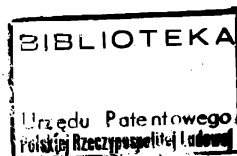


Warszawa, 30 stycznia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY



C07C 1/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 17388.

Kl. 12 o 1.

Jean Mercier
(Paryż, Francja).

Sposób wytwarzania węglowodorów lekkich.

Zgłoszono 25 maja 1929 r.

Udzielono 3 listopada 1932 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1928 r. (Belgia).

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi udoskonalenie sposobu syntezy węglowodorów, polegające mianowicie na przedwstępnym ogrzaniu mieszaniny tlenku węgla i wodoru w obecności katalizatorów do temperatury około 500°C i następującym potem nagłym i silnym rozprężeniu i oziębieniu gazów aż do temperatury, zawartej w granicach 180° i 300° , w której gazy również pozostają przez pewien czas w obecności katalizatorów.

Pierwotna mieszanina może zawierać również parę wodną, co powoduje powstawanie w temperaturze około 500°C czynnego wodoru, którego obecność przyspiesza syntezę węglowodorów podczas procesu.

Sposób ten łączy się z rozszczepianiem

lub depolimeryzacją wytwarzanych węglowodorów, względnie ciężkich węglowodorów z zewnątrz doprowadzonych do obiegu, zapomocą pyrogenacji albo innego sposobu fizycznego lub chemicznego.

Dalsze udoskonalenia wynikają z poniższego opisu.

Na załączonym rysunku, podanym jedynie tytułem przykładu, fig. 1 przedstawia schemat syntezy węglowodorów według wynalazku, a fig. 2 — schemat połączenia powyższego sposobu z rozszczepianiem.

Zgodnie z przedstawionym przykładem wykonania mieszaninę tlenku węgla i wodoru, pochodzącą np. z oddzielnego źródła gazu wodnego, wprowadza się do retorty 1, w której odbywa się synteza węglowodorów.

Retorta ta, utrzymywana w temperaturze około 500°, zawiera odpowiednie katalizatory. Można tu stosować takie same katalizatory, jakich używa się zazwyczaj w procesach rozszczepiania węglowodorów, a więc np. metale grupy żelaza (żelazo, nikiel lub kobalt) w postaci wiórków, strużyn lub proszku, ułożonych na ogniotrwałych półkach, wykonanych z tlenków w rodzaju gliny, wapna, magnezji i t. d.; równie dobrze nadają się jako katalizatory niektóre siarczki żelaza, molibdenu, manganu.

Wytworzone węglowodory poddaje się po oczyszczeniu w naczyniu 2 nagłemu rozprężeniu w deflegmatorze 3 o powierzchni ochładzania tak znacznej, aby węglowodory ostygły możliwie szybko do temperatury, zawartej między 180° i 300°C.

Za deflegmatorem 3 znajduje się kolumna 4, zawierająca odpowiedni katalizator, np. z metali sproszkowanych. Całkowita objętość deflegmatora 3 i kolumny 4 powinna być dość wielka, by mogły w niej pozostawać przez pewien czas węglowodory i gazy niezupełnie jeszcze trwałe oraz wstrząśnięte przez gwałtowną deflegmację.

Zaleca się wprowadzanie wodoru, np. rurą 5, do aparatów 3 i 4. Wiadomo bowiem, że temperatury zawarte między 180° i 300° szczególnie sprzyjają uwodornianiu węglowodorów nietrwałych. Wynikiem powyższego jest zwiększenie wydajności i jakości wytworzonych węglowodorów.

Ciśnienia niskie sprzyjają powstawaniu węglowodorów syntetycznych analogicznych do benzyny, wysokie zaś ciśnienia sprzyjają powstawaniu tlenowodorowych połączeń węgla. Obecność sproszkowanych metali i innych katalizatorów zwiększa szybkość reakcyj.

Wytworzony w ten sposób węglowódor przechodzi do skraplacza 6, skąd spływa do odbiornika 7. Skroplona benzyna spływa przewodem 8, a gazy nieskroplone i nasycone benzyną przepływają zdołu do góry przez zaopatrzoną w talerze kolumnę 9,

skąd przewodem 10 uchodzą do komory dla odciągania gazoliny lub benzyny 11. Gazy trwałe uchodzą przewodem 12.

