizatorów stałych, umieszczonych nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej, ponieważ katalizatory powyższe można było zastąpić świeżymi katalizatorami tylko po przerwaniu postępowania, wskutek czego postępowanie takie było bardzo drogie.

Stwierdzono, iż w celu wytwarzania benzyn proces uwodorniania można znacznie ulepszyć stosując okresowo różne warunki i wytwarzając najpierw z ciężkich materiałów wyjściowych, wrzących powyżej 325°C, w fazie ciekłej z katalizatorami doskonale rozproszonymi produkty wrzące w granicach wrzenia oleju średniego i następnie traktując powyższe produkty w fazie gazowej w obecności katalizatorów umieszczonych nieruchomo. Ponadto stwierdzono, że materiały wyjściowe, zawierające prócz oleju średniego znaczną ilość

wyżej wrzących produktów, można traktować w fazie gazowej, o ile produkty te są wolne albo pozbawione substancji asfaltowych.

Obecnie stwierdzono, że można wytwarzać wartościowe węglowodory z materiałów węglowych ciekłych, półstałych lub topliwych, nadających się do destylacji i zawierających substancje asfaltowe, jeżeli wspomniane materiały wyjściowe, zwłaszcza te, które nie podlegały traktowaniu cieplnemu w temperaturze powyżej 800°C, a zwłaszcza produkty rozkładowej destylacji stałych materiałów węglowych, traktuje się w fazie ciekłej gazami uwodorniającymi, zwłaszcza wodorem lub gazami zawierającymi dostateczną ilość wolnego wodoru, w obecności katalizatorów odpornych na działanie siarki i posiadających dobrą aktywność w procesach uwodorniania przy dużych stężeniach z przepływem od 0,2 do 1,5 kg, najlepiej 0,3 do 0,8 kg na godzinę na jeden litr przestrzeni reakcyjnej pod ciśnieniem co najmniej 50 atmosfer i w temperaturze między 270 i 420°C, stosując w szczególności katalizatory uwodorniania, działające energicznie lub dość energicznie, w ciągu przeważającego okresu czasu w temperaturze nie przekraczającej 380°C, zwłaszcza między 300 i 380°C, i uzgadniając wspomniane warunki tak, iż zawartość substancji asfaltowych, zwłaszcza asfaltów prawdziwych, zmniejsza się w postępowaniu ciągłym co najmniej o 90%, przy czym wytwarza się na nowo mniej niż 5%, a najlepiej mniej niż 2,5% węglowodorów gazowych (w przeliczeniu na węgiel) w stosunku do węgla jako materiału wyjściowego, oraz nie więcej jak 20% produktów wrzących poniżej 350°C.

Sposób według wynalazku niniejszego jest nazywany w dalszym ciągu opisu dla uproszczenia „uwodornianiem w niskich temperaturach”.

Po tym uwodornianiu w niskich temperaturach następuje traktowanie w warunkach energiczniejszych, np. przy dalszym podnoszeniu temperatury w końcowej części tego samego lub następnego naczynia reakcyjnego. Na przykład, można stosować temperatury 430, 450, 480°C, albo temperatury wyższe i w tych warunkach energiczniejszych następuje obfitsze tworzenie się gazów.

Bardzo ważne znaczenie przy uwodornianiu w niskich temperaturach, zwłaszcza przy stosowaniu energicznie lub dość silnie działających katalizatorów, posiada utrzymywanie w znacznej części przestrzeni reakcyjnej temperatury poniżej 380°C, aby substancje asfaltowe, zwłaszcza asfalty prawdziwe, zostały usunięte w dostatecznym stopniu i nie były poddawane działaniu ciepła w wyższych temperaturach w przypadkach, w których później stosuje się te wyższe temperatury. Temperaturę reakcyjną utrzymuje się najlepiej poniżej 380°C, dopóki zawartość substancji asfaltowych, zwłaszcza asfaltów prawdziwych, w mieszaninie reakcyjnej jest większa od 2%.

Wstępnymi próbami należy określić najodpowiedniejsze temperatury leżące w danych granicach przy użyciu poszczególnych danych materiałów wyjściowych i katalizatorów. Wzrost temperatury powoduje przy zachowaniu innych warunków zwiększenie ilości wydzielających się gazów i odwrotnie. W celu zmniejszenia ilości substancji asfaltowych, czyli uzyskania najlepszych wyników danego postępowania, należy oznaczyć wstępnie w każdym przypadku przybliżoną granicę górną temperatur.

Szczególina korzyść, jaką osiąga się przy uwodornianiu w niskich temperaturach, polega na tym, że temperaturę materiału przechodzącego przez przestrzeń reakcyjną można podnosić stopniowo lub okresowo. O ile to jest pożądane, można

stosować kilka naczyń reakcyjnych, połączonych szeregowo, w których kolejno stopniowo panują coraz wyższe temperatury. O ile jest to rzeczą pożądaną, można produkt reakcji usuwać z obiegu między poszczególnymi naczyniami reakcyjnymi.

Temperaturę zachowuje się zwykle między 10 i 100°C, a wyższą, zwłaszcza od 20 do 80°C, raczej pod koniec procesu uwodorniania aniżeli na początku, zwłaszcza przy zastosowaniu smół z węgla brunatnego lub bitumicznego, otrzymanych w niskiej temperaturze. Na przykład w miejscu wprowadzania materiału wyjściowego do strefy uwodorniania w niskiej temperaturze utrzymuje się temperaturę 300—360°C, a w miejscu wyjściowym — temperaturę od 360 do 400°C. W pewnych przypadkach, np. przy stosowaniu materiałów wyjściowych innych niż wyżej wymienione smoly, różnice temperatur między wlotem i wylotem mogą być większe, np. mogą dochodzić do 200°C; wtedy temperatura końcowa przekracza górną granicę temperatur stosowanych przy uwodornianiu w niskich temperaturach.

Zwykle przestrzega się, o ile przy uwodornianiu według wynalazku (w niskich temperaturach) stosuje się temperaturę powyżej 330°C, aby materiał traktowany posiadał temperaturę powyżej 380°C w ciągu tylko 1/3 okresu przebywania w przestrzeni reakcyjnej, jeżeli stosuje się katalizatory działające w procesach uwodorniania silnie lub stosunkowo silnie.

Podczas wzrostu temperatur powoduje się również obniżanie się temperatury, np. w miejscu doprowadzania środków chłodzących, tak że graficzny wykres temperatur nie stanowi linii prostej, lecz posiada kształt linii zygzakowatej. Temperaturę na początku reakcji, jak również temperatury dalsze, należy utrzymywać tak niskie, ażeby nie nastąpiło zanieczyszczenie katalizatora osadami substancji asfaltowych. Na-

leży tak postępować i regulować temperaturę, ażeby wodór nie był zabierany przez te materiały węglowodorowe, które powodują wytrącanie się asfaltów, oraz tak, ażeby rozszczepianie się węglowodorów nie przekraczało granic wyżej podanych. Wzrost temperatury musi być regulowany tak, ażeby przy osiągnięciu wyższych temperatur, np. około 400°C, te związki asfaltowe, które mogą być wytrącone przez węglowodory bogate w wodór, zostały praktycznie biorąc usunięte całkowicie.

Temperaturę w przestrzeni reakcyjnej można regulować przez wprowadzanie gazu lub oleju chłodzącego dowolnym sposobem albo za pomocą urządzeń, przez które przepływa środek chłodzący.

Jako gazy chłodzące stosuje się zwykle same gazy uwodorniające i np. około połowy gazów uwodorniających wprowadza się przez przegrzewacz, a drugą połowę — przez dysze służące do wprowadzania środka chłodzącego.

Miejsca wprowadzania środka chłodzącego do przestrzeni reakcyjnej są rozmieszczane w zależności od warunków pracy. Stwierdzono, że zwykle następuje słabsze tworzenie się węglowodorów gazowych, jeżeli wprowadza się większe ilości środka chłodzącego do początkowej części urządzenia aniżeli do końcowej. Na przykład 50 do 85% ogólnej ilości gazu chłodzącego wprowadza się na pierwszej trzeciej części długości przestrzeni reakcyjnej. Można to skutecznie różnymi sposobami, np. umieszczając większą liczbę dysz do wprowadzania środka chłodzącego w pierwszej części urządzenia, np. w początkowej jednej trzeciej części przestrzeni reakcyjnej, aniżeli w pozostałej części przestrzeni reakcyjnej.

Okazało się, że przy uwodornianiu w niskich temperaturach można regulować temperatury przy stosowaniu kilku naczyń reakcyjnych, połączonych szeregowo, przez odpowiednie chłodzenie przewodów łączą-

cych wspomniane naczynia reakcyjne. W tym celu powierzchnie zewnętrzne przewodów łączących zaopatrują się w powierzchnie takie, jakie posiadają grzejniki ogrzewania centralnego, np. tarcze lub żebra albo kołki. W celu osiągnięcia silniejszego chłodzenia można przewody te otoczyć dodatkowo płaszczem, przez który przepływa woda chłodząca, para albo szybki strumień powietrza. Przez regulowanie szybkości przepływu środka chłodzącego w płaszczu można z łatwością regulować temperaturę środków przechodzących przez przewody. Przewody mogą posiadać również postać wymienników ciepła, w których jeden albo kilka materiałów, np. wodór, prowadzi się tak, aby wymieniały ciepło z materiałem traktowanym, przechodzącym przez przewód, zwłaszcza w przeciwnym kierunku. Często pożądaną jest rzeczą, aby w przewodzie unikać spadku temperatury wynoszącego więcej niż 20°C. Również można stosować jednocześnie kilka sposobów regulowania temperatury.

