

Warszawa, 18 grudnia 1933 r.

CO7c 15/04

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18968.

Kl. 12 o, 1/01.

Deutsche Gold- und Silber - Scheideanstalt vormals Roessler
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania benzenu i jego homologów.

Zgłoszono 7 października 1931 r.

Udzielono 21 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1930 r. (Niemcy).

Przedmiotem patentu Nr. 18654 jest sposób wytwarzania benzenu i jego homologów przez traktowanie naftalenu wodorem w obecności katalizatorów w wysokich temperaturach pod ciśnieniem, przyczem jako katalizator stosuje się katalizatory molibdenowe lub wolframowe w połączeniu z takimi ilościami siarkowodoru, względnie ciał wytwarzających siarkowodór, jak np. siarki, iż zwiększa się działanie wymienionych katalizatorów, samo zaś uwodornianie przeprowadza się w obecności nadmiaru wodoru przy zastosowaniu wysokich ciśnień, najkorzystniej powyżej 100 atmosfer, przy temperaturach, leżących co najmniej o 20° ponad punktem spadku temperatury. Przez zastosowanie temperatur, leżących o 60°

ponad punktem spadku temperatury lub więcej, można spowodować tworzenie się benzenu. Korzystne tworzenie się benzenu zachodzi przy wysokich ciśnieniach cząstkowych wodoru, np. wynoszących 95 do 97% ciśnienia całkowitego. Przy niższych ciśnieniach cząstkowych wodoru, np. 75 — 80% ciśnienia całkowitego, tworzą się homologi benzenu, jak np. toluen i ksylen. Zamiast lub obok naftalenu mogą być poddawane obróbce także produkty pierwotnego uwodornienia naftalenu, np. tetrahydronaftalen albo dekahydronaftalen albo mieszanina tychże. Produkty pierwotnego uwodornienia naftalenu, które tworzą się jako produkty uboczne przy wytwarzaniu benzenu i jego homologów, wprowadza się znowu

do procesu i wraz ze świeżym naftalenem poddaje uwodornianiu. Materiały wyjściowe zawierające siarkę, jak np. surowy naftalen mogą być poddawane obróbce bez uprzedniego oczyszczania, przy uwzględnieniu zawartych w nich substancji, wytwarzających siarkowodor.

Stwierdzono, że zamiast katalizatorów molibdenowych lub wolframowych mogą być również zastosowane katalizatory, zawierające żelazo, kobalt lub nikiel.

Najbardziej nadają się związki tlenowe wymienionych metali. Dalej mogą być również zastosowane siarczki tych metali lub same metale. W niektórych przypadkach okazało się korzystnym zastosowanie mieszaniny wymienionych katalizatorów lub mieszaniny ich z katalizatorami według patentu Nr. 18654 lub też z innymi metalami lub ich związkami.

Zastosowanie tego rodzaju katalizatorów do procesu uwodorniania, zwłaszcza w procesie uwodorniania rozszczepiającego jest znane. Katalizatory te jednak w obecności określonej ilości siarkowodoru nadają się do uwodorniania naftalenu. Przy uwodornianiu naftalenu unikano dotychczas obecności związków siarki. Tak np. patent amerykański Nr 1733908 i brytyjski Nr 147471 zaleca obróbkę naftalenu oczyszczonego uprzednio. Patent brytyjski Nr 283600 zaleca uwalnianie od trucizn kontaktowych, jak siarka, zarówno uwodornianych związków cyklicznych, jak i gazów lub mieszanin gazowych.

Proces według wynalazku może być prowadzony przy ciągłym lub przerywanym przepływie gazów. W ostatnim przypadku należy uważać, żeby stosunek ilości naftalenu, wodoru i siarkowodoru podczas reakcji, jak również szybkość przepływu par gazowych przez pomieszczenie reakcyjne były stałe, względnie by zawartość siarkowodoru była utrzymana podczas tego procesu w granicach korzystnych dla reakcji. Ilości siarkowodoru, potrzebne do uzy-

skania wzmożonego działania, leżą naogół w granicach $1 \div 15\%$, najkorzystniej $1 \div 10\%$ w stosunku do materiału uwodornianego. Każdorazowe najkorzystniejsze ilości siarkowodoru mogą być ustalone łatwo przez wstępne doświadczenia. Przy zastosowaniu katalizatorów, zdolnych do przejścia w związki siarkowe, należy dbać o to, by prócz ilości siarkowodoru lub siarki, potrzebnej do wytworzenia siarczków, była obecna także ilość siarkowodoru lub wytwarzających go materiałów, niezbędna do wzmożenia działania katalizatorów.