Co się tyczy ciężkich węglowodorów płynnych, które wychodzą z obiegu, to można je zpowrotem wprowadzić przez przewód 13 zapomocą pompy 14, tłoczącej je przez węzownicę grzejną 15 i zbiornik 16.

Wprowadzone w ten sposób ponownie do obiegu węglowodory ciężkie ulegają w retorcie 1 rozszczepieniu pyrogenacyjnemu. Temperatura retorty, wynosząca około 500°C, oraz zawarte w niej, a wskazane powyżej, katalizatory sprzyjają temu rozszczepianiu.

Jeśli do początkowej mieszaniny dodać pary wodnej, to zachodzi następująca reakcja wtórna:



Uzyskany tą drogą wodór „in statu nascendi” sprzyja powstawaniu lekkich węglowodorów analogicznych do benzyny i powiększa w ten sposób wydajność procesu.

Poza tem obecność wodoru „in statu nascendi” posiada jeszcze i inną doniosłą zaletę.

Wiadomo, że przy wszelkich sposobach pyrogenetycznego rozszczepiania węglowodorów ciężkich powstają jednocześnie z benzyną pozostałości jak węgiel i bardzo ciężkie węglowodory, nietrwałe lekkie węglowodory, zabarwione i o przykrej woni, oraz mieszaniny węglowodorów gazowych, obfitujących w wodór.

By przeszkodzić osiadaniu węgla i powstawaniu nietrwałych produktów płynnych, rozszczepianie należy przeprowadzić w obecności wodoru.

Wynalazek polega również na połączeniu powyższego sposobu syntezy, wychodzącego z mieszaniny tlenku węgla, wodoru i pary wodnej, z jakimkolwiek bądź

sposobem rozszczepiania węglowodorów ciężkich, co pozwala nietylko na jednoczesne otrzymywanie węglowodorów lekkich zapomocą syntezy i rozszczepiania, ale również na znaczne podniesienie wydajności procesu rozszczepiania, dzięki bardzo czynnemu oddziaływaniu wodoru „in statu nascendi” na węglowodory w okresie przeobrażania cząsteczkowego.

Należy również zaznaczyć, że reakcja, wytwarzająca wodór „in statu nascendi”, jest w pewnym stopniu egzotermiczna, jak to wzmiankowano powyżej, co stanowi okoliczność sprzyjającą; ponadto następuje ona łatwo w temperaturach bliskich temperatur pyrogenetycznego rozszczepiania, zwłaszcza w obecności katalizatorów używanych zarówno przy rozszczepianiu, jak i przy syntezie węglowodorów.

W praktyce wystarczy wprowadzić do retorty urządzenia, przeznaczonego do syntezy węglowodorów lub do rozszczepiania pyrogenetycznego albo do obu tych kombinacji, mieszanie wodoru, pary wodnej i tlenku węgla w odpowiednim stosunku. Gazy, wytworzone w obecności węglowodorów podczas rozszczepiania łączą się z nimi, powodując powstanie słabo utlenionego węglowodoru oraz wytwarzając środowisko zlekka utleniające. Osad węgla, który zwykle zanieczyszcza aparaty do rozszczepiania, jest w tym wypadku znacznie mniejszy, skąd wynika możliwość reakcji ciągłej i długotrwałej, w inny sposób niemożliwej do osiągnięcia.

Rozdrobnione metale lub inne katalizatory, które przyspieszają rozszczepianie, mogą być więc stosowane bez obawy zanieczyszczania ich powłoką węgla, co niweczy ich aktywność.

Należy również zaznaczyć, że najlepszymi katalizatorami są te, które albo same, albo w mieszaninie jednocześnie sprzyjają tworzeniu się wodoru „in statu nascendi”, rozszczepianiu węglowodorów oraz umiarkowanemu uwodornianiu dzięki

czemu unika się tworzenia trwałych gazów. Można zastosować jakikolwiek z pomiędzy wyżej wymienionych katalizatorów, używanych przy syntezie węglowodorów.

