

25 sierpnia 1931 r.

C10g 1/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 13877.

Kl. 12 o 1.

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.
(Duisburg-Meiderich, Niemcy)
i Hans Kaffer
(Duisburg-Meiderich, Niemcy).

Sposób prowadzenia katalitycznego uwodorniania węglowodorów.

Zgłoszono 15 grudnia 1928 r.

Udzielono 27 maja 1931 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1927 r. (Niemcy).

Katalityczne uwodornianie węglowodorów od czasów podstawowych prac Sabatier'a i Sendorens'a wykonywano wielokrotnie zarówno w pracach naukowych, jak i w przemyśle na wielką skalę, przy czym posługiwano się pewnymi metalami lub ich związkami, jako katalizatorami. Często katalizatory w celu dokładniejszego rozdrobnienia strącano na ciało o wielkiej powierzchni, jak azbest, ziemia orkrzemkowa, węgiel aktywny i t. p., przy czym ostatnio wymienione ciała służyły jedynie jako podłoże dla katalizatorów. Wspólną cechą wszystkich tych procesów uwodorniania było to, że chcąc osiągnąć

dobre wydajności, należało uprzednio poddać materiały wyjściowe starannemu oczyszczaniu, aby je uwolnić od trucizn dla katalizatorów, jak np. od chlorowców, fosforu, arsenu, a zwłaszcza siarki.

Obecnie wykryto, że przy uwodornianiu węglowodorów oraz mieszanin węglowodorów, najlepiej jest stosować nie metalowy katalizator lecz t. zw. „węgiel pozostałościowy”, otrzymywany jako nienaruszona, nierozpuszczalna i niedająca się destylować pozostałość materiału wyjściowego przy rozszczepianiu wszelkiego rodzaju węgla metodą Bergiusa pod ciśnieniem wodoru. Obojętnem jest przytem, czy

ten węgiel pozostałościowy stosować w postaci niezmienionej, w jakiej się go otrzymuje przez odsączenie części ciekłej produktu berginizacji, czy też w postaci dalej oczyszczonej, a więc po wyciągnięciu organicznymi rozpuszczalnikami, kwasami i t. p.

W obecności takiego węgla pozostałościowego, np. węglowodory wszelkiego rodzaju, pod ciśnieniem wodoru, w podwyższonej temperaturze dają się przeprowadzać w produkty uwodornienia, przyczem specjalnie należy zaznaczyć, że przed uwodornianiem nie potrzeba wcale uwalniać tego węgla pozostałościowego od trucizn dla katalizatorów lub od nieznacznych ilości obcych domieszek, jak fenoli, zasad, związków nienasyconych i t. p.

W ostatnich czasach przy rozszczepianiu węgla, destylatów smołowych, olejów mineralnych i t. p. pod ciśnieniem w obecności wodoru, jak również przy przekształceniu naftenów i innych związków bogatszych w wodór na węglowodory aromatyczne przez odwodornienie, wreszcie przy utrwalaniu naturalnych lub sztucznych olejów proponowano dodawanie do reagujących substancji węgla porowatych lub aktywnych jako przyspieszczów reakcji. Jednakże z faktów powyższych nie można było wywnioskować o zachowaniu się węgla pozostałościowego w przypadkach, gdzie chodziło jedynie o proste przyłączenie wodoru.

Sztuczne węgle użyte w wymienionych wypadkach otrzymane zostały albo przez zwęglenie substancji organicznych, jak drewna, odpadków zwierzęcych i t. p. w wysokiej temperaturze, albo przez zaktwowanie węgla zapomocą gazów utleniających, jak kwasu węglowego lub pary wodnej, również w wysokiej temperaturze. W przeciwieństwie do tego „węgiel pozostałościowy” stanowi nienaruszalną w procesie berginizacji, część węgla naturalnego, o której własnościach katalitycznych nic do-

tychczas nie było wiadomo. Nie można było ich nawet przewidzieć, choćby z tego względu, że na podstawie dotychczasowych badań nie możliwe jest bliższe wejście ani w budowę cząsteczki węgla ani też w mechanizm procesu berginizacji. Spostrzeżenie, że ten węgiel pozostałościowy, którego otrzymywanie niema nic wspólnego ze zwykłym otrzymywaniem porowatego lub aktywnego węgla, wykazuje właściwości katalityczne, jest zupełnie nowe. Dalej nie należy zapominać, że w wyżej wymienionych przypadkach, np. w patencie francuskim Nr 620735, dalej w patencie angielskim Nr 247587 idzie o ułatwienie berginizacji zapomocą aktywnego lub porowatego węgla, a więc nie o katalityczne działanie tego ostatniego przy procesie redukcji, lecz o rozszczepienie materiału wyjściowego na mniejsze cząsteczki z jednoczesnym przyłączaniem wodoru.

W patencie francuskim Nr 629838 opisano zastosowanie porowatego lub aktywnego węgla w procesie związanym z odwodornieniem, a zatem w celu wręcz przeciwnym niż cel procesu według niniejszego wynalazku.

Również i opisane w patencie francuskim Nr 624285 zastosowanie aktywnego węgla w celu otrzymywania trwałych i nasyconych olejów nie da się w żaden sposób porównać z katalitycznym działaniem węgla pozostałościowego, ponieważ w pierwszym przypadku ma się do czynienia z niewyjaśnionem, chemicznie skombinowaniem, jednocześnie występującem działaniem kilku substancji oczyszczających najrozmaitszego rodzaju, a więc metalowego katalizatora i aktywnego węgla, na oleje użyte do reakcji w strumieniu wodoru pod zwykłym ciśnieniem.

Wreszcie należy zaznaczyć, że opisano w patencie niemieckim Nr 324861 właściwość węgla zwierzęcego, polegającą na zdolności jego do oczyszczania surowego naftalenu w takim stopniu, iż naftalen ten

daje się katalitycznie uwodornić, nie ma nic wspólnego z działaniem węgla pozostałościowego, który zresztą jako taki nie ma również nic wspólnego z węglem zwierzęcym. Węgiel zwierzęcy wymieniony w powyższym patencie, obok innych mas oczyszczających, służy tu nie jako katalizator uwodorniający, lecz jedynie jako czynnik usuwający pewne trucizny kontaktowe, zawarte w surowym naftaleniu.

Przykład I. 300 kg prasowanego naftalenu i 150 kg węgla pozostałościowego, otrzymanego sposobem Bergiusa, ogrzewa się w wysokoprężnym autoklawie, zaopatrzonym w mieszadło w obecności sprężonego wodoru pod ciśnieniem początkowym 110 atm przez 3 godz. do 420 — 425°C, odnawiając w razie potrzeby zużyty wodor. Po ostygnięciu produkt reakcyjny składa się z rzadkiego oleju, który można oddzielić od niezmiennego węgla pozostałościowego zapomocą odsączenia lub za-

pomocą destylacji z parą wodną. Temperatura wrzenia tego produktu oraz jego właściwości wskazują, że stanowi on uwodornione naftaleny; jego ciężar właściwy wynosi 0,955, a wydajność jest prawie ilościowa.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego uwodorniania węglowodorów, znamienny tem, że jako katalizator uwodorniający stosuje się węgiel otrzymywany jako nierozpuszczalna pozostałość materiału wyjściowego przy rozszczepianiu wszelkiego rodzaju węgla metodą Bergiusa pod ciśnieniem wodoru.

Gesellschaft für
Teerverwertung m. b. H.

Hans Kaffer.

Zastępca: M. Skrzyppowski,
rzecznik patentowy.