

Warszawa, 7 października 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23559.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób wytwarzania cennych węglowodorów.

Zgłoszono 10 stycznia 1933 r.

Udzielono 28 lipca 1936 r.

Pierwszeństwo: 9 marca 1932 r. dla zastrz. I (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy wytwarzania cennych węglowodorów o niskim punkcie wrzenia z materiałów, zawierających węgiel, jak węgla wszelkich gatunków, łupków bitumicznych, smoły, olejów mineralnych, olejów bitumicznych, produktów destylacji, przemiany i ekstrakcji oraz pozostałości podestylacyjnych wymienionych materiałów, przez uwodornianie gazami uwodorniającymi, np. wodorem lub gazami, zawierającymi lub odszczepiającymi wodór, z zastosowaniem ciśnienia, najlepiej w procesie kołowym w obecności katalizatorów. Stwierdzono, iż osiąga się dobre rezultaty, dodając do wyjściowego materiału, przed lub podczas wspomnianego działania, organicznych kwasów sulfono-

wych razem z metalami grup 4 — 8 układu perjodycznego lub ich związkami albo organicznych kwasów karboksylowych, albo też kwaśnych soli, posiadających kwaśną reakcję w warunkach reakcji, albo wreszcie nieorganicznych kwasów tlenowych siarki lub azotu lub bezwodników tych nieorganicznych kwasów, ewentualnie razem z wodą, albo także kwaśnych soli wymienionych kwasów. Zwłaszcza wchodzi w rachubę lotne kwasy wspomnianego rodzaju. Jako przykłady kwaśnych soli można przytoczyć sole cyny, molibdenu, wolframu, manganu, renu, magnezu, cynku, kadmu, glinu, wanadu lub chromu. Dobre wyniki osiąga się np. z kwaśnym fosforanem magnezu, kwaśnym fosforanem cynku,

kwaśnym boranem cynku, kwaśnym fosforanem kadmu, kwaśnym krzemianem glinu, kwaśnym fosforanem wanadylu lub kwaśnym fosforanem chromu. Kwaśne sole kwasu siarkowego i sole kwasu pyrosiarkowego wchodzi również w rachubę. Można również stosować kwaśne sole potasowców, zwłaszcza kwaśny fosforan litu, lecz naogół wyniki, uzyskane z niemi, nie są tak świetne, jak wyniki, uzyskane z solami poprzednio wymienionymi. Jako przykłady nieorganicznych kwasów siarki lub azotu można przytoczyć kwas siarkowy, kwas siarkawy i azotowy; z kwasów organicznych można przytoczyć kwas octowy, mrówkowy, szczawiowy; z organicznych zaś kwasów sulfonowych — kwasy sulfonowe benzenu, naftalenu lub sulfonowane węglowodory nienasycone. Jako dodatek można stosować metale lub inne sole metali 2 — 8 grupy układu periodycznego, zwłaszcza 6-tej grupy, jak siarczki, związki chlorowcowe, tlenki, węglany lub szczawiany cynku, glinu, tytanu, cyny, ołowiu, wanaadu, bizmutu, chromu, molibdenu, wolframu, uranu, manganu, renu, żelaza, niklu lub kobaltu. Powyższe dodatkowe metale lub ich związki stosuje się w ilościach od 0,05 do 10% w stosunku do wagi traktowanego materiału węglowego, najczęściej od 0,1 do 5%.

Dodając powyższych kwaśnych substancji przy uwodornianiu destrukcyjnym olejów, np. smoły, oleju mineralnego lub ich frakcji, potęguje się rozszczepianie oraz uwodornianie. Również ilości asfaltów w produktach reakcji są mniejsze, niż w produktach procesów, prowadzonych bez dodatków kwaśnych.

