

Warszawa, 25 maja 1934 r.

C10g 1/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19848.

Kl. 12 o, 1/05.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób rozszczepiającego uwodorniania materiałów, zawierających węgiel.

Zgłoszono 19 października 1932 r.

Udzielono 28 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 14 listopada 1931 r. (Niderlandy).

Niniejszy wynalazek dotyczy rozszczepiającego uwodorniania materiałów zawierających węgiel. Proponowano już stosować do powyższej reakcji węgiel aktywny jako katalizator, osobno albo razem z innymi środkami katalitycznymi.

Obecnie stwierdzono, że przy uwodornianiu materiałów węglowych pod ciśnieniem i w temperaturach między 250° a 700°C w obecności węgla aktywnego uzyskuje się lepsze wyniki, stosując węgiel aktywny, z którego usunięto całkowicie składniki tworzące popiół. Najlepiej usunąć więcej niż 20% wagowych składników

tworzących popiół, np. 30 do 80% tych składników. Dobrze jest zmniejszyć zawartość składników tworzących popiół w węglu tak dalece, jak to jest możliwe.

Pod nazwą składniki tworzące popiół rozumie się w niniejszym patencie niepalne składniki, zawarte w węglu aktywnym albo wprowadzone do niego podczas jego wyrobu. Składniki te stanowią zwykle związki, zawierające metale albo metaloidy, których tlenki nie są lotne, zwłaszcza związki potasowców, np. sodu lub potasu, albo związki metali ziem alkalicznych, np. wapnia, albo związki glinu lub żelaza.

Wspomniane składniki zawarte są w węglu aktywnym w postaci tlenków, wodorotlenków, węglanów, siarczków, siarczanów, krzemianów, węglików lub w postaci związków organicznych. Również obecne są węgliki metaloidów, np. krzemu.

Traktowanie węgla aktywnego celem usunięcia składników tworzących popiół zależy od rodzaju danego składnika. Rozpuszczalne w wodzie składniki można łatwo usunąć przez ługowanie wodą lub wodnymi roztworami, np. rozcieńczonym kwasem mineralnym albo rozcieńczonym ługiem. Usuwanie nierozpuszczalnych w wodzie składników osiąga się przez traktowanie kwasami, przeważnie mineralnymi, jak np. kwasem solnym, siarkowym, azotowym lub fluorowodorowym. Korzystniej jest stosować stężone roztwory kwasów. W przypadku gdy składniki popiołu posiadają charakter kwasowy, korzystniej jest ługować węgiel aktywny alkaljami. Często należy prowadzić ługowanie przez dłuższy czas lub gotować aktywny węgiel w płynie ługującym. Powyższe sposoby traktowania celem usunięcia składników popiołu można stosować na zmianę, poczem następuje wymywanie wodą.

Jako węgle aktywne wchodzi w rachubę węgiel odbarwiający, węgle aktywne znane pod nazwą „Norit” i tak zwany „prasowany Norit”, węgiel drzewny olchowy i węgiel zwierzęcy.

Przy uwodornianiu w myśl niniejszego wynalazku używa się węgla aktywnego jako katalizatora lub jako środka rozpraszającego. Jeżeli pracuje się w fazie gazowej, korzystnie jest umocować katalizator na stałe lub wypełnić nim odpowiednie zbiorniki lub półki i przepuszczać nad nim środek traktowany.

W przypadku, gdy uwodornianie przeprowadza się w fazie ciekłej lub ze stałym materiałem węglowym, zawieszonym w oleju, korzystnie jest zawiesić węgiel aktywny w cieczy traktowanej, chociaż także w

tym przypadku, zwłaszcza przy pracy z prawdziwie ciekłą fazą, korzystnie jest węgiel aktywny przytwierdzać w postaci zbitej albo stosować obie metody powyższe razem.

Jeśli traktuje się materiał węglowy w fazie stałej, miesza się go z węglem aktywnym, obrobionym w myśl niniejszego wynalazku.

