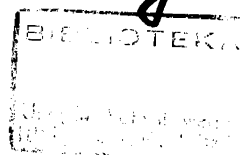


14 stycznia 1933 r.

C10g 13/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 17210.

Kl. 23 b 5.

The Gas Light & Coke Company
(Londyn, Wielka Brytania)
i Roland Hall Griffith
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób rozkładowego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia.

Zgłoszono 31 grudnia 1930 r.

Udzielono 15 października 1932 r.

Pierwszeństwo: 25 stycznia 1930 r. dla zastrz. 1, 4 i 7; 8 marca 1930 r. dla zastrz. 2, 5 i 9;
29 marca 1930 r. dla zastrz. 3, 6 i 8 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu rozkładowego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia i ich pochodnych zapomocą traktowania wodorem przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu w obecności katalizatora molibdenowego i przyspieszacza z jednoczesnem tworzeniem się węglowodorów o niższym punkcie wrzenia od punktu wrzenia traktowanego węglowodoru lub jego pochodnego. Sposoby te w myśl wynalazku obejmują rozkładowe sposoby uwodorniania.

Węglowodorami o wysokim punkcie wrzenia, których traktowanie jest celem ni-

niejszego wynalazku, są np. smoła węglowa, nafta naturalna, asfalt, smołowiec, oleje oraz wytworzone z nich pochodne. Pochodnymi węglowodorów mogą być fenole.

Do rozkładowego uwodorniania proponowano dotychczas wielokrotnie stosować molibden. W niektórych przypadkach stosuje się sam tylko katalizator molibdenowy, a w innych jako ciało pomocnicze. Proponowano również stosować np. miedź lub złoto w połączeniu z molibdenem, przyczem molibden i miedź (lub złoto) stosowano w równocząsteczkowych stosunkach. Znane jest też użycie tlenku glinu w równo-

cząsteczkowych stosunkach z molibdenem, jak również zastosowanie tlenku molibdenu, osadzonego w małych ilościach na pewnych metalach lub stopach metalowych, albo na tlenku cynku, magnezji, czystym węglu, tlenku krzemu i podobnych. Robiono też próby z katalizatorem molibdenowym wraz z małymi ilościami (np. do 10%) wodorotlenku glinu, miedzi, cynku, chromu lub podobnych ciał pomocniczych, służących do wzmocnienia działania katalizatora.

Po przeprowadzeniu badań nad zastosowaniem ciał przyspieszających reakcję z molibdenem w sposobach rozkładowego uwodorniania w myśl wynalazku okazało się, że jeżeli wykreślić krzywą działania katalizatora, przyczem odcięte przedstawiają stosunek atomowy przyspieszacza do molibdenu, a rzędne — działanie katalizatora w stosunku procentowym ciała uwodornianego, wrzącego poniżej pewnej temperatury, np. 180°C, to krzywa taka posiada wierzchołek ostry, po którego obu stronach krzywa jest mniej spadziasta.

Odkryto, że w zakresie możliwych zastosowań przyspieszacza katalizatora molibdenowego istnieje mniejszy i bardziej krytyczny zakres, który po dobraniu daje materialnie wyższy skutek przyspieszający, od stosunków znajdujących się na innym miejscu krzywej.

W niektórych przypadkach krzywa posiada dwa wierzchołki, między którymi znajduje się ostry spadek, w którym zwykle dodanie przyspieszacza jest stanowczo niekorzystne.

W myśl niniejszego wynalazku sposób rozkładowego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia polega na doborze i użyciu stosunku przyspieszacza do molibdenu, który znajduje się w obrębie wierzchołka lub wierzchołków krzywej działania katalizatora.

Na rysunkach przedstawiono krzywe różnych przyspieszaczy.

Fig. 1 przedstawia krzywą dla krzemu

(t. j. dla mieszaniny krzemu i molibdenu) przy traktowaniu smoły o niskiej temperaturze wrzenia; fig. 2 — krzywą dla boru przy działaniu na olej aromatyczny; fig. 3 — krzywą dla boru przy traktowaniu smoły o niskiej temperaturze wrzenia; fig. 4 — krzywe dla fosforu, litu i wapnia również przy traktowaniu smoły o niskiej temperaturze wrzenia.