W przypadkach stosowania materiałów wyjściowych takich, jak węgiel, które zawierają związki o charakterze alkalicznym, sposób według wynalazku daje duże korzyści, ponieważ wspomniane związki alkaliczne, hamujące proces uwodorniania pod ciśnieniem i zmniejszające skuteczność ka-

talizatorów zwykle stosowanych, zobojętniają się całkowicie lub częściowo i tem samem zostają unieszkodliwione. Zwykle należy stosować więcej kwasów lub kwaśnych soli, niż potrzeba do zwykłego zobojętnienia. Ilość kwasu lub kwaśnej soli, potrzebnej do zobojętnienia związków o charakterze alkalicznym, ustala się przez próbne badanie. Naprzykład, próbkę materiału wyjściowego, poddawanego uwodornianiu, traktuje się nadmiarem odpowiednio rozcieńczonego kwasu w podwyższonej temperaturze i część kwasu, użytego do zobojętnienia, oznacza się po przesączeniu w przesączu przy pomocy wodorotlenku potasowca.

Okazało się, iż w wielu przypadkach należy stosować dokładnie takie ilości kwaśnych substancji, jakie są potrzebne do zobojętnienia składników alkalicznych, ewentualnie pewien nadmiar lub niedomiar, który jednak nie może przekraczać 20% całkowitej ilości substancji kwaśnych. W tych przypadkach jako środka zobojętniającego można użyć innych kwaśnych środków, niż wyżej wymienionych, np. kwasów chlorowcowodorowych, jak chloro- lub jodowodoru, lub kwasu fosforowego.

Kwasów lub kwaśnych soli dodaje się do materiału wyjściowego przed podgrzaniem lub po niem. Kwasy można np. rozpylać w naczyniu reakcyjnym razem z materiałem wyjściowym albo podczas wprowadzania podgrzanego materiału wyjściowego do naczynia reakcyjnego. Substancje katalityczne, użyte według niniejszego wynalazku, można również mieszać z materiałem wyjściowym w odpowiednich naczyniach oddzielnych, umieszczonych przed naczyniem reakcyjnym, lub w urządzeniu podgrzewającym.

Stosowanych kwasów lub kwaśnych soli można również dodawać, nasycając porowaty materiał, jak węgiel aktywny, aktywną krzemionkę, pumeks i tak dalej, lotnymi kwasami lub roztworami kwaśnych

soli i wprowadzając je do przestrzeni reakcyjnej. Traktowanie powyższe ma na celu wytwarzanie węglowodorów różnych gatunków, jak paliwa do silników, a zwłaszcza paliwa do silników, niepowodującego stukania, olejów średnich, nafty i olejów smarowych. Powyższy sposób można zastosować również do usuwania zanieczyszczeń niewęglowodorowych, np. związków siarkowych, tlenowych lub azotowych, działaniem wodoru lub gazów, zawierających lub wydzielających wodór, z surowych materiałów węglowych, np. przy rafinacji surowego benzolu, paliwa lub olejów smarowych. Można go ponadto zastosować do przemiany organicznych związków, zawierających tlen lub siarkę, na odpowiednie węglowodory lub uwodornione węglowodory, np. przemiany fenoli lub krezoli w odpowiednie węglowodory cykliczne lub produkty uwodornienia tychże. Wreszcie może on być zastosowany do uwodorniania nienasyconych związków, zwłaszcza nienasyconych węglowodorów aromatycznych, w celu wytworzenia węglowodorów hydroaromatycznych.

Wspomniane reakcje z wodorem albo z gazami, zawierającymi wodór, przeprowadza się zwykle w temperaturach między 250° a 700°C , najczęściej między 380° a 550°C . Ciśnienia stosowane przewyższają zwykle 20 atm, najlepiej nawet 50 atm. Do pewnych reakcji natomiast, np. do rafinacji surowego benzolu, stosuje się korzystniej niższe ciśnienia, np. około 40 atm. Na ogół jednakże stosuje się 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru, utrzymywana w naczyniu reakcyjnym i w częściach połączonych z nim, waha się znacznie w zależności od rodzaju materiału wyjściowego i w zależności od żądanych produktów końcowych. Zwykle stosuje się na jedną tonnę traktowanego materiału węglowego 400, 600, 1000 m^3 lub więcej wodoru, licząc w nor-

malnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Najkorzystniej jest pracować w ten sposób, iż stale wprowadza się świeży materiał węglowy i stale odbiera gotowe produkty z naczynia reakcyjnego. Można zastosować kilka naczyń reakcyjnych, w których utrzymuje się różne warunki temperatury oraz ciśnienia albo tylko ciśnienia, przyczem w różnych naczyniach można stosować również różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcyjne usuwa się za każdym z poszczególnych kotłów reakcyjnych. Materiał, niedostatecznie przereagowany, można zawrócić albo traktować w dalszym naczyniu reakcyjnym.