Inne warunki reakcji, jak wielkość przepływu i ciśnienia, należy również określać próbami wstępnymi. Stosowane ciśnienia wynoszą zwykle powyżej 150 atmosfer, zwłaszcza stosuje się ciśnienia od 200 do 400 atmosfer. W pewnych przypadkach stosuje się ciśnienia 500, 600, 700, 1000 atm lub większe. Zwiększenie przepływu powoduje spadek ilości wytwarzanych gazów, lecz również zmniejsza stopień redukcji substancji asfaltowych. W różnych okresach uwodorniania stosuje się w zależności od potrzeby różne ciśnienia, np. okresy ze wzrastającym lub okresy ze spadającym ciśnieniem.

Gazy stosowane do uwodorniania według wynalazku są utworzone z samego wodoru albo mieszanin zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru z azotem albo amoniakiem, lub gazu wodnego albo wodoru zmieszanego z dwutlenkiem węgla,

siarkowodorem, parą wodną lub metanem albo innymi węglowodorami, przy czym ilości tych dodatków reguluje się w zależności od żądanych wyników.

Ilości wodoru lub gazów zawierających wodór, używane do przeprowadzania procesu, różnią się znacznie, zależnie od okoliczności. Zwykle stosuje się na jedną tonę materiału traktowanego 100 do 5000 m³ wodoru, a w większości przypadków — 1500 do 3000 m³, przeważnie 2000 m³. W różnych częściach przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się różne ilości wodoru. Gazy stosuje się w postaci strumienia, który znajduje się w obiegu kołowym, przy czym podtrzymuje się ciśnienie gazów oraz reguluje skład gazów.

Przy uwodornianiu w niskich temperaturach zgodnie z wynalazkiem niniejszym następuje łagodna przemiana, wskutek czego substancje asfaltowe zostają zredukowane bez tworzenia się osadów w przestrzeni reakcyjnej i zanieczyszczania katalizatorów. Dzięki temu można stosować katalizatory stałe, umieszczone nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej, a jedna z głównych zalet tego sposobu polega na tym, iż można stosować znacznie większe stężenie katalizatora w stosunku do traktowanego materiału niż przy użyciu katalizatora rozproszonego. Umieszczony nieruchomo katalizator wypełnia zwykle przestrzeń reakcyjną albo większą część tej przestrzeni i można go stosować w ilości 100% (objętościowo) lub większej w stosunku do materiału węglowego, obecnego w danej chwili w przestrzeni reakcyjnej, albo też w mniejszym stężeniu. Uwodornianie w niskich temperaturach zgodnie z wynalazkiem niniejszym można również przeprowadzać przy dużym stężeniu katalizatora, rozproszonego w materiale reakcyjnym, np. w ilości wynoszącej co najmniej 10% substancji katalitycznej, a nawet większej niż 20%, np. 25—30%, w stosunku do ilości materiału węglowego, obecnego w prze-

strzeni reakcyjnej. Można również stosować jednocześnie oba rodzaje katalizatorów, tj. umieszczone nieruchomo i rozproszone w materiale traktowanym.

Jako materiały wyjściowe, uwodorniane w niskich temperaturach zgodnie z wynalazkiem niniejszym, stosuje się mieszaniny węglowodorów zawierające substancje asfaltowe i, zwykle, 25 do 75% składników wrzących powyżej 350°C. Uwodornianie w niskiej temperaturze nadaje się zwłaszcza do traktowania mieszanin węglowodorów, zawierających asfalty o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, stosunkowo łatwo ulegające redukcji. Przydatność materiału zawierającego asfalty do traktowania uwodorniającego w niskich temperaturach można określać z dokładnością przybliżoną za pomocą mikroskopu. Materiał, który ma wygląd klarowny, to znaczy jednorodny, pod mikroskopem przy powiększeniu 200-krotnym, albo lepiej większym, np. 300-krotnym, albo który wykazuje tylko stosunkowo mało czarnych plam, nadaje się do traktowania według wynalazku, natomiast gdy pod mikroskopem widoczna jest budowa komórkowata albo dużo plam zbitych, to materiał jest niejednorodny i nie nadaje się z reguły bez dalszych zabiegów do traktowania. W celu przeprowadzania tego badania ogrzewa się materiał ciekły, np. smołę, do temperatury 120—240°C i następnie sący raz lub kilkakrotnie przez porowate płyty przed właściwym badaniem mikroskopowym. Próba mikroskopowa wykazuje, czy materiał wyjściowy zawiera asfalty o niepożądanym stanie rozproszenia.

Pomijając zbyt dużą zawartość substancji asfaliowych albo niekorzystny stopień rozproszenia asfaltów należy ponadto dodać, że substancje powodujące pienienie się materiału również są przeszkodą przy stosowaniu tego materiału do uwodorniania według wynalazku niniejszego. Zwłaszcza nieprzydatne są z reguły związki la-

kie, jakie w czasie destylacji w próżni (10 do 12 mm słupa rtęci) silnie pienia się przed osiągnięciem temperatury 325°C.

W celu określenia, czy materiał nadaje się do traktowania przez uwodornianie w niskich temperaturach, pożądane jest zbadanie materiału pod mikroskopem i poddanie go destylacji w próżni.

Materiały wyjściowe, nadające się do traktowania według wynalazku, obejmują głównie produkty destylacji stałych materiałów węglowych, jak np. smoły, uzyskane w temperaturach poniżej 300°, ciekłe produkty destylacji innych nadających się do destylacji materiałów stałych, jak łupki bitumiczne, piaski bitumiczne, asfalty, torfy, drzewo, a zwłaszcza produkty otrzymane w łagodnych warunkach destylacji. Produkty zawierające substancje asfaltowe, uzyskane przez ługowanie pod ciśnieniem i przez uwodornianie rozkładowe albo przez uwodornianie rozkładowe stałych materiałów węglowych, jak węgli kamiennych, węgli brunatnych i węgli bitumicznych, można również uwodorniać w niskich temperaturach w odpowiednich warunkach. Odpowiednimi materiałami są produkty otrzymywane przez traktowanie zawieszin węgla w oleju małymi ilościami wodoru w podwyższonych temperaturach i pod zwiększonymi ciśnieniami. Dalszym materiałem nadającym się do traktowania według wynalazku jest wyciąg butanowy produktu uzyskanego przez rozkładowe uwodornianie węgla brunatnego. Również można traktować asfaltowe oleje mineralne albo oleje o charakterze mieszanym lub frakcje tych olejów posiadające wysoki punkt wrzenia. Również można traktować według wynalazku produkty uzyskane przy destylacji, krakowaniu, ługowaniu lub uwodornianiu olejów mineralnych, np. pozostałości uzyskane przy krakowaniu olejów gazowych albo wysoko wrzące produkty

otrzymane na drodze polimeryzacji lub kondensacji materiałów węglowych o małym ciężarze cząsteczkowym, zawierające substancje asfaltowe. Procesy takie, jak destylacja rozkładowa, przy których otrzymuje się materiały wyjściowe do procesu według wynalazku, powinny posiadać przebieg łagodny, aby nie wytworzyć materiałów zawierających substancje asfaltowe, trudno ulegające redukcji przy uwodornianiu w niskich temperaturach. Korzystne jest przed uwodornianiem w niskiej temperaturze usunąć część asfaltów z materiału wyjściowego. Zwłaszcza nadają się do postępowania według wynalazku smoły otrzymane w niskich temperaturach z węgla brunatnego lub węgli bitumicznych, podczas gdy smoły, uzyskane przy suchej destylacji węgla, zwłaszcza węgla bitumicznego, w temperaturach powyżej 800°C, nadają się mniej do tego procesu. Spośród wymienionych materiałów wyjściowych stosuje się zwłaszcza te, które odpowiadają wyżej wymienionym próbom.

Zawartość asfaltu w materiale wyjściowym nie powinna przekraczać pewnej granicy w celu zapewnienia nieprzerwanej pracy. Przy stosowaniu produktów otrzymanych z węgla brunatnego nie powinna zawartość asfaltu w mieszaninie poddawanej uwodornianiu w niskiej temperaturze przekraczać 20%, a najlepiej powinna zawartość ta być niższa od 5%. W produktach otrzymanych z węgli bitumicznych nie powinna zawartość powyższa przekraczać 15%, a najlepiej powinna ona leżeć poniżej 4% w stosunku do całkowitego materiału wprowadzanego (wliczając w to ewentualnie rozpuszczalnik). Przy zastosowaniu pozostałości po destylacji rozkładowej olejów gazowych powinna zawartość asfaltu wynosić mniej niż 12%, a przy zastosowaniu olejów poddawanych destylacji rozkładowej — poniżej 7%. Powyższe liczby należy brać jako orientacyjne i wynalazek nie ogranicza się do tych liczb.

Zawartość asfaltu w materiale wyjściowym, stosowanym do uwodorniania w niskich temperaturach, albo w produktach reakcyj oznacza się w sposób następujący (o ile wyraźnie nie zaznaczono, że stosuje się metodę inną, jak np. Holdego).

Dwa gramy oleju, w którym ma być oznaczona zawartość asfaltu, rozpuszcza się w 5 cm³ benzenu. Do roztworu dodaje się 100 cm³ benzyny Kahlbauma (jest to benzyna do analiz wytwarzana przez niemiecką firmę Kahlbaum). Następnie pozostawia się w ciemnym miejscu w zwykłej temperaturze przez 8 godzin. Wytrącony asfalt odsącza się i przemywa benzyną Kahlbauma. Przemyty asfalt rozpuszcza się następnie w benzenie. Otrzymany roztwór sączy się, benzen odparowuje i pozostały asfalt waży.

