

Warszawa, 26 września 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 1/06



2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26968.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

**Sposób uwodorniania rozszczepiającego stałych materiałów węglowych,
zwłaszcza węgla bitumicznego.**

Patent zależny od patentu nr 22 792.

Zgłoszono 19 lipca 1935 r.

Udzielono 27 lipca 1938 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania cennych produktów ze stałych materiałów, zawierających węgiel, przez uwodornianie rozszczepiające przy użyciu katalizatorów.

Znane jest traktowanie materiałów węglowych gazami uwodorniającymi pod ciśnieniem w temperaturze podwyższonej przy zastosowaniu ołowiu lub związków ołowiu jako katalizatorów.

W patencie nr 22 792 opisany jest sposób uwodorniania rozszczepiającego stałych materiałów węglowych, zawierających składniki zasadowe, które dostarczają do

procesu uwodorniania połączeń chlorowco-wodorowych w warunkach pracy w takiej ilości, że związek chlorowcowy znajduje się w znacznym nadmiarze ponad ilość potrzebną do zubożenia wymienionych składników zasadowych w komorze reakcyjnej. Sposób ten może być przeprowadzany za pomocą odpowiednich znanych katalizatorów uwodorniających. Jako przykład takich katalizatorów należy wymienić metale grupy 3 — 8 układu periodycznego albo związki tychże metali. Szczególnie nadają się tytan, wanad, magnez, kobalt, uran, a zwłaszcza metale 6-tej grupy, jak

chrom, molibden, wolfram i uran albo cyna.

Stwierdzono obecnie, że przy awodornianiu rozszczepiającym stałych materiałów węglowych zwiększa się wydajność cennych produktów, a jakość produktów ciekłych polepsza się, jeśli zastosuje się jako katalizatory ołów lub związki ołowiowe razem z chlorowcem lub chlorowcowodorem albo substancją, wydzielającą chlorowiec lub chlorowcowodór w warunkach reakcji.

Jako materiał wyjściowy stosuje się przede wszystkim węgiel bitumiczny. Materiał wyjściowy może być zmieszany z drobno sproszkowanym ołowiem albo związkami ołowiowymi lub nasycony względnie skropiony roztworem lub zawiesziną związku ołowiowego. Ze związków ołowiowych odpowiednimi okazały się zwłaszcza: tlenek, siarczek, chromian, azotan, szczawian, octan i haloidki ołowiu.

Również minerały zawierające ołów, np. blenda ołowiana, wulfenit, czerwone rudy ołowiowe lub szeletyt, w stanie drobnozmielonym mogą być z korzyścią stosowane.

Także ołów w stanie koloidalnym, wytwarzany na katodzie przy elektrolizie w jedno- lub dwuprocentowym roztworze wodorotlenku sodu, może być łącznie z siarką dodany do materiału wyjściowego. Siarczek, wytwarzany przez dość długie traktowanie drobno sproszkowanego ołowiu lub wytwarzany w stanie koloidalnym za pomocą siarkowodoru, dwusiarczku węgla lub innych lotnych związków siarki, ewentualnie w obecności wodoru w temperaturze podwyższonej, np. temperaturze 200 — 500°C, pod ciśnieniem zwiększonym, np. 3 — 20 atm lub większym, działa jako dobry katalizator.

Związek ołowiu może być również umieszczony na nośniku, jak np. na węglu aktywnym, węglu brunatnym, drobnym koksie, najlepiej aktywowanym parą, ewen-

tualnie traktowanym kwasem, aktywnej krzemionce, ziemi bielącej lub innych materiałach porowatych.

Według wynalazku stosuje się także chlorowce, zwłaszcza chlor, brom lub jod, w postaci wolnego chlorowca lub związków chlorowcowodorowych albo też związków chlorowcowych łatwo ulegających rozkładowi.

Zwłaszcza nadają się do tego celu związki chlorowcowe metaloidów, np. fosforu, siarki, selenu, teluru, arsenu i antymonu lub organiczne związki chlorowcowe. Należy wymienić np. chlorek siarki, czterochlorek siarki, chlorek selenu, czterochlorek selenu oraz trójchlorek i pięciochlorek fosforu, siarkochlorek fosforu, jodek fosforu, trójjodek fosforu, trójchlorek arsenu, trójchlorek i pięciochlorek antymonu. Jako organiczne związki chlorowcowe stosuje się np. cztetrochlorek węgla, chloroform lub jodoform, chlorek metylu, chlorek etylu, chlorek metylenu, chlorek etylenu lub odpowiednie bromki i jodki, jak również związki chlorowcowe węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzenu. Ponadto okazał się odpowiednim chlorek amonu. Poza tym nadają się haloidki metalów, które w warunkach reakcji odszczepiają chlorowcowodór, np. jodek żelaza.

Podczas gdy ołów lub jego związki mogą być dodawane wprost do materiału wyjściowego przed wprowadzeniem do urządzenia, najlepiej jest gdy chlorowca dodaje się podczas lub po ogrzaniu materiałów wyjściowych.