Jak wynika z krzywych, przedstawionych na rysunkach, krzem działa w takim stosunku atomowym do molibdenu jak 1 : 100 i 3,5 : 100, a także jak 5 : 100 i 8 : 100, a między temi dwoma zakresami stosunku wierzchołkowego krzywa opada i w miejscu tem użycie przyspieszacza jest stanowczo niekorzystne. Krzywa fosforu tak samo posiada dwa wierzchołki i spadek między wierzchołkami, w którym użycie przyspieszacza jest niekorzystne.

Krzywe boru również posiadają dwa wierzchołki, przyczem oba wierzchołki znajdują się w tem samym położeniu odciętej. Innemi słowy położenie drugiego wierzchołka nie zależy od surowca, użytego w sposobie. Okazało się również, że nie zależy ono od użytej temperatury.

To samo zjawisko daje się zauważyć w stosowaniu krzemu lub innych przyspieszaczy, gdzie krzywa działania katalizatora posiada drugi wierzchołek.

Dlatego też użyty stosunek przyspieszacza do molibdenu, w przypadkach gdzie krzywa działania katalizatora posiada drugi wierzchołek, jest najlepszym stosunkiem drugiego zakresu stosunku wierzchołkowego.

Drugi zakres stosunku wierzchołkowego w przypadku krzemu, jest jak ustalono 5 — 8 : 100. W przypadku fosforanu stosunek ten wynosi 4 — 4,5 : 100, a w przypadku boru 7 — 10 : 100. Zakresy stosunków wierzchołkowych w przypadku litu i wapnia wynoszą odpowiednio 7 — 7,5 : 100 i 7,5 — 7,8 : 100.

Istota wynalazku polega na lepszym spo-

sobie zastosowania jako ciała przyspieszającego jednego lub większej ilości metali lekkich, metali ziem alkalicznych, metaloidów lub stałych niemetalicznych pierwiastków (t. j. np. jednego lub kilku pierwiastków tych grup, lżejszych niż chrom). Rozumie się, że przyspieszacz może być albo w postaci pierwiastka, albo też w postaci odpowiedniego związku przyspieszającego, np. mogącego się utlenić związku tlenu lub siarczku składnika przyspieszającego. Nadto można zastosować razem dwa lub więcej przyspieszaczy.

Dalszą cechą wynalazku jest zastosowanie wyszczególnionych powyżej przyspieszaczy lub ich związków, mianowicie krzemu, boru, litu, fosforu i wapnia.

Okazało się, że lżejsze składniki wyżej wspomnianych klas, a zwłaszcza wymienione wyżej przyspieszacze, są bardzo skuteczne w przebiegu. Tworzą również łatwo, dokładnie ustosunkowane i jednolite mieszaniny z katalizatorem molibdenowym. Jak wynika z rozpatrzenia krzywych działania katalizatorów, jest to rzeczą ważną, gdyż wierzchołki krzywych są bardzo ostre, wskutek czego nawet mała niedokładność w stosunku przyspieszacza do molibdenu w mieszaninie katalizatora i przyspieszacza, lub mała niejednorodność mieszaniny, mogą spowodować znaczną stratę użyteczności przyspieszacza.

W związku z powyższym, okazało się koniecznym w większości wypadków pracować w dokładnej granicy do około 0,1% najlepszego stosunku przedtem określonego (szczyt wierzchołka) oraz że zwykłe sposoby, używane do wytwarzania dokładnie ustosunkowanej i jednolitej mieszaniny katalizatora i przyspieszacza, np. zmielenie i strącanie składników żądanej mieszaniny, zawodziły zwykle i nie otrzymywano pożądanej dokładności w ściśle ustalonych granicach. Następujący jednakże sposób przygotowywania mieszaniny katalizatora i przyspieszacza celem użycia go w sposobie

według wynalazku daje pod tym względem w najwyższym stopniu zadowalniające wyniki.