Węgiel aktywny można stosować w jakiejkolwiek odpowiedniej postaci. Do traktowania w fazie gazowej stosuje się węgiel aktywny w postaci nieregularnych ziarn albo kulek, kostek lub pierścieni. Jeśli stosuje się go w postaci zawieszanej w płynie traktowanym, stosuje się węgiel aktywny najlepiej w postaci łatwo przenikliwego proszku. Korzystne wyniki uzyskuje się, jeśli stosuje się ziarna, otrzymane przez sprasowanie węgla absorbacyjnego i traktowanie kwasem. Inne uwodorniające katalizatory stosuje się równocześnie, zwłaszcza takie, które nie zatrują się siarką. Katalizatory zawierające ciężkie metale szóstej grupy układu okresowego, zwłaszcza molibden i wolfram, również chrom i uran albo ich związki lub cynę, wanad, ren, mangan, cynk, kadm, glin lub kobalt lub ich związki, stosuje się z korzyścią. Zwłaszcza dobre wyniki uzyskuje się z tlenkami, wodorotlenkami lub siarczkami metali szóstej grupy układu okresowego, zwłaszcza z wysoko aktywnymi siarczkami, wolnemi od tlenu.

Największe korzyści uzyskuje się w myśl wynalazku, jeśli do uwodorniania stosuje się węgiel aktywny jako nośnik dla innych katalizatorów, jak np. metali lub związków metali, które nie zatrują się siarką, a zwłaszcza wyżej wymienione.

Zwłaszcza dobre wyniki uzyskuje się, wprowadzając w znany sposób metale lub związki metali w postaci koloidalnej na węgiel aktywny obrobiony według wynalazku. Prawdziwy roztwór związku metalu katalitycznego miesza się dobrze z materia-

łem absorbcyjnym i przemienia związek metalu w substancję, zawierającą powyższy metal w takim stanie, że rozpuszczalnik stosowany do procesu nie jest w stanie wytworzyć z katalizatorem roztworu prawdziwego.

Inne sposoby osadzania lub wytrącania mogą być naturalnie również z powodzeniem stosowane. Prócz wymienionych katalizatorów na węglu aktywnym można do uwodorniania stosować również inne katalizatory lub węgiel aktywny bez dodatku katalizatorów. Należy dbać o to, aby katalizator nie stykał się z utleniającymi środkami przed użyciem.

Pod nazwą uwodornianie rozumie się najróżniejsze reakcje. Np. rozumie się pod powyższą nazwą przemianę przy pomocy uwodorniających gazów materiałów węglowych, jak węgiel różnego gatunku, nie wyłączając lignitu, innych stałych materiałów zawierających węgiel, jak torf, łupki bitumowe, drewno, oleje mineralne, smoła oraz produkty przemiany lub ekstrakcji tych materiałów. Wspomniane uwodornianie stosuje się celem wytwarzania węglowodorów wszelkiego rodzaju, np. paliw do silników, a zwłaszcza nie powodujących stukania, olejów średnich, nafty i olejów smarnych. Pod tą nazwą rozumie się również rafinację olejów przez usunięcie niewęglowodorowych substancyj, jak np. związków zawierających siarkę lub tlen albo azot. Pod nazwą powyższą rozumie się ponadto przemianę związków organicznych, zawierających tlen lub siarkę, celem wytworzenia odpowiednich węglowodorów lub uwodornionych produktów, np. przemianę fenoli lub krezoli w odpowiednie cykliczne węglowodory lub produkty uwodornione. Wreszcie nazwa ta obejmuje uwodornianie nienasyconych związków, a zwłaszcza nienasyconych węglowodorów lub związków aromatycznych, a zwłaszcza aromatycznych węglowodorów, np. celem wytworzenia hydroaromatycznych związków. Trak-