Materiał wyjściowy w postaci stałej nagrzewa się najlepiej po wytworzeniu z niego pasty za pomocą oleju, otrzymanego z tego samego węgla przez uwodornienie rozkładowe. Ponadto okazało się korzystnym dodawanie tylko części ołowiu lub związku ołowiu do materiału wyjściowego przed wprowadzeniem materiału wyjściowego do urządzenia, podczas gdy

pozostałą część dodaje się później, razem z chlorowcem lub związkiem chlorowcowym albo oddzielnie. Ilość dodawanego ołowiu lub związku ołowiu waha się w granicach pomiędzy 0,01 do 5% ilości stałego materiału wyjściowego, podczas gdy ilość chlorowca bierze się często ponad 0,1% w obliczeniu na chlorowcowodór w stosunku do stałego materiału wyjściowego.

Proces uwodorniania może być przeprowadzany w obecności innych metali lub związków metali, np. tlenków, siarczków, halogenków metali 6-tej grupy albo grupy żelaza lub związków cyny, np. organicznych związków cyny, lub mieszanin wspomnianych katalizatorów.

W pewnych warunkach korzystnie jest całkowicie lub częściowo zubożyć za pomocą rozcieńczonych kwasów zasadowe składniki węgla przed uwodornieniem rozszczepiającym.

Uwodornianie rozszczepiające przeprowadza się w znanych warunkach temperatury i ciśnienia, zwłaszcza w temperaturach 400 — 600°C, najlepiej 410 — 480°C, i pod ciśnieniem 50 do 350 atm lub większym, np. 200 do 300 atm.

Następujący przykład służy do wyjaśnienia wynalazku niniejszego.

Przykład. Węgiel bitumiczny, drobno sproszkowany, miesza się z 0,2% chlorku ołowiu, również drobno zmielonego, po czym tworzy się z masy tej pastę przez dodanie w stosunku 1 : 1 oleju ciężkiego, otrzymanego z tego samego węgla. Pastę węglową ogrzewa się następnie do temperatury 450°C razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm i zadaje przed wprowadzeniem do przestrzeni reakcyjnej 0,5% chlorku ołowiu oraz 0,8% chloru (obliczając w stosunku do ilości węgla) w postaci czterochlorku węgla. 93,5% węgla, zawartego w węglu bitumicznym, przetwarza się głównie na produkty ciekłe, które zawierają około 6% asfaltu.

Przedmiot wynalazku niniejszego w

porównaniu ze sposobem według patentu nr 22 792 polega na stwierdzeniu, że bardzo tani katalizator może być zastosowany z wielkimi technicznymi i ekonomicznymi korzyściami, ponieważ jest rzeczą wiadomą, że ołów jest tańszy niż wszystkie metale wymienione w wspomnianym patencie. Ponadto sposób według patentu nr 22 792 dotyczy traktowania materiałów wyjściowych zawierających składniki zasadowe, natomiast wynalazek niniejszy nie jest pod tym względem ograniczony. Według wynalazku niniejszego stosuje się w procesie uwodorniania katalizatory, które działają zarówno jako ołów, jak i chlorowiec.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania rozszczepiającego stałych materiałów węglowych, zwłaszcza węgla bitumicznego, znamienny tym, że stosuje się katalizator, zawierający ołów lub związki ołowiu razem z chlorowcem w postaci wolnego chlorowca lub chlorowcowodoru, albo z substancją wydzielającą chlorowiec lub chlorowcowodór w warunkach reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się chlorowiec w postaci chlorowca wolnego lub związku chlorowcowodorowego w warunkach reakcji tak, ażeby przynajmniej 0,1% (w stosunku do ilości stałego materiału wyjściowego) związku chlorowcowodorowego znajdowało się w nadmiarze w komorze reakcyjnej do zubożenia popiołu zawartego w materiale wyjściowym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że materiał wyjściowy, najlepiej w stanie drobno sproszkowanym napawa się roztworem lub zawiesziną związku ołowiu i dodaje chlorowca przed ogrzewaniem, podczas ogrzewania lub po ogrzaniu materiału wyjściowego, zarobionego z olejem na pastę.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że materiał wyjściowy miesza się z drobnosproszkowanym ołowiem lub związkami ołowiu i dodaje chlorowca przed ogrzewaniem, podczas ogrzewania lub po ogrzaniu materiału wyjściowego, zarobionego na pastę z olejem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że stosuje się jako związki ołowiowe tlenek, siarczek, chromian, azotan, szczawian, octan lub haloidki ołowiu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako chlorowiec stosuje się związek chlorowcowy metaloidu.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że jako chlorowiec stosuje się czterochlorek węgla.

8. Sposób według zastrz. 6, znamieny

tym, że jako chlorowiec stosuje się chlorek amonu.

9. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że traktowanie gazami uwodorniającymi uskutecznia się w temperaturach 400 — 600°C, najlepiej w granicach 410 — 480°C.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tym, że traktowanie gazami uwodorniającymi uskutecznia się pod ciśnieniami większymi od 50 atm.

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