Materiały, które nie nadają się do traktowania uwodorniającego w niskich temperaturach i które np. nie odpowiadają próbie mikroskopowej albo destylacji próżniowej, można uczynić przydatnymi do uwodorniania w niskiej temperaturze przez odpowiednie rafinowanie wstępne. Zwłaszcza korzystnie jest poddać taki materiał wyjściowy lub frakcje tegoż łagodnemu działaniu wodoru w temperaturze niższej od temperatury, w której zaczyna się pienienie, z materiałami skłonnymi do pienienia się zwykle poniżej 300°C, a najlepiej w temperaturze od 100 do 275°C, tak iż szkodliwe składniki zostają unieszkodliwione. To łagodne traktowanie przeprowadza się zwykle pod ciśnieniem od 20 do 500 atm, np. 150 do 400 atm, w obecności katalizatorów uwodorniania, które można w razie potrzeby umieścić nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej. Można również stosować katalizatory rozproszone. Tak potraktowany materiał wprowadza się wprost do przestrzeni uwodorniania w niskiej temperaturze, lecz korzystniej jest podgrzewać materiał w oddzielnym podgrzewaczu lub wymienniku ciepła.

W pewnych przypadkach prowadzi również do celu inne traktowanie wstępne, jak np. traktowanie wodorem w celu zmniejszenia zawartości asfaltów, np. w temperaturze między 300 i 475°C i pod ciśnieniem od 100—600 atm, albo selektywnie działającymi rozpuszczalnikami lub środkami wytrącającymi asfalty albo za pomocą środków absorpcyjnych lub chemicznych środków rafinujących. Korzystniej jest określić najodpowiedniejsze traktowanie wstępne oraz warunki tego traktowania za pomocą doświadczenia wstępnego, otrzymywane zaś produkty bada się następnie za pomocą mikroskopu i destylacji próżniowej w celu określenia w przybliżeniu, czy produkty te nadają się jako materiały wyjściowe do traktowania uwodorniającego w niskich temperaturach. O ile to jest pożądane, można zastosować kilka różnych zabiegów traktowania wstępnego.

W celu uzyskania dobrych wyników przy uwodornianiu w niskiej temperaturze zgodnie z wynalazkiem niniejszym powinno się stosować materiał wolny albo zasadniczo wolny od popiołu i podobnych składników stałych. Materiał ten powinien zawierać mniej niż 0,1% popiołu, a najlepiej mniej niż 0,05%, jeżeli zawiera więcej, to powinien być przemyty, aż do osiągnięcia tej granicy.

Przemywanie, a tym samym usuwanie substancji stałych z materiału wyjściowego zawierającego w stanie rozpuszczonym albo silnie rozdrobnionym popiół, nie dający się przesączyć, można uskutecznić w łatwy sposób, jeżeli materiały te będzie się traktowało zakwaszonymi środkami o dużej powierzchni aktywnej, jak ziemie bielące, ziemie Fullera, kwas krzemowy, węgiel aktywny lub podobne. Popiół i inne składniki stałe można następnie usuwać z łatwością metodami mechanicznymi, np. drogą filtrowania lub osadzania, co należy tłumaczyć tym, iż składniki te zostają dzięki powyższemu traktowaniu

przemienione prawdopodobnie na grubszą zawieszinę.

Powyższe działanie substancjami o dużej powierzchni aktywnej można przeprowadzać w zwykłej lub podwyższonej temperaturze, np. od 50 do 300° lub wyższej. Można również stosować przy tym podwyższone ciśnienie, np. 5,10 lub 50 atmosfer, albo silniejsze zakwaszenie materiału o dużej powierzchni aktywnej osiągnięte działaniem roztworów kwasów lub kwaśnych soli. Zakwaszone materiały można jednakże traktować za pomocą kwaśnych gazów lub kwaśnych par, np. chlorowodem.

Jako kwasy wchodzi w rachubę zwłaszcza kwasy nieorganiczne, np. kwasy mineralne, jak kwas siarkowy, kwas solny lub kwas fosforowy, albo dwutlenek siarki lub siarkowodór. Ponadto można również stosować kwasy organiczne, jak kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas szczawowy. Można również stosować sole amonowe, np. siarczek amonu, siarczan amonu, kwaśny siarczan amonu, albo szczawian amonu. Jako sole kwaśne można stosować z dobrymi wynikami kwaśne sole kwasu siarkowego i fosforowego. Jeżeli kwasy lub sole amonowe nie nagryzają materiału wyjściowego w znaczniejszym stopniu, można je również stosować same, bez substancji o dużej powierzchni aktywnej. To usuwanie popiołu oraz innych substancji stałych można również skutecznie przeprowadzić przez traktowanie dwutlenkiem węgla, stosowanym oddzielnie albo razem z innymi gazami lub parami, zwłaszcza z amoniakiem albo węglanem amonu lub kwaśnym węglanem amonu, w obecności wody. Również i przy tym traktowaniu korzystnie jest stosować materiały o dużej powierzchni aktywnej. Traktowanie skutecznie się najlepiej pod podwyższonym ciśnieniem wynoszącym 5, 10, 100 lub więcej atmosfer i zwykle w podwyższonych temperaturach, około 100 do 400°C. W celu osiągnięcia

dobrych wyników korzystnie jest, jeżeli mieszanina poddawana uwodornianiu w niskiej temperaturze zawiera co najmniej 25 do 75% olejów średnich (wrzających w temperaturze 200 do 350°C), ponieważ w innym przypadku łatwo następuje wytrącanie się substancji asfaltowych. Korzystną jest również rzeczą dodawanie środków rozcieńczających, które odgrywają rolę rozpuszczalników substancji asfaltowych, albo też środki takie stosuje się w celu zmniejszenia stężenia asfaltu, np. jeżeli materiał wyjściowy posiada tak dużą zawartość substancji asfaltowych powyżej granicy wyżej wspomnianych, iż mogłoby nastąpić wytrącanie się asfaltów, albo jeżeli materiały nie zawierają wcale względnie nie zawierają dostatecznej ilości olejów średnich. Przez dodawanie rozpuszczalników reguluje się stężenie asfaltów w mieszaninie reakcyjnej tak, aby było ono mniejsze od przepisanego, dzięki czemu praktycznie biorąc można traktować sposobem według wynalazku wszystkie ciekłe lub półstałe materiały zawierające substancje asfaltowe bez względu na pierwotną zawartość asfaltów, o ile związki asfaltowe nie ulegają zbyt trudno redukcji. Stosuje się takie środki rozcieńczające, jakie nie powodują wytrącania się asfaltów albo żywic.

Jako przykłady środków rozcieńczających, które stosuje się według wynalazku, można wymienić węglowodory cykliczne, posiadające granice wrzenia leżące całkowicie albo w głównej mierze w granicach wrzenia olejów średnich. Najlepiej jest stosować węglowodory takie, jakie w warunkach reakcji ulegają trudno uwodornianiu, tak iż można je stosować w obiegu kołowym, to znaczy, że środek rozcieńczający odzyskuje się z produktów reakcji i ponownie dodaje go do świeżego materiału wyjściowego. Jako środki rozcieńczające nadają się naftalen, antracen, piren i podobne wielordzeniowe węglowodory

aromatyczne i mieszaniny tych węglowodorów, jak również częściowo uwodornione wielordzeniowe węglowodory aromatyczne, jak czterohydronaftalen, albo frakcje zawierające wielordzeniowe węglowodory aromatyczne, jak np. frakcje smoł, olejów mineralnych o charakterze asfaltowym itd. Jeżeli stosuje się średnie oleje smołowe jako środki rozcieńczające, to zmniejsza się zawartość związków zawierających tlen w celu polepszenia jakości tych olejów. Oleje, ulepszone w ten sposób, można następnie bez specjalnych ostrożności poddawać uwodornianiu rozkładowemu w celu otrzymywania gazoliny w obecności katalizatorów, które w przeciwnym razie straciłyby znacznie na aktywności, gdyby materiały wyjściowe zawierały związki tlenowe.

Można również stosować z korzyścią różne środki rozcieńczające, zmieszane ze sobą, i stosować je stopniowo, jeżeli traktowanie gazami uwodorniającymi przeprowadza się okresowo.

W tych różnych okresach stosuje się różne katalizatory w zależności od jakości użytych środków rozcieńczających w każdym z okresów uwodorniania w niskich temperaturach.

Takie postępowanie z różnymi środkami rozcieńczającymi jest ważne zwłaszcza wtedy, gdy materiały wyjściowe po uwodornieniu w niskiej temperaturze zgodnie z wynalazkiem niniejszym poddaje się zabiegom o działanie energicznym, jak rozszczepianiu, uwodornianiu lub uwodornianiu aromatyzującemu. Pierwszy zabieg przeprowadza się zwykle w obecności środków rozcieńczających, stosunkowo ubogich w wodór, posiadających punkt wrzenia leżący w granicach wrzenia olejów średnich i składających się lub zawierających głównie cykliczne; zwłaszcza wielordzeniowe węglowodory o tak małej zawartości wodoru, iż nie powodują one wytrącania się substancji asfaltowych, przy czym warun-

ki pracy w tym zabiegu, a zwłaszcza katalizatory, dobiera się tak, aby środki rozcieńczające nie zabierały w znaczniejszym stopniu wodoru. Drugi zabieg, a w razie potrzeby i dalsze zabiegi przeprowadza się w obecności środków rozcieńczających o zawartości wodoru większej niż zawartość wodoru środków rozcieńczających, użytych w pierwszym zabiegu, np. dekahydronaftalenu.

Środki rozcieńczające, bogate w wodór, mają tę zaletę w porównaniu ze środkami ubogimi w wodór, iż nie zmieniają właściwości chemicznych, nawet w obecności katalizatorów działających silnie uwodorniająco podczas reakcji, oraz że nie zabierają wodoru. Wskutek tego proces staje się tańszy i stalszy, ponieważ rozpuszczalników tych można używać wielokrotnie bez uwodorniania.