1) Doświadczenia bez domieszki siarki.

Przykład I. 300 g naftalenu ogrzewano w ciągu godziny przy 520°C pod ciśnieniem początkowym wodoru 110 atm w obrotowym autoklawie. Jako katalizator zastosowano wodorotlenek kobaltu. Otrzymuje się produkt, który przy 150° nie wrze zupełnie, a przy 180°C wrze w takiej ilości, która odpowiada 15% wydajności uzyskanego węglowodoru benzenowego.

Przykład II. 300 g naftalenu traktowano, jak w doświadczeniu I. Jako katalizator zastosowano 15 g wodorotlenku żelaza. Otrzymuje się produkt, który do 150° nie wrze wcale, a przy 180° wrze w ilości, odpowiadającej 12% wydajności węglowodoru benzenowego.

Obydwa powyższe przykłady wskazują, iż bez dodania siarki uwodornienie prawie wcale nie ma miejsca. Poniżej podane doświadczenia dowodzą, iż przy pomocy dodatku siarkowodoru otrzymuje się znacznie lepsze wyniki.

2) Doświadczenia z dodatkiem siarki.

Przykład I. 300 g naftalenu ogrzewano w obrotowym autoklawie przy 110 atm ciśnienia początkowego wodoru, przy 540°C w ciągu jednej godziny. Jako katalizator zastosowano 15 g (5%) wodorotlenku niklu oraz 10,7 g siarki (3% nadwyżki ponad ilością, odpowiadającą ilości niklu). Punkt spadku temperatury leżał około 490° . Otrzymano 220 cm^3 oleju o ciężarze gatunko-

wym 0,925, z 65% produktów wrzących przy 180°, co odpowiada 45% wydajności węglowodoru benzenowego.

Przykład II. W takich samych warunkach, jak w przykładzie I, ogrzewano 300 g naftalenu w obrotowym autoklawie z 15 g wodorotlenku kobaltu i 10,7 g siarki (3% nadwyżki ponad ilość, odpowiadającą ilości kobaltu), jako katalizatorem. Punkt spadku temperatury leżał około 495°. Otrzymano 275 cm³ oleju o ciężarze gatunkowym 0,929, z których 64% wrze przy 180°, co odpowiada wydajności 46,5% węglowodoru benzenowego.

Przykład III. W obrotowym autoklawie ogrzewano 300 g naftalenu w takich samych warunkach, jak w przykładzie I, z 15 g wodorotlenku żelaza i 10,7 siarki (3% nadwyżki ponad ilość, odpowiadającą ilości żelaza), jako katalizatorem. Punkt spadku temperatury leżał około 485°. Otrzymano 210 cm³ oleju o ciężarze gatunkowym 0,916, z 72% części składowych, wrzących przy 180°. Wydajność węglowodoru benzenowego 46%.

Przykład IV. W obrotowym autoklawie ogrzewano 300 g naftalenu przy 110 atm początkowego ciśnienia wodoru w ciągu godziny do 520°. Jako katalizator zastosowano 15 g wodorotlenku żelaza oraz taką ilość siarki, która przedstawia nadwyż-

kę 4% ponad ilość, odpowiadającą ilości żelaza. Wydajność węglowodoru benzenowego wyniosła 50%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania benzenu i jego homologów przez traktowanie naftalenu wodorem w nadmiarze w obecności katalizatorów i siarkowodoru, względnie ciał wytwarzających siarkowodór, jak np. siarka, przy zastosowaniu wysokich ciśnień, najkorzystniej ponad 100 atm, przy temperaturach powyżej 500°C, znamieny tem, że jako katalizator stosuje się katalizatory żelazowe, kobaltowe lub niklowe, najkorzystniej w postaci ich związków tlenowych, lub mieszaniny zawierającej różne wymienione katalizatory, w obecności 1 ÷ 15% siarkowodoru w stosunku do uwodornianego materiału.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do masy katalitycznej dodaje się związków molibdenowych i wolframowych.

Deutsche Gold-
und Silber-Scheideanstalt
vormals Roessler.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.