Materiał węglowy traktuje się według niniejszego wynalazku w fazie stałej, ciekłej lub gazowej. Proces przeprowadza się z korzyścią, stosując płynące gazy uwodorniające.

Gazy, stosowane do niniejszego procesu, mogą być utworzone z samego wodoru lub mieszanin, zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru i azotu; gazu wodnego albo wodoru, zmieszanego z dwutlenkiem węgla; siarkowodoru, pary wodnej lub metanu i innych węglowodorów.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej istotę niniejszego, wynalazku; podane są procenty wagowe, o ile inaczej nie zaznaczono.

Przykład I. Pary oleju średniego, uzyskanego przez uwodornienie pod ciśnieniem oleju skalnego, prowadzi się razem z wodorem w temperaturze 430°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad katalizatorem, osadzonym na stałe w naczyniu, wytrzymałym na duże ciśnienie. Katalizator składa się z 50 części siarczku wolframu i 50 części bromku molibdenu. Uzyskany produkt zawiera ponad 40% składników, wrzących do 180°C . Jeśli przed traktowaniem dodać do oleju średniego kwasu mrówkowego w ilości 2%, licząc na ilość oleju średniego, uzyskuje się produkt, zawierający ponad

55% składników, wrzących do 180°. Pozostałość nadaje się jako olej świetlny lub paliwo do silników Diesla.

Przykład II. Pastę, składającą się z 2 części dobrze zmielonego wysuszonego węgla brunatnego i 1 części ciężkiego oleju (wrzącego powyżej 325°C), uzyskanego z tego samego węgla przez uwodornienie pod ciśnieniem, umieszcza się cienkimi warstwami na płytach, ułożonych jedna nad drugą w autoklawie, wytrzymałym na duże ciśnienie. Jako katalizatora dodaje się do węgla 2% siarczku wolframu. Autoklaw, przez który przepływa stale strumień wodoru pod ciśnieniem 250 atm, ogrzewa się w ciągu jednej godziny do 475°C i utrzymuje powyższą temperaturę przez 3 godziny. 80% węgla przemienia się przytem w cenne, przeważnie ciekłe węglowodory. Ciekły produkt zawiera 12% asfaltów. Jeśli alkaliczne składniki węgla zobojętnia się przedtem kwasem siarkowym i traktuje węgiel jak wspomniano, przemienia się 96% węgla w cenne, głównie ciekłe węglowodory, zawierające tylko 6% asfaltów.

Przykład III. Olej skalny, pozbawiony składników, wrzących poniżej 325°C, poddaje się uwodornianiu pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 455°C w obecności 20% katalizatora, zmielonego do stanu koloidalnego i zawieszonego w oleju, a składającego się z równoważnych ilości kwasu molibdenowego, kwaśnego fosforanu cynku i kwaśnego fosforanu magnezu. W rozdzielaczu, połączonym z komorą ciśnieniową, w którym temperatura dochodzi do 435°C, utrzymuje się określony poziom cieczy. Niewyparowane produkty, zbierające się tam, prowadzi się zpowrotem wraz z zawieszonym katalizatorem w stanie jeszcze gorącym do komory reakcyjnej. Przez ochłodzenie gazów i par, uchodzących z rozdzielacza, uzyskuje się produkt, który zawiera ponad 50% składników, wrzących do 325°C; frakcje, wrzące powy-

żej 325°C, prowadzi się zpowrotem do komory dużego ciśnienia. Jeśli doda się mieszaniny, zawierającej jednakowe ilości cząsteczkowe kwasu molibdenowego, tlenku cynku i tlenku magnezu, można uzyskać takie same wyniki, przyczem jednak obniża się wydajność do 80% tej, jaka była w przypadku stosowania katalizatorów kwaśnych.