Środki rozcieńczające, stosowane w pierwszym zabiegu, składają się np. z frakcji, odpowiadających olejom średnim smoł oraz produktom utrzymywanym przy uwodornianiu rozkładowym materiałów węglowych. Nisko wrzące frakcje olejów średnich, np. wrzące między 190 i 225°C, stosuje się z korzyścią jako środki rozcieńczające. Bardzo pomocne jako środki rozcieńczające są cykliczne węglowodory wielordzeniowe, jak naftalen, antracen, chryzen, piren i podobne, oraz mieszaniny tychże, jak również frakcje zawierające te węglowodory. Do powyższego celu można również stosować częściowo uwodornione węglowodory wielordzeniowe, jak czterohydronaftalen.

Zwłaszcza korzystnie jest stosować, jako środki rozcieńczające, oleje takie, jakie otrzymano z produktów różnych zabiegów traktowania, i stosować w sposób ciągły te środki rozcieńczające w obiegu kołowym w danym zabiegu.

Na przykład środki rozcieńczające, które pozostają bez zmiany, oddziela się od

produktów reakcji i dodaje ich do świeżego materiału wyjściowego.

Produkty otrzymane w pierwszym zabiegu uwalnia się, jeżeli to jest rzeczą pożądaną, od składników parafinowych, o ile są one w nich zawarte.

Katalizatorami głównie stosowanymi do uwodorniania w niskich temperaturach zgodnie z wynalazkiem niniejszym są siarczki metali ciężkich, zwłaszcza metali grup 5, 6, 7 układu okresowego pierwiastków albo grupy żelaza, lub katalizatory zawierające powyższe związki. Zwłaszcza stosuje się wysoce aktywne siarczki, które otrzymuje się przy rozkładzie tiosiarczianów, drogą siarkowania w wyższych temperaturach pod większymi ciśnieniami albo też w sposób polegający na wytrącaniu wielosiarczków z roztworów wodnych. Można również stosować związki tych metali, jak tlenki, siarczki, fosforany, związki chlorowcowe, tiosole, węglany, sole kwasów organicznych itd., które działają aktywnie w procesach uwodorniania, a wiele z tych związków ulega przemianie na siarczki w warunkach reakcji. Kilka tych substancji można stosować razem albo w mieszaninie ze sobą, o ile to jest pożądane. Do takich związków można ewentualnie dodawać siarczki i tlenki albo tlenków innych metali ciężkich jak również można dodawać metaloidów, np. chlorowców w postaci wolnej, chlorowcowodoru, albo związków wydzielających wolny chlorowiec lub chlorowcowodory w warunkach reakcji, np. organicznych związków chlorowca albo siarki, selenu albo teluru lub związków tych metaloidów.

O ile jest to rzeczą pożądaną, osadza się katalizatory na nośniku. Ważną jest rzeczą oprócz tego, co było powiedziane w związku z postępowaniem ze środkami rozcieńczającymi, umieszczanie kilku różnych katalizatorów jeden za drugim w jednym naczyniu reakcyjnym albo w kilku naczyniach reakcyjnych. Zwłaszcza dobre

wyniki otrzymuje się przepuszczając materiał wyjściowy nad katalizatorem o słabszym działaniu uwodorniającym (np. mieszaniną kwasu molibdenowego i magnezu albo siarczki lub tlenki żelaza, manganu, kobaltu, cynku albo srebra) albo również nad katalizatorami, które posiadają jako takie silne działanie w procesach uwodorniania, lecz które wskutek dłuższego stosowania ich tracą częściowo swą aktywność, i następnie nad katalizatorem o większej aktywności, np. siarczkiem wolframu lub molibdenu. Katalizator o słabej aktywności zajmuje zwykle mniejszą część przestrzeni uwodorniania.

Temperaturę dostosowuje się między innymi do właściwości uwodorniających i rozszczepiających poszczególnych katalizatorów i wskutek tego stosuje się różne temperatury w każdym z zabiegów, w którym stosuje się różne katalizatory.

Im większa jest aktywność katalizatora, tym niższe temperatury stosuje się podczas zabiegu. Na przykład przy uwodornianiu w niskiej temperaturze smoł z węgla brunatnego z katalizatorami o dużej aktywności, np. z siarczki metali grupy 5 albo 6 układu okresowego pierwiastków, zwłaszcza siarczki molibdenu i wolframu, a zwłaszcza katalizatorami otrzymanymi przez siarkowanie w energicznych warunkach albo przez rozkład tiosoli, stosuje się temperaturę co najmniej 270°C, a najlepiej co najmniej 290°C. Przy stosowaniu katalizatorów posiadających dość silne działanie uwodorniające stosuje się temperatury leżące około 340° lub wyższe. Jako przykłady katalizatorów posiadających dość silne działanie uwodorniające można przytoczyć: a) siarczki metali grup 5 i 6 układu okresowego pierwiastków, których działanie uwodorniające osłabiono przez dodanie innych siarczki albo innych związków, np. tlenki metali, fosforanów, związków chlorowcowych itd., a zwłaszcza tlenki metali grupy 5 i 6,

b) tlenki metali grupy 5 i 6 i — c) siarczki kobaltu i niklu.

Najwyższa dopuszczalna temperatura początkowa zależy od rodzaju produktów wyjściowych, poddawanych uwodornianiu w niskiej temperaturze, np. przy użyciu pewnych smół otrzymanych w niskich temperaturach z normalnego węgla brunatnego można stosować w obecności silnie uwodorniających katalizatorów najwyższą dopuszczalną temperaturę początkową 350 do 360°C, podczas gdy przy użyciu katalizatorów o dość silnym działaniu uwodorniającym wynosi temperatura początkowa 370 do 380°C. Co najmniej 10% przestrzeni reakcyjnej, zawierającej katalizator, utrzymuje się w tej maksymalnej temperaturze początkowej albo poniżej niej. Przy stosowaniu katalizatorów o słabej aktywności, np. innych tlenków lub siarczków o słabszym działaniu uwodorniającym, np. żelaza, manganu, cynku itd., albo innych związków metali, stosuje się temperaturę początkową leżącą pomiędzy 350 a 400°C. Powyższe liczby służą dla orientacji, ale nie stanowią dokładnego przepisu, i zawsze należy doświadczalnie określić najkorzystniejszą temperaturę w każdym danym przypadku.

Katalizator posiada zwykle dużą albo dość dużą aktywność w procesach uwodornienia, o ile odpowiada on następującym wymaganiom; mianowicie o ile jest zdolny wprowadzić do reakcji w 1 litrze przestrzeni reakcyjnej na godzinę co najmniej 150, a najlepiej co najmniej 250 litrów albo więcej wodoru w warunkach następujących:

Olej średni o ciężarze właściwym 0,840 i wrzący między 200 i 325°C, otrzymany z oleju mineralnego przez destylację i poddany w razie potrzeby ługowaniu, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze 405°C nad katalizatorem badanym, który umieszczono nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej, przy

czym przepływ materiału reguluje się tak, aby wprowadzać 1,5 kg oleju na 1 litr katalizatora na godzinę, przy czym powinno się zużyć 3 m³ wodoru, mierzonego w warunkach normalnych co do temperatury i ciśnienia, na 1 kg oleju. W tych warunkach tworzy się 0,5 do 1 kg albo więcej benzyny na godzinę na 1 litr katalizatora.

Ilość wodoru wchodzącego w reakcję określa się przez porównywanie analiz wyjściowego oleju średniego i wszystkich produktów reakcji.

Urządzenie wytrzymałe na duże ciśnienie, w którym przeprowadza się uwodornianie w niskiej temperaturze, jest połączone zwykle z wymiennikiem ciepła oraz (lub) z przegrzewaczem rurowym, który ogrzewa się za pomocą elektryczności lub gazu. Samę przestrzeń reakcyjną składają się z jednego lub kilku naczyń podobnych do wieży i wytrzymałych na wysokie ciśnienie; połączone są one ze sobą za pomocą przewodów. Do naczyń tych wprowadza się rozproszone w dużym stężeniu katalizatory i całkowicie lub częściowo wypełnia się naczynia materiałami działającymi katalitycznie. Materiały katalityczne stosuje się w postaci kształtek, np. sześciaków, ostrosłupów, pierścieni, stożków, kul, gwiazd, pryzmatów, kuleczek, brył itd. Kształtowanie katalizatora przeprowadza się znanymi sposobami przez ziarnowanie pod ciśnieniem albo przez wytłaczanie w prasach.

Ewentualnie można katalizatory umieszczać w koszykach albo na płytach, sitach itd. Katalizator można rozmieszczać równomiernie lub nierównomiernie w przestrzeni reakcyjnej, lecz należy przestrzegać, aby pozostawić dostateczną ilość wolnej przestrzeni między bryłami katalizatora dla łatwego przepływu materiałów traktowanych. Przestrzeń reakcyjną można zaopatrzyć w wewnętrzne konstrukcje, jak równoległe umieszczone płyty lub sita albo podobne urządzenia, na których umie-

szcza się urządzenia do zbierania i chłodzenia produktów reakcji oraz oddzielania tych produktów od gazów. Produkty reakcji można odprowadzać w dowolnym miejscu urządzenia, np. w procesie wielostopniowym — między poszczególnymi stopniami.

Produkty, które nie uległy przemianie albo zostały przemienione niedostatecznie, wprowadza się ponownie do obiegu pod warunkiem, aby nie uczyniły one mieszaniny reakcyjnej nienadającą się do traktowania w niskiej temperaturze.

Jeżeli przy ponownym wprowadzaniu produktów do procesu uwodorniania w niskich temperaturach ujawniają się trudności wskutek zawartości asfaltu i (albo) żywic w materiale wyjściowym, to można uniknąć tych trudności przez usunięcie tych substancji przed uwodornianiem mieszanin składających się z materiału świeżego i frakcji wprowadzanych do obiegu z powrotem.