Rozpuszczalną sól składnika przyspieszacza rozpuszcza się w małej ilości wody. Powstały roztwór miesza się z drobno sproszkowanym katalizatorem molibdenowym, przyczem tworzy się ciasto. Ciasto to przeciska się następnie przez formę, nadając mu postać nitki lub małych kawałków, które potem się suszy. W sposobie tym zamiast roztworu rozpuszczalnej soli składnika przyspieszacza można zastosować koloidalną zawiesinę składnika przyspieszacza lub nierozpuszczalny jego związek.

Gdy składnik przyspieszacza tworzy tlenek kwaśny, to najkorzystniejszą solą, jaką należy użyć, jest sól amonowa tegoż tlenku, albo też sam tlenek. Gdy składnik przyspieszający stanowi podstawowy tlenek, to można zastosować sól kwasu organicznego, azotan, węglan lub wodorotlenek przyspieszacza.

Najlepsze wyniki otrzymuje się wówczas, gdy rozpuszczalność przyspieszacza w wodzie nie różni się znacznie przy zmianach temperatury, albo gdy przyspieszacz jest nierozpuszczalny.

Jak zaznaczono, katalizator molibdenowy można pobudzać dwoma lub kilkoma składnikami przyspieszającymi, lub ich związkami użytymi razem. W tym przypadku odpowiednio użyte stosunki dwóch lub kilku przyspieszaczy będą właściwym związkiem o stosunkach jakie są niezbędne, jeżeli wspomniane przyspieszacze stosuje się osobno z molibdenem. Jeżeli np. stosuje się połowę najlepszego stosunku litu, a mianowicie stosunek, w którym stosunek atomowy molibdenu do litu wynosi około 100 : 3,55, to wobec tego, że przy najlepszych stosunkach działania litu i fosforu są prawie jednakowe, należy zastosować taką ilość fosforu, żeby atomowy stosunek molibdenu do fosforu w mieszaninie molibdenu, litu i fosforu wynosił około 100 : 2,1.

Podobnie, jeżeli ilość użytego litu jest mniejsza od ustalonej powyżej proporcji, a mianowicie wynosi 3,55%, to wymagana jest odpowiednio większa ilość fosforu i odwrotnie, przy większej ilości litu potrzeba mniej fosforu dla otrzymania tego samego wyniku.

W celu dokładniejszego wyjaśnienia wynalazku podano poniżej kilka przykładów sposobów jego wykonywania.

Przykład I. 200 części trudno topliwej smoły, podgrzanej do 200°C, ogrzewa się wraz z wodorem w przeciągu godziny pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze 440°C w obecności 10 części katalizatora, składającego się z jednolitej mieszaniny kwasu molibdenowego i krzemionki w stosunku atomowym molibdenu do krzemu jak 100 : 3.

Otrzymany produkt zawiera około 24 części wody i około 113 części oleju, z którego 48,5% wrze poniżej 180°C. Wspomniane części są częściami wagowymi.

Przykład II. Tę samą smołę traktuje się w tych samych warunkach, to znaczy w tej samej temperaturze, ciśnieniu i ilości, lecz z katalizatorem w postaci kwasu molibdenowego i kwasu krzemowego, w którym stosunek atomowy molibdenu do krzemu wynosi 100 : 5,4. Otrzymany produkt zawiera 24 części wody i około 120 części oleju, z którego 49% wrze poniżej 180°C.

Przykład III. Tę samą smołę traktuje się znowu w tych samych warunkach temperatury, ciśnienia i ilości, jak w przykładzie I, lecz z katalizatorem w postaci kwasu molibdenowego i krzemowego, w którym stosunek atomowy molibdenu do krzemu wynosi 100 : 4,4. Otrzymany produkt zawiera 20 części wody i około 130 części oleju, z którego 28% wrze poniżej 180°C.

Przykład IV. Ta sama smoła traktowana ponownie w tych samych warunkach, lecz w obecności tylko kwasu molibdenowego, daje produkt zawierający 14 części wody i około 138 części oleju, z którego 33% wrze poniżej 180°C.