Przykład IV. Węgiel brunatny miele się dokładnie i zarabia na pastę z równą ilością oleju ciężkiego, uzyskanego z tego samego węgla przez uwodornienie pod ciśnieniem, i miesza z 0,01% (licząc w stosunku do węgla) kwasu chromowego. Pastę ogrzewa się następnie razem z wodorem pod ciśnieniem do 455°C i przepuszcza przez naczynie reakcyjne. 93% węgla przemienia się przytem w cenne, przeważnie ciekłe węglowodory, przyczem produkty, wrzące powyżej 325°, zawierają 7% asfaltów. Jeśli natomiast doda się jako katalizatora równą ilość kwaśnego fosforanu chromu i będzie się postępowało analogicznie, to 96% węgla upłynnia się, a produkty, wrzące powyżej 325°C, zawierają tylko 5% asfaltów.

Przykład V. Doskonale zmielony węgiel kamienny zarabia się na pastę z równą ilością ciężkiego oleju, wrzącego powyżej 325°C, uzyskanego przez uwodornianie rozszczepiające tego samego węgla. Do pasty dodaje się 0,05% tlenku wanadu, licząc na ilość węgla. Mieszaninę ogrzewa się następnie razem z wodorem do 455°C pod ciśnieniem 200 atm i przepuszcza przez naczynie reakcyjne. 89% węgla przemienia się na produkty ciekłe, przyczem produkty, wrzące powyżej 325°C, zawierają 10% asfaltów. Jeśli w tych samych warunkach zamiast wyżej wspomnianego katalizatora dodać kwaśnego fosforanu wanadu, w produkty ciekłe przemienia się 92% węgla, przyczem produkty, wrzące powyżej 325°C, zawierają tylko 7% asfaltów.

Przykład VI. Frakcję ropy naftowej,

wrzącą powyżej 325°C, ogrzewa się razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm do 460°C i wprowadza mieszaninę do naczynia reakcyjnego, w którym mieszanina styka się z 20% (licząc na ilość ropy) doskonale rozdrobnionego kwaśnego fosforanu chromu. Po przereagowaniu wprowadza się produkt do rozdzielacza, z którego uchodzi produkt w postaci pary, która po skropleniu daje skropliny, składające się z równych ilości benzyny i oleju. Jeśli postępuje się w tych samych warunkach, lecz zamiast wyżej wymienionego katalizatora wprowadza się takie same ilości kwasu chromowego, uzyskuje się takie same rezultaty, lecz wydajność spada do 85% tej, jaka była przy stosowaniu kwaśnego fosforanu chromu.

Przykład VII. Doskonale zmielony węgiel brunatny nasycy się taką ilością 40%-owego kwasu siarkowego, aby na 1 kg suchego węgla przypadało 25 g 100-procentowego kwasu siarkowego. Następnie zarabia się węgiel na pastę z równą ilością oleju ciężkiego, uzyskanego przez uwodornienie tego samego węgla, ogrzewa razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm do 450°C i wprowadza do naczynia reakcyjnego. 93% węgla przemienia się w przeważnie ciekłe produkty. Jeśli węgla nie traktuje się wstępnie kwasem, ilość upłynnionych produktów zmniejsza się o 7%.

Zamiast kwasu siarkowego można zastosować równoważne ilości kwasu azotowego albo kwasu benzenosulfonowy razem z kwasem molibdenowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cennych węglowodorów przez traktowanie materiałów, zawierających węgiel, zdolnych do destylacji, zwłaszcza materiałów, zawierających składniki o charakterze alkalicznym, gazami uwodorniającymi pod ciśnieniem w obecności katalizatorów, znamienny tem, że do materiałów wyjściowych, przed reakcją albo podczas niej, dodaje się organicznych kwasów sulfonowych razem z metalami grupy 4 — 8 układu periodycznego lub ich związkami, albo materiałów zakwaszających, np. organicznych kwasów karboksylowych, lub nieorganicznych kwasów tlenowych siarki lub azotu, kwaśnych soli, posiadających kwaśną reakcję w warunkach reakcji, bezwodników tych kwasów nieorganicznych albo kilku z wymienionych substancyj.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodaje się substancyj zakwaszających w ilości 80 ÷ 120% ilości, potrzebnej do dokładnego zobojętnienia alkalicznych składników materiałów wyjściowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że dodaje się innych kwaśnych substancyj, np. kwasu solnego lub fosforowego.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.