Usuwanie substancji powodujących wzmiankowane trudności można skutecznie osiągnąć po dodaniu zawracanych frakcji do materiałów wyjściowych, przez co wytrącają się powyższe substancje, które następnie usuwa się sposobem znanym, np. przez osadzanie, sączenie albo odwirowywanie.

Szkodliwe substancje asfaltowe, zawarte w materiale wyjściowym, można również usuwać do takiego stopnia, aby uniknąć trudności za pomocą redukcji gazami uwodorniającymi przed uwodornianiem mieszaniny składającej się z materiału wyjściowego i frakcji wprowadzanych do obiegu z powrotem. Można to przeprowadzać w prosty sposób przez wprowadzanie zawracanych frakcji w takim miejscu przestrzeni reakcyjnej, w którym już została dokonana redukcja szkodliwych substancji asfaltowych, zawartych w świeżym materiale wyjściowym. Miejsce to można określić przez próby wstępne.

Uwodornianie w niskiej temperaturze według wynalazku niniejszego posiada znaczenie istotne, ponieważ pozwala ono na bezpośredni wyrób z materiałów bardzo zanieczyszczonych substancjami asfaltowymi produktów o szerokich granicach wrzenia, posiadających charakter czystych olejów mineralnych, bez znaczniejszych strat wskutek tworzenia się gazów. Na przykład z półstałych materiałów wyjściowych, jak smoły z węgla brunatnego, otrzymuje się bladeżółte albo nawet bezbarwne produkty w sposób ciągły i praktycznie biorąc bez tworzenia się gazów. Ponadto traci się bardzo mało katalizatorów dzięki temu, że unika się zanieczyszczania ich.

Bladożółte albo bezbarwne produkty, otrzymywane przy uwodornianiu w niskiej temperaturze, są tak czyste, że produkty te albo frakcja odpowiadająca olejom średnim mogą być bezpośrednio poddawane uwodornianiu rozkładowemu w postaci par w obecności katalizatorów działających silnie uwodorniająco, np. siarczków metali grupy 6 układu okresowego pierwiastków, przy czym otrzymuje się benzynę. Benzyny o specjalnie dużej liczbie oktanowej można otrzymywać stosując powyższe katalizatory na materiałach nośnych, jak ziemi bielącej, najlepiej w odpowiedni sposób zaktywowanej. Dzięki nieznacznym stratom wskutek tworzenia się gazów w okresie uwodorniania w niskiej temperaturze otrzymuje się z materiałów bogatych w asfalty, jak smoł, benzynę ze znacznie większą wydajnością aniżeli sposobami dotychczasowymi.

Produkty, otrzymane przez uwodornianie w niskiej temperaturze zgodnie z wynalazkiem niniejszym, można również poddawać krakowaniu osiągając bardzo dobre wydajności albo uwodornianiu rozszczepiającemu lub aromatyzacyjnemu, o ile to nie było już uwzględnione, zwłaszcza w obecności stałych katalizatorów umieszczonych nieruchomo, ewentualnie po ługowaniu za

pomocą selektywnie działających rozpuszczalników. Ługowanie rozpuszczalnikami może być również zastosowane w celu otrzymywania oczyszczonych produktów końcowych.

Jeżeli materiały wyjściowe zawierają benzyny albo uwodornianie w niskich temperaturach jest przeprowadzane pod koniec w temperaturach wyższych, to można benzyny o dobrych właściwościach albo nisko wrzące produkty, nadające się do zastosowania jako rozpuszczalniki, wyodrębnić z produktów odprowadzanych z części (urządzenia) służącej do uwodorniania w niskich temperaturach.

Fracja oleju średniego produktu uwodorniania w niskich temperaturach, a często cały produkt, jest doskonałym źródłem paliwa do silników Diesela i może być w pewnych przypadkach stosowany wprost do tego celu.

Uwodornianie w niskiej temperaturze można zastosować również do wyrobu z odpowiednich materiałów wyjściowych olejów smarowych o dobrych właściwościach.

Ogólnie mówiąc, można produkty uwodorniania w niskiej temperaturze stosować do tych samych celów, co mineralne oleje o zbliżonych właściwościach, zwłaszcza co do granic wrzenia.

Poniżej opisano kilka sposobów przeróbki produktu uwodorniania w niskich temperaturach, aczkolwiek wynalazek niniejszy nie ogranicza się do tych opisanych sposobów.

Z produktu otrzymanego przez uwodornianie w niskiej temperaturze zgodnie z wynalazkiem niniejszym oddestylowuje się zwykle nisko wrzące frakcje o charakterze benzyn i oleju gazowego, np. frakcje wrzące do 300, 325 lub 350°C. Jeżeli produkty zawierają parafiny, np. produkty uzyskane ze smoły z węgla brunatnego, odparafinowuje się pozostałości bezpośrednio, przy czym stopniowe odparafinowywanie jest korzystne w wielu przypad-

kach przy wyrobie parafiny twardej lub miękkiej, albo odparafinowuje się oddzielnie tę frakcję tej pozostałości, która wrze między 325 i 360—380°C lub wyżej.

Pozostałość po usunięciu parafiny jest dobrym olejem smarowym. Najłżejsze frakcje tych pozostałości można stosować do polepszania lepkości oleju gazowego.

Otrzymana parafina posiada duży stopień czystości i nadaje się doskonale do dalszej przeróbki. Na przykład parafinę otrzymaną w wyniku odparafinowywania pozostałości lub frakcji tejże albo nieodparafinowaną część pozostałości poddaje się rzekładowemu uwodornianiu pod ciśnieniem w obecności katalizatorów umieszczonych najlepiej na nośnikach.

Następnie dzieli się otrzymany przy rozkładowym uwodornianiu produkt na kilka frakcyj, np. na nisko wrzącą frakcję benzynową, wrzącą do 100—125°C lub nieco powyżej, na wyżej wrzącą frakcję benzynową o granicach wrzenia leżących od 125 do 200°C lub nieco powyżej, ponadto na olej gazowy wrzący od 170 do 300°C lub 325°C albo nieco powyżej oraz na pozostałość. W ten sposób otrzymuje się benzynę o dużej liczbie oktanowej z wytwarzaniem możliwie najmniejszej ilości gazów.

Nisko wrząca frakcja benzynowa jest znamieną dużą zawartością składników przeciwdziałających stukaniu. Można ją mieszać z benzyną otrzymaną w pierwszym zabiegu (uwodorniania w niskiej temperaturze) i w ten sposób otrzymywać benzynę posiadającą żądane granice wrzenia oraz dobrą liczbę oktanową. Wyżej wrzącą frakcję benzynowej można również dodać do benzyny otrzymanej w pierwszym zabiegu. Jednakże korzystnie jest w wielu przypadkach wprowadzać te frakcje z powrotem do zabiegu, w którym przeprowadza się uwodornianie rozkładowe. Frakcja oleju gazowego posiada doskonałą liczbę cetenową. Można jej dodać do oleju gazo-

wego, otrzymanego w pierwszym zabiegu, najlepiej razem z olejem lepkiem, otrzymanym przy usuwaniu parafin. Tak otrzymana mieszanina stanowi bardzo dobre paliwo do silników Diesela.

Uwodornianie w niskich temperaturach stosuje się również z korzyścią jako proces wstępny przy wyrobie smarów z odpowiednich materiałów wyjściowych, np. z produktów otrzymywanych z węgla brunatnego lub innych olejów lepkich. Korzystnie jest regulować warunki reakcji przy uwodornianiu w niskiej temperaturze tak, aby produkty wrzące poniżej 350°C tworzyły się w ilości co najmniej 10%. W celu dalszej przemiany na smary poddaje się produkty, otrzymane w sposób według wynalazku, uwodornianiu pod ciśnieniem w takich warunkach, aby spotęgować działanie uwodorniające i rozszczepiające, np. w obecności siarczków i tlenków metali grupy 6 albo samych tlenków metali grupy 6, ewentualnie po usunięciu parafin. Do tego traktowania stosuje się wysokie ciśnienie cząsteczkowe wodoru, przekraczające 250 atm, np. od 300 do 700 atm. Postępując w ten sposób otrzymuje się jako produkt ulepszony surowy olej smarowy obok małych ilości gazoliny i oleju średniego. W ten sposób można wytwarzać oleje smarowe, posiadające wskaźnik lepkości od 70 do 90 i większy.

Wyrób olejów smarowych z produktów otrzymanych przez uwodornianie w niskiej temperaturze można również przeprowadzać przez traktowanie tych produktów za pomocą selektywnie działających rozpuszczalników.

Poniższe przykłady objaśniają, jak wynalazek należy przeprowadzać w praktyce, lecz rozumie się, że wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów. Ilości procentowe węglowodorów gazowych, otrzymane w tym sposobie, są podane zawsze w stosunku węgla do węgla.

Przykład I. Smołę otrzymaną w ni-

skich temperaturach z węgla brunatnego i zawierającą około 50% składników wrzących poniżej 350°C prowadzi się w 350°C razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm nad stałym katalizatorem umieszczonym nieruchomo w naczyniu reakcyjnym. Katalizator zawiera kwas molibdenowy, tlenek cynku i magnezję. Katalizator ten traktowano wstępnie w 400°C siarkowodorem pod ciśnieniem 10 atm. Przepływ wynosi 0,6 kg smoły na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny. Podczas gdy smoła wyjściowa posiada ciężar właściwy 0,952 i zawiera około 50% olejów ciężkich, zawierających 7% asfaltu, to produkt reakcji posiada ciężar właściwy 0,880 i zawiera 7% gazoliny, 44% oleju średniego, wrzącego do 350°C, i 49% oleju ciężkiego, pozbawionego asfaltu. Przy traktowaniu otrzymuje się przede wzrost zawartości produktów, wrzących poniżej 350°, o tylko 1%. Węglowodory gazowe tworzą się przy tym w ilości 0,3% licząc je jako węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej.