towanie wodorem lub gazami zawierającymi wodór prowadzi się w temperaturach między 380° a 550°C. Ciśnienie stosuje się zwykle ponad 20 atm, z reguły powyżej 50 atm. Do pewnych procesów, np. przy oczyszczaniu surowego benzolu, stosuje się niskie ciśnienia, np. około 40 atm. Zwykle jednakże stosuje się ciśnienie 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilości wodoru, stosowanego w przestrzeni reakcyjnej i w częściach z nią połączonych, wahają się w zależności od materiału wyjściowego, względnie od żądanych produktów końcowych. Zwykle stosuje się 400, 600, 1000 m³ lub więcej wodoru, licząc w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia na 1 tonnę materiału węglowego traktowanego.

Zwłaszcza korzystnie jest wprowadzać sposobem ciągłym świeży materiał węglowy do naczynia reakcyjnego i stale odbierać z niego gotowe produkty. Jeśli pożądane, można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których utrzymuje się różne temperatury i ciśnienia, oraz stosować różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcji można usuwać za każdym naczyniem reakcyjnym. Materiał, który jeszcze dostatecznie nie przereagował, można wprowadzić ponownie lub traktować w dalszym naczyniu reakcyjnym.

Gazy użyte do reakcji powinny składać się albo z samego wodoru, albo z mieszanin wodoru z azotem, albo z gazu wodnego, albo z gazu zawierającego wodór, dwutlenek węgla, połączenia wodoru i siarki, parę wodną lub metan i inne węglowodory. Wodór można też wytwarzać w naczyniu reakcyjnym przez reakcję wody na węgiel.

Jeśli pożądany jest wyrób niskowrzących produktów, niektóre fazy przeróbki mogą być procesami krakowemi.

Poniższy przykład objaśnia, jak należy sposób przeprowadzić w praktyce.

Przykład. Kawalki sprasowanego wę-

gla aktywnego, znanego w handlu pod nazwą „Norit”, zawierającego około 7% popiołu, gotuje się przez kilka godzin z 20% wodnym roztworem kwasu solnego i następnie starannie przemywa, wpierv gotując z wodą amonjakalną, następnie wodą zwykłą, a wkońcu destylowaną. Zawartość popiołu obniża się do około 1% (głównie SiO_2). 250 cm³ tak przygotowanego prasowanego Noritu dodaje się do roztworu 50 g molibdenianu amonu w 0,5 litra wody, przepuszczając następnie siarkowodór, i odparowuje razem do sucha, stale mieszając. Następnie umieszcza się kawałki w rurce szklanej i przepuszcza w ciągu 30 godzin siarkowodór wpierv w temperaturze zwykłej, a następnie przy 100°C pod nieco zwiększonym ciśnieniem. Następnie redukuje się katalizator przez 3 godziny wodorem. 100 części wagowych naftalenu ogrzewa się z 30 częściami otrzymanego katalizatora, zawierającego 7,3 części MoS_2 , przez 15 minut z wodorem pod ciśnieniem początkowem około 100 atm i 430°C, poczem produkty się chłodzi. Końcowe ciśnienie po zupełnem ochłodzeniu wynosi 72 atm. Otrzymuje się ciekły produkt reakcji,

zawierający około 70% tetrahydronaftalenu i 30% dekahydronaftalenu.

Przy podobnem postępowaniu z węglem, nie spreparowanym w myśl wynalazku, otrzymuje się mniej posunięte uwodornienie. Produkt reakcyjny zawierał jeszcze znaczne ilości naftalenu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób rozszczepiającego uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, pod ciśnieniem i w temperaturach między 250° a 700°C, znamienny tem, że pracuje się w obecności węgla aktywnego, stosowanego jako katalizator albo nośnik katalizatora, przyczem stosuje się węgiel aktywny, z którego całkowicie lub częściowo usunięto składniki tworzące popiół przez działanie rozpuszczalnikami.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.