Wzmiankowana wyżej reakcja tlenku węgla na parę wodną odbywa się bez zmiany objętości, reakcja ta zachodzi przy rozszczepianiu pyrogenetycznym zarówno w fazie płynnej, jak i gazowej. Natomiast uwodornianiu sprzyja ciśnienie.

Fig. 2 przedstawia urządzenie do prowadzenia obiegu rozszczepiania, udoskonalonego w myśl wynalazku, w połączeniu z obiegiem syntezy węglowodorów, przedstawionym na fig. 1.

Według tego przykładu wykonania świeży olej, złożony z węglowodorów ciężkich, doprowadza się ze zbiornika 17 rurą 18 do kolumny talerzowej 9, przeznaczonej do ogólnego odciągania gazoliny, skąd przewodem 19 olej ten odchodzi do rozdzielacza odsiarkowującego 20 z metali takich, jak żelazo i miedź. Przez układ rur 13 olej wchodzi do mieszalnika 21, skąd pompa 14 przetłacza go do węzownicy grzejnej 15. Produkty pozostające w stanie płynnym przechodzą do zbiornika 16, z którego opary uchodzą na dno retorty 1. Uwodornianie zapomocą wodoru „in statu nascendi” zaczyna się już w węzownicy 15 i trwa nadal w retorcie do rozszczepiania 1. Produkty rozszczepiania i uwodorniania uchodzą ze szczytu retorty i przechodzą przez oczyszczającą komorę 2, gdzie pochłaniają bezwodnik węglowy.

Dalej, jak to już wspomniano powyżej, następuje deflegmacja z nagłym obniżeniem temperatury w komorach 3 i 4.

Dalszy przebieg przeróbki słabo utlenionych węglowodorów, wychodzących ze wzmiankowanych komór, nie różni się od opisanego powyżej; płyną one od dołu ku górze przez rozdzielacz 20, podgrzewając olej wyjściowy.

Urządzenie, wyżej opisane, uzupełnio-

ne jest ponadto następującym obiegiem przez użycie wytworzonego tlenku węgla.

W odmianie przedstawionej na rysunku tlenek węgla powstaje działaniem nadmiaru pary wodnej przy wysokiej temperaturze (800° do 1100°) na pozostałości lub na część pozostałości stałych, płynnych lub gazowych, pochodzących z rozszczepiania lub syntezy węglowodorów.

W tym celu pozostałości, pochodzące bądźto ze zbiornika 16, bądź z retorty 1, gromadzą się w dwóch zbiornikach 23 i 24. Przez odpowiednie rurki 26 i 12 pozostałości te odprowadza się do komory odbenzynowującej 11, przez którą przechodzą również wzmiankowane powyżej gazy stałe. Nadmiar gazów uchodzi z obiegu przewodem 22. Komora oczyszczająca 27, włączona w rurę 12, służy do oczyszczania od bezwodnika węglowego gazów trwałych, powracających do obiegu podczas powstawania tlenku węgla. Proces ten odbywa się w komorze 28, do której dopływają pozostałości rozszczepiania, gazy trwałe, para wodna, doprowadzana rurą 29 do obwodu, i ewentualnie tlen doprowadzany rurą 30.

W temperaturze wskazanej zachodzi reakcja następująca:



co odpowiada pewnej ilości wytworzonego wodoru, który zostaje zużyty do wytworzenia syntetycznych węglowodorów.

Pochodząca z reakcji tej mieszanina gazowa wypełnia układ rur 31, do którego wprowadza się przewodem 32 dodatek pary wodnej w ten sposób, aby przez rury 33, 34 i 35 można było wprowadzić do węzłownicy 15, retorty 1 lub deflegmatora 3 mieszaninę $H_2O + CO + H$, możliwie przed ochłodzeniem w celu zużytkowania ciepła mieszaniny dla ogrzania produktów, zawartych w retorcie 1, do temperatury pożądaney.

Wynalazek nie ogranicza się tylko do

tego sposobu wytwarzania tlenku węgla. Można go również otrzymać przez niecałkowite spalanie części pozostałości z rozszczepiania w wysokiej temperaturze w obecności pary wodnej lub bez niej.

Przez odpowiednio zabezpieczone miejscowe spalanie przy wysokiej temperaturze można otrzymywać tlenek węgla