Otrzymany produkt prowadzi się w 360°C razem z wodorem nad katalizatorem zawierającym siarczek wolframu, przy czym otrzymuje się produkt o następujących właściwościach: ciężar właściwy 0,830, gazoliny 9%; oleju średniego, destylującego poniżej 350°C — 52%; oleju ciężkiego — 39%. Z oleju ciężkiego wydziela się 23,5% parafiny i otrzymuje olej smarowy o wskaźniku lepkości 57 w ilości 14,3% licząc w stosunku do smoły wyjściowej. Węglowodory gazowe tworzą się przy tym w ilości 0,3% licząc je jako węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej.

Przykład II. Olej ciężki, otrzymany z węgla brunatnego drogą uwodorniania rozkładowego i oczyszczony częściowo za pomocą skroplonego butanu, lecz zawierający jeszcze 11,4% asfaltu twardego i dużą ilość żywic, rozcieńcza się takąż ilością wagową czterohydronaftalenu. Roztwór zawiera 0,2% składników mineralnych. Do

mieszaniny dodaje się 2% ziemi Fullera, którą nasycono 10% dwuwęglanu amonu, i następnie mieszaninę ogrzewa do 60°C i odsacza. Przesącz zawierający 0,004% składników mineralnych prowadzi się razem z wodorem sposobem ciągłym w temperaturze stopniowo wzrastającej od 340 do 365°C pod ciśnieniem 300 atm w ilości 0,25 kg na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na godzinę nad katalizatorem otrzymanym przez traktowanie mieszaniny, składającej się z kwasu molibdenowego, tlenku cynku i magnezy, za pomocą siarkowodoru pod ciśnieniem 10 atm i w podwyższonej temperaturze. Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 1% licząc jako węgiel w stosunku do węgla w wyjściowym oleju ciężkim.

Po oddzieleniu środka rozcieńczającego pozostały olej wykazuje zawartość asfaltu — 0,9%. Żywice zostały praktycznie biorąc usunięte całkowicie. Produkt rozcieńcza się następnie taką samą ilością wagową dekahydronaftalenu, w którym produkt całkowicie się rozpuszcza, a roztwór prowadzi się razem z wodorem nad katalizatorem, składającym się z siarczku wolframu i umieszczonym nieruchomo w naczyniu reakcyjnym, w temperaturze stopniowo wzrastającej od 280 do 450°C pod ciśnieniem 300 atm w ilości 0,5 kg materiału wyjściowego (bez środka rozcieńczającego) na jeden litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę. Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 1%. Otrzymany produkt stanowi olej smarowy, posiadający lepkość 1,61 stopni Englera w temperaturze 99°C oraz wskaźnik lepkości 63, przy czym ilość oleju smarowego wynosi 10% w stosunku do wyjściowego oleju ciężkiego.

Zawartość wodoru w środku rozcieńczającym, użytym w pierwszym i drugim zabiegu, pozostaje praktycznie biorąc bez zmiany, tak iż środek rozcieńczający można prowadzić w obiegu kołowym w odpowiednim zabiegu postępowania po oddzie-

leniu otrzymywanego produktu. Straty rozpuszczalników są bardzo małe i wywołwane całkowicie małą ilością oleju wytwarzanego wskutek rozpuszczania wyjściowego oleju ciężkiego. W ten sposób następuje nieznaczne rozszerzenie granic wrzenia środków rozcieńczających. Ponieważ zawartość wodoru w małej ilości olejów wytworzonych na skutek rozkładu różni się tylko bardzo nieznacznie od zawartości wodoru w pierwotnym środku rozcieńczającym, więc środek ten pozostaje praktycznie biorąc bez zmian, nawet po wielokrotnym użyciu.

Przykład III. Smołę, otrzymaną drogą zwęglania w niskiej temperaturze węgla brunatnego ze środkowych Niemiec i zawierającą 50% składników wrzących poniżej 350°C oraz wykazującą początek wrzenia 150°C i 2,5% asfaltu określanego metodą Holdego, poddaje się uwodornianiu w niskiej temperaturze wodorem pod ciśnieniem 250 atm i w temperaturze stopniowo wzrastającej od 340 do 365°C w obecności katalizatora, składającego się z kwasu molibdenowego, tlenku cynku i tlenku magnezu, w ilości 0,5 kg smoły na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę. Otrzymuje się w ten sposób produkt zawierający 14% benzyny wrzącej do 180°C i 44% oleju średniego, wrzącego między 180 i 350°C. Węglowodory gazowych otrzymuje się tylko 0,5 licząc jego węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej. Otrzymany produkt nie zawiera wcale asfaltu. Wzrost ilości oleju wrzącego poniżej 350° wynosi około 8%. Benzyna zawiera tylko 14% składników wrzących do 100°C i posiada liczbę oktanową 59. Olej gazowy posiada ciężar właściwy 0,860, liczbę oktanową 55 oraz lepkość 1,28° Englera w temperaturze 20°C. Pozostałość, wrzącą powyżej 325°C i otrzymaną przy uwodornianiu w niskiej temperaturze, pozbawia się parafiny za pomocą ciekłego propanu. W ten sposób otrzymuje się miesza-

nię twardej i miękkiej parafiny z jednej strony, a z drugiej strony — lepki olej o ciężarze właściwym 0,883 i lepkości 5° Englera w temperaturze 20°C.

Mieszaninę twardej i miękkiej parafiny poddaje się uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 410°C w obecności katalizatora otrzymanego przez osadzanie siarczku wolframu na ziemi bielącej, potraktowanej wstępnie za pomocą fluorowodoru. Otrzymuje się przy tym produkt składający się z 15% składników wrzących do 100°C, 30% frakcji wrzącej między 100 i 170°C, 30% oleju gazowego, wrzącego między 170 i 300°C, i 25% pozostałości wrzącej powyżej 300°C.

Przez zmieszanie składników nisko wrzących z benzyną, otrzymaną w okresie uwodorniania w niskiej temperaturze, otrzymuje się benzynę zawierającą 39% składników wrzących poniżej 100°C i posiadającą liczbę oktanową 63.

Przez mieszanie frakcji oleju gazowego, wrzącego między 170 i 300°C, z olejem gazowym, otrzymanym w pierwszym okresie, oraz olejem lepkiem, otrzymanym przy wydzielaniu parafiny, otrzymuje się olej gazowy o ciężarze właściwym 0,855, o liczbie cetenowej 57, o lepkości 1,6° Englera w temperaturze 20°C i o punkcie krzepnięcia minus 16°C.

Przykład IV. Smołę, otrzymaną przez zwęglanie w niskiej temperaturze węgla brunatnego i zawierającą 52% składników wrzących powyżej 350° oraz 2,5% asfaltu, prowadzi się razem z wodorem nad katalizatorem zawierającym siarczek wolframu w temperaturze stopniowo wzrastającej od 345 do 370°C i pod ciśnieniem 250 atm w ilości 0,6 kg na liter przestrzeni reakcyjnej na godzinę. Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 0,7%. Otrzymane produkty nie zawierają wcale asfaltu. Wzrost ilości składników wrzących poniżej 350°C wynosi 11%. Licząc w stosunku do materiału

wyjściowego otrzymuje się 15,5% benzyny wrzącej do 200°C (z 18% składników o liczbie oktanowej 55 wrzących poniżej 100°C), 37,5% oleju średniego wrzącego od 200 do 325°C i 42% pozostałości, z której wydziela się frakcję wrzącą między 325 i 365°C. Z frakcji tej usuwa się parafinę, którą przerabia się razem z częścią pozostałości wrzącej powyżej 365°C na benzyny, i olej średni, wrzący do 300°C, w temperaturze reakcji 365°C i pod ciśnieniem 200 atm w obecności siarczku wolframu jako katalizatora, dzięki czemu składniki wrzące powyżej 300°C wprowadza się ponownie do naczynia służącego do uwodorniania rozkładowego. Benzyny otrzymane w okresie pierwszym i drugim miesza się ze sobą. Po zmieszaniu oleje średnie z obu okresów oraz — po usunięciu parafiny — frakcja wrząca między 325 do 365°C tworzą bardzo dobre paliwo o liczbie cetenowej 68 do silników Diesela.

Przykład V. Smołę, otrzymaną drogą zwęglania w niskiej temperaturze węgla brunatnego ze środkowych Niemiec i zawierającą 50% składników wrzących do 350°C oraz 2% asfaltu, poddaje się działaniu wodoru pod ciśnieniem 200 atm w obecności siarczku wolframu w urządzeniu składającym się z dwóch kotłów umieszczonych bezpośrednio jeden za drugim. Ilość smoły przechodzącej przez naczynie reakcyjne wynosi 0,32 kg na liter katalizatora w ciągu jednej godziny. Temperatura w pierwszym naczyniu wzrasta od 315 do 335°C, a w drugim naczyniu — od 335 do 360°C.

Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 1,2% licząc jako węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej. Produkt, w ten sposób otrzymany, zawiera 64% składników wrzących do 350°C. Składniki te oddestylowuje się. Po usunięciu parafiny otrzymuje się z pozostałości dobry olej smarowy o lepkości 5° Englera w 50°C i o wskaźniku lepkości 70.

Przykład VI. Postępując w sposób opisany w przykładzie 5 stosuje się przepływ smoły w ilości 0,6 kg oraz takie temperatury, iż w pierwszym naczyniu wzrost wynosi od 340 do 360°C, w pierwszej połowie drugiego kotła wzrost temperatury wynosi od 360 do 380°C, a w drugiej połowie — od 380 do 410°C; otrzymuje się produkt zawierający 68% składników wrzących poniżej 350°C. Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 1,5% licząc jako węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej. Po oddzieleniu niżej wrzących produktów otrzymuje się z odparafinowanej pozostałości bardzo dobry olej smarowy o lepkości 5" Englera w 50°C oraz o wskaźniku lepkości 90.