Z powyższych przykładów i wykresów wynika, że gdy stosunek katalizatora do przyspieszacza znajduje się w granicach jednego z dwóch wierzchołków krzywej działania katalizatora dla krzemu, to wydajność lekkiego oleju jest znacznie wyższa, niż wtedy, gdy przebieg uwodorniania przeprowadza się w nieobecności przyspieszacza. Następnie z przykładu III wynika, że wydajność jest znacznie mniejsza, gdy stosunek przyspieszacza do katalizatora znajduje się między dwoma wierzchołkami krzywej, niż wtedy, gdy stosuje się sam katalizator molibdenowy, to znaczy w nieobecności przyspieszacza. Wreszcie z powyższych przykładów wynika, że wydajność jest większa, gdy ilość użytego przyspieszacza odpowiada stosunkowi w drugim wierzchołku krzywej.

Przykład V. 200 części trudno topliwej smoły, podgrzanej do temperatury 200°C, podgrzewa się z wodorem w przeciągu jednej godziny do temperatury 440°C i pod ciśnieniem 200 atm w obecności 10 części kwasu molibdenowego jako katalizatora i kwasu borowego, w którym stosunek atomowy molibdenu do boru wynosi 100 : 8,7. Otrzymany produkt zawiera 20 części wody i około 111 części oleju, z którego 51% wrze poniżej 180°C.

Przykład VI. Tę samą smołę traktuje się w podobny sposób, lecz z katalitycznymi mieszaninami kwasu molibdenowego i tlenku litu, kwasu molibdenowego i tlenku wapnia oraz kwasu molibdenowego i tlenku fosforu, w których ilości atomowe molibdenu do litu, molibdenu do wapnia i molibdenu do fosforu mają się tak, jak 100 : 7,1, 100 : 7,6 i 100 : 4,25. W wyniku otrzymuje się około 105 części oleju, z którego 49,5% wrze poniżej 180°C, 122 części, z których 44,5% wrze poniżej 180°C, oraz 128 części, z których 44% wrze poniżej 180°C.

Przykład VII. 200 części aromatycznego węglowodorowego oleju gazowego podgrzewa się w obecności 10 części katalizatora

kwasu molibdenowego i kwasu borowego, w którym stosunek atomowy molibdenu do boru wynosi 100 : 8,75. Jako wynik otrzymuje się około 145 części oleju, z którego 45% wrze poniżej 180°C.

Przykład VIII. Lekki olej krezotowy podgrzewa się w tych samych ilościach w obecności kwasu molibdenowego i kwasu borowego, w którym stosunek atomowy molibdenu do boru wynosi 100 : 8,75. Otrzymany produkt zawiera 10 części wody i około 147 części oleju, z którego 56% wrze poniżej 180°C.

Przykład IX. 200 części w podobny sposób traktowanego naftalenu daje około 143 części oleju, z którego 48% wrze poniżej 180°C i składa się przeważnie z benzyne, toluenu i ksylenu.

Przykład X. Olej, otrzymany przez destylację glinki szkockiej i traktowany znowu w tych samych warunkach, daje około 156 części oleju, z którego 54,5% wrze poniżej 180°C.

Przykład XI. Olej, otrzymany przez traktowanie ciężkiej smoły z roztworem zasadowym i zakwaszenie ekstraktu, daje przy podobnym traktowaniu około 130 części oleju, z którego 42% wrze poniżej 180°C, oraz 16 części wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozkładowego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia, znamienny tem, że dobiera się i stosuje ta-

ki stosunek przyspieszacza do katalizatora molibdenowego, jaki znajduje się w granicach wierzchołka lub jednego z wierzchołków krzywej działania katalizatora w obecności czynnika przyspieszającego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest jeden z metali lżejszych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest jeden z metali ziem alkalicznych.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest jeden z metaloidów lub stałych niemetalicznych pierwiastków.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest lit.

6. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest wapń.

7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest bor.

8. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest krzem.

9. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że czynnikiem przyspieszającym jest fosfor.

The Gas Light & Coke Company.
Roland Hall Griffith.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

Fig.1.

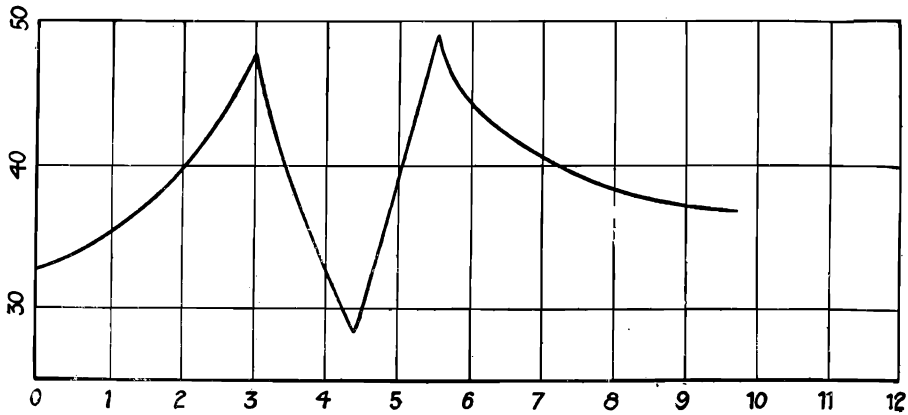


Fig.2.

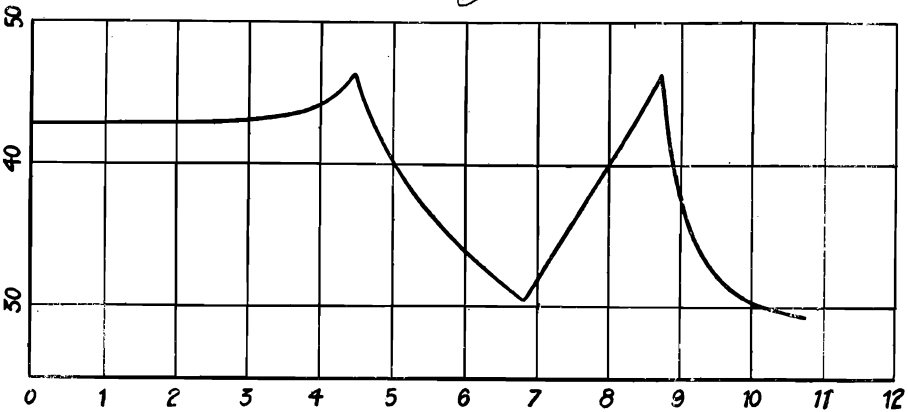


Fig.3.

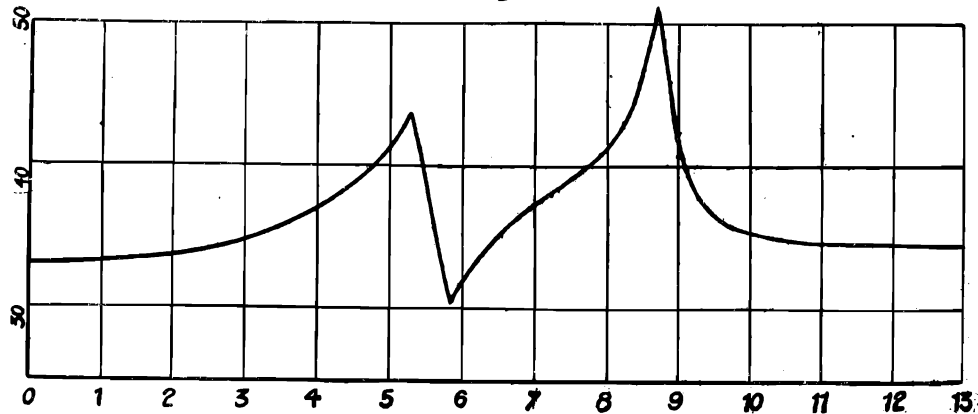


Fig.4.