Przykład VII. 20 kg smoły, otrzymanej drogą zwęglania w niskiej temperaturze węgla bitumicznego oraz zawierającej 55% składników wrzących poniżej 300" i 10% asfaltu oznaczonego sposobem poprzednio opisanym, która po odfiltrowaniu zawiera 0,8% popiołu, miesza się z 400 cm³ 18%-owego wodnego roztworu siarczku amonu, do którego dodano 75 gramów dwuwęglanu amonu. Mieszaninę miesza się w zamkniętym naczyniu w temperaturze 60°C w ciągu dwóch godzin, po czym temperaturę podnosi się do 150°C w ciągu okresu wynoszącego 4 godziny i utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze w ciągu jednej godziny. Po oddestylowaniu wody z naczynia reakcyjnego pod zmniejszonym ciśnieniem filtruje się mieszaninę w 150°C.

Przesącz zawiera tylko 0,01% popiołu; ogrzewa się go razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w wymienniku ciepła i prowadzi do urządzenia reakcyjnego, składającego się z czterech podobnych do wież naczyń wytrzymałych na wysokie ciśnienie. Naczynia reakcyjne wypełnia się katalizatorem składającym się z ziarn siarczku wolframu. Przepływ wynosi 0,45 kg na jeden litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu jednej godziny. Wodoru dodaje się w ilości 2,5 m³ na 1 kg smoły. W każdym

z naczyń reakcyjnych znajduje się kilka przewodów do wprowadzania zimnego wodoru, przy pomocy którego utrzymuje się temperaturę na stałym poziomie w każdym miejscu przestrzeni reakcyjnej. W pierwszym naczyniu reakcyjnym pozwala się na wzrost temperatury do 365°C. W przewodzie łączącym pierwsze naczynie z następnym chłodzi się mieszaninę reakcyjną do 352°C. W drugim naczyniu reakcyjnym pozwala się na wzrost temperatury do 386°C. W następnym przewodzie łączącym chłodzi się do 380°C. W trzecim naczyniu reakcyjnym wzrasta temperatura do 405°C. W przewodzie łączącym trzecie naczynie reakcyjne z ostatnim naczyniem obniża się temperaturę do 400°C. W ostatnim naczyniu reakcyjnym wzrasta temperatura do 426°C. Węglowodory gazowe tworzą się w ilości 4,5% licząc jako węgiel w stosunku do węgla smoły wyjściowej.

Otrzymany produkt reakcji chłodzi się. Zawiera on 95% składników wrzących poniżej 350°C. Produkt zawiera 30% benzyn. Pozostałe 70% rafinuje się kwasem siarkowym i przemienia na benzyny drogą uwodorniania pod ciśnieniem w obecności katalizatora utworzonego z ziemi bielącej, potraktowanej wstępnie fluorowodorem, na które osadzono 10% siarczku wolframu.

Przykład VIII. Smołę, otrzymaną drogą zwęglania w niskiej temperaturze węgla brunatnego oraz zawierającą 53% składników wrzących poniżej 350" i 2,7% asfaltu twardego, oznaczonego metodą Holdego (patrz Holde - Kohlenwasserstofföle und Fette, 6 wydanie, strony 106, 107), ogrzewa się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w wymienniku ciepła w przeciwnym kierunku z opływającymi produktami reakcji do 320°C i prowadzi do urządzenia reakcyjnego, składającego się z dwóch podobnych do wież naczyń wytrzymałych na wysokie ciśnienie. Przestrzeń reakcyjną wypełnia się katalizatorem w postaci sześciaków utworzonych

z kwasu molibdenowego, tlenku cynku i magnezy. Przepływ wynosi 0,5 kg smoły na 1 litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu godziny. Ilość stosowanego wodoru wynosi 2500 m³ na tonę smoły. W pierwszej części przestrzeni reakcyjnej, stanowiącej czwartą część tej przestrzeni, podnosi się temperatura do 352°C. Przez wprowadzanie zimnego wodoru obniża się temperaturę za tą pierwszą częścią do 347°C. W drugiej części (ćwiartce) przestrzeni reakcyjnej podnosi się temperatura do 365°C. W przewodzie łączącym oba naczynia reakcyjne następuje chłodzenie do 359°C. W trzeciej ćwiartce przestrzeni reakcyjnej wzrasta temperatura do 365°C i na początku czwartej ćwiartki obniża się ją przez wprowadzanie zimnego wodoru do 368°C. W ostatniej części temperatura wzrasta ponownie do 373°C. Produkt opuszczający przestrzeń reakcyjną chłodzi się i gromadzi. Produkt ten zawiera 58% składników wrzących poniżej 350°C, posiada jasno-żółty kolor i nie zawiera twardego asfaltu. Stanowi on bardzo dobry materiał wyjściowy do wyrobu olejów smarowych drogą uwodorniania. Ilość gazów utworzonych przy uwodornianiu w niskiej temperaturze wynosi 0,3% licząc jako węgiel w stosunku do węgla materiału wyjściowego.

Przykład IX. Smołę, otrzymaną drogą zwęglania w niskiej temperaturze węgla brunatnego i zawierającą 53% składników wrzących do 350°C oraz 2,7% asfaltu oznaczonego według Holdego, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm przez urządzenie reakcyjne, składające się z trzech podobnych do wież naczyń wytrzymałych na wysokie ciśnienie. Przepływ wynosi 0,45 kg smoły na litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu 1 godziny, a ilość stosowanego wodoru do uwodorniania wynosi 2000 m³ na tonę smoły. Trzy naczynia reakcyjne są wypełnione katalizatorem składającym się z ziarn siarczku wolframu. Mieszaninę smoły i wodoru ogrzewa się

w przegrzewaczu gazowym do 302°C i wprowadza w tej temperaturze do pierwszego naczynia reakcyjnego. W tym naczyniu temperatura wzrasta do 347°C. Temperaturę mieszaniny obniża się do 334°C w przewodzie łączącym pierwsze naczynie z drugim, przy czym przewód ten jest zaopatrzony w powierzchnię chłodzącą w postaci kołków, którą oziębia się za pomocą wody i (albo) strumienia powietrza.

W drugim naczyniu reakcyjnym podnosi się temperaturę do 368°C i następnie obniża się ją w przewodzie łączącym drugie naczynie z dalszym przez chłodzenie od zewnątrz do 354°C. W ostatnim naczyniu reakcyjnym podnosi się temperaturę do 380°C. Każde naczynie reakcyjne jest zaopatrzone w trzy do pięciu otworów do zimnego wodoru. Wprowadzanie zimnego gazu do każdego naczynia skutecznia się w taki sposób, aby wskazane wyżej wzrosty temperatur przebiegały możliwie ściśle. Z 2000 m³ gazów uwodorniających wprowadza się połowę z początku do smoły, podczas gdy drugą połowę wprowadza się w czasie reakcji jako gaz chłodzący. W tym celu zużywa się w pierwszej 1/3 części przestrzeni reakcyjnej 77%, w drugiej 1/3 części — około 20%, a w ostatniej 1/3 części — około 3% gazów chłodzących. Produkty reakcji, uchodzące z ostatniego naczynia, chłodzi się i gromadzi w odpowiednim zbiorniku. Produkt ten jest bezbarwny, nie zawiera asfaltu twardego i zawiera 68% składników wrzących poniżej 350°C. Produkt ten dzieli się na trzy następujące części: 15% parafiny, której 80% stanowi parafinę twardą a 20% — parafinę miękką, 11% oleju smarowego o wskaźniku lepkości 50 i lepkości 5° Englera w temperaturze 50°C, 4% oleju wrzecionowego o lepkości 5° E w temperaturze 20°C, 50% oleju gazowego o liczbie cetenowej 57 i lepkości 1,22° E w temperaturze 20°C oraz 20% benzyny zawierającej 15% składników wrzących poniżej 100°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wartościowych produktów węglowodorowych z ciekłych, półstałych albo topliwych materiałów węglowych, nadających się do destylacji i zawierających substancje asfaltowe, znamienny tym, że materiały wyjściowe, zwłaszcza takie, jakie nie były poddawane działaniu ciepła w temperaturze powyżej 800°C, jak np. produkty rozkładowej destylacji stałych materiałów węglowych, poddaje się w fazie ciekłej działaniu gazów uwodorniających w obecności katalizatorów odpornych na działanie siarki i wykazujących dużą aktywność w procesach uwodorniania, przy dużym stężeniu katalizatora i przy przepływie surowca leżącym między 0,2 i 1,5 kg, najlepiej 0,3 do 0,8 kg na litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu godziny, pod ciśnieniem co najmniej 50 atm i w temperaturach między 270 i 420°C, zwłaszcza poniżej 400°C, przy czym, jeżeli stosuje się katalizatory silnie albo dość silnie działające uwodorniająco, postępuje się w taki sposób, aby główny zabieg traktowania nie przebiegał w temperaturze wyższej od 380°C, najlepiej między 300 a 380°C, wspomniane zaś warunki tak się uzgadnia, iż zawartość substancji asfaltowych, zwłaszcza asfaltów prawdziwych, zmniejsza się w postępowaniu ciągłym co najmniej o 90%, przy czym ponownie tworzy się mniej niż 5%, a najlepiej mniej niż 2,5%, węglowodorów gazowych licząc jako węgiel w stosunku do węgla materiału wyjściowego oraz mniej niż 20% produktów wrzących poniżej 350°C, po czym stosuje się energiczniejsze warunki reakcji przez podnoszenie temperatury.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że temperatury materiału przechodzącego przez strefę reakcyjną stopniowo lub okresowo podnosi się przez regulowanie lub wprowadzenie gazu lub oleju chłodnico-

wego lub za pomocą urządzeń, przez które przepływa ciecz chłodząca.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że stosuje się kilka naczyń reakcyjnych w układzie szeregowym, w którym stosuje się stopniowo coraz wyższe temperatury.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że temperaturę utrzymuje się o 10 do 100°C wyższą, a najlepiej o 20 do 80°C wyższą, przy końcu procesu uwodorniania w niskiej temperaturze niż na początku tego procesu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że w miejscu wprowadzania materiałów wyjściowych do strefy uwodorniania w niskiej temperaturze stosuje się temperaturę od 300 do 360°C, a w miejscu wyjścia — od 360 do 400°C.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że przestrzega się stosując temperatury powyżej 380°C przy uwodornianiu w niskich temperaturach, aby materiał posiadał temperaturę powyżej 380°C w ciągu okresu czasu mniejszego niż $\frac{1}{5}$ okresu przebywania materiału w przestrzeni reakcyjnej, zwłaszcza jeżeli stosuje się silnie albo dość silnie działające katalizatory uwodorniające.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że w przestrzeni reakcyjnej utrzymuje się taką temperaturę, iż jej wykres graficzny posiada kształt linii zygawkowej, podobnej do zębów piły.

8. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tym, że temperatury dobiera się w taki sposób, że te związki asfaltowe, które mogą być wytracone przez węglowodory bogate w wodór, zostają praktycznie biorąc całkowicie zredukowane, zanim materiały osiągną wyższe temperatury, np. 400°C, o ile przewiduje się stosowanie takich temperatur.

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamienny tym, że temperatury reakcyj utrzymuje się poniżej 380°C, dopóki zawartość

substancji asfaltowych, zwłaszcza asfaltów prawdziwych, w mieszaninie reakcyjnej przewyższa 2%, zwłaszcza jeżeli stosuje się katalizatory uwodorniające, działające energicznie albo dość energicznie.

10. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tym, że temperatury reguluje się przez wprowadzanie do przestrzeni reakcyjnej środka chłodzącego, np. chłodzącego gazu lub oleju.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamienny tym, że wprowadza się chłodne gazy uwodorniające w celu regulowania temperatur.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamienny tym, że temperatury reguluje się w taki sposób, iż wprowadza się połowę uwodorniających gazów przez przegrzewacz, a drugą połowę — przez dysze służące do wprowadzania środka chłodzącego.

13. Sposób według zastrz. 1—12, znamienny tym, że wprowadza się więcej środka chłodzącego w pierwszej części urządzenia niż w dalszych.

14. Sposób według zastrz. 1—13, znamienny tym, że w pierwszej trzeciej części przestrzeni reakcyjnej wprowadza się około 50 do 85% ogólnej ilości gazu chłodzącego w celu regulowania temperatury.

15. Sposób według zastrz. 1—14, znamienny tym, że w pierwszej części przestrzeni reakcyjnej umieszcza się większą liczbę urządzeń do wprowadzania środka chłodzącego, np. więcej w pierwszej trzeciej części przestrzeni reakcyjnej niż w pozostałej części tej przestrzeni.

16. Sposób według zastrz. 1—15, znamienny tym, że pracuje się pod ciśnieniem wyższym od 150 atm.

17. Sposób według zastrz. 1—16, znamienny tym, że stosuje się ciśnienie od 200 do 400 atm.

18. Sposób według zastrz. 1—17, znamienny tym, że na jedną tonę materiału

traktowanego stosuje się od 1000 do 5000 m³ wodoru.

19. Sposób według zastrz. 1—18, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się takie materiały, jakie pod mikroskopem przy powiększeniu 200-krotnym albo silniejszym, np. 300-krotnym, dają obraz jasny albo wykazujący nieliczne plamki.

20. Sposób według zastrz. 1—19, znamienny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się takie materiały, jakie przy destylacji w próżni (o 10 do 12 mm słupa rtęci) nie pienia się silnie przed osiągnięciem temperatury 325°C.

21. Sposób według zastrz. 1—20, znamienny tym, że stosuje się materiał zawierający 25 do 75% składników wrzących powyżej 350°C.

22. Sposób według zastrz. 1—21, znamienny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się mieszaniny węglowodorów zawierające asfalty o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym.

23. Sposób według zastrz. 1—22, znamienny tym, że materiały wyjściowe, nie nadające się do uwodorniania w niskich temperaturach, poddaje się wstępnemu rafinowaniu, które unieszkodliwia składniki niepożądane.

24. Sposób według zastrz. 1—23, znamienny tym, że materiały wyjściowe, które nie nadają się do uwodorniania w niskich temperaturach, poddaje się wstępnemu rafinowaniu polegającemu na łagodnym traktowaniu wodorem pod ciśnieniem w temperaturze poniżej 300°C w celu uczynienia materiałów tych nadającymi się do uwodorniania ich w niskich temperaturach.

25. Sposób według zastrz. 1—24, znamienny tym, że stosuje się materiały wyjściowe, zawierające od 25 do 75% składników wrzących poniżej 350°C, zwłaszcza składników wrzących w granicach wrzenia oleju średniego.

26. Sposób według zastrz. 1—25, znamieny tym, że do materiałów wyjściowych dodaje się środków rozcieńczających.

27. Sposób według zastrz. 1—26, znamieny tym, że jako środki rozcieńczające stosuje się cykliczne węglowodory wrzące w granicach wrzenia olejów średnich, zwłaszcza naftalen, antracen, piren lub mieszaniny tychże albo pochodne uwodornione, np. czterohydronaftalen.

28. Sposób według zastrz. 1—27, prowadzony jako proces kilkustopniowy, znamieny tym, że w poszczególnych zabiegach stosuje się różne środki rozcieńczające, przy czym w pierwszym zabiegu stosuje się węglowodory rozcieńczające, stosunkowo ubogie w wodór, a w drugim lub w dalszych zabiegach — węglowodory rozcieńczające o zawartości wodoru większej od jego zawartości w środkach rozcieńczających, stosowanych w pierwszym zabiegu.

29. Sposób według zastrz. 1—28, znamieny tym, że stosuje się materiały wyjściowe, zawierające mniej niż 0,1% składników popiołu, jeżeli zaś te materiały zawierają większe ilości popiołu — wymywa się je do tejże granicy.

30. Sposób według zastrz. 1—29, znamieny tym, że materiały wyjściowe przeemywa się środkami o dużej powierzchni, impregnowanymi substancjami kwaśnymi.

31. Sposób według zastrz. 1—30, znamieny tym, że z materiału wyjściowego usuwa się popiół przez traktowanie substancjami kwaśnymi albo wydzielającymi kwasy, zwłaszcza solami kwaśnymi, solami amonowymi i kwasami włącznie z siarkowodorem i dwutlenkiem węgla, które nie działają na materiał wyjściowy, stosując te środki oddzielnie albo razem z innymi gazami lub parami, zwłaszcza z amoniakiem lub węglanem amonu lub kwaśnym węglanem amonu w obecności wody.

32. Sposób według zastrz. 1—31, znamieny tym, że stosuje się katalizatory umieszczone nieruchomo.

33. Sposób według zastrz. 1—32, znamieny tym, że stosuje się 100% objętościowych lub więcej katalizatora w odniesieniu do materiału węglowego, obecnego w przestrzeni reakcyjnej.

34. Sposób według zastrz. 1—33, znamieny tym, że stosuje się stężenia katalizatora zawieszonego w przestrzeni reakcyjnej o co najmniej 10% aktywnej substancji katalitycznej, a najlepiej ponad 20%, np. 25—30%, w stosunku do ilości materiału węglowego, obecnego w przestrzeni reakcyjnej.

35. Sposób według zastrz. 1—34, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się siarczek metalu ciężkiego, np. metalu grupy 5, 6, 7 układu okresowego albo grupy żelaza, zwłaszcza dwusiarczek molibdenu lub wolframu.

36. Sposób według zastrz. 1—35, znamieny tym, że do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się pierwotnie tlenki, wodorotlenki, fosforany, pochodne chlorowcowe, tiosole, węglany albo sole kwasów organicznych i metali ciężkich, zwłaszcza metali grup 5, 6 i 7 układu okresowego pierwiastków lub grupy żelaza.

37. Sposób według zastrz. 1—36, znamieny tym, że stosuje się katalizatory osadzone na nośnikach.

38. Sposób według zastrz. 1—37, znamieny tym, że stosuje się różne katalizatory, umieszczone nieruchomo jeden za drugim w jednym lub różnych naczyniach reakcyjnych, najlepiej w taki sposób, iż materiał traktowany prowadzi się najpierw nad katalizatorem działającym słabo uwodorniająco, a następnie — nad silniej działającym katalizatorem.

39. Sposób według zastrz. 1—38, znamieny tym, że warunki reakcji reguluje się tak, iż produkty wrzące poniżej 350°C tworzą się w ilości co najmniej 10% i z otrzymanych produktów wytwarza się oleje smarowe.

40. Sposób według zastrz. 1—39, znamieny tym, że w przypadku, gdy przy ponownym wprowadzeniu do biegu produktów, pochodzących z uwodornienia w niskiej temperaturze i zmieszaniu ich z materiałem wyjściowym, występują trudności wskutek zawartości asfaltów i (albo) żywicy w materiale wyjściowym, usuwa się te asfalty lub żywice po zmieszaniu z produktami mającymi być wprowadzonymi do materiału wyjściowego.

41. Sposób według zastrz. 1—40, znamieny tym, że wprowadza się frakcje, wprowadzane z powrotem do procesu,

w takim miejscu urządzenia do uwodornienia w niskiej temperaturze, w którym została już skutecznie zredukowana zawartość szkodliwych substancji asfaltowych, zawartych w materiale wyjściowym.

N. V. Internationale Hydrogeneering octrooien Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company)

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy



p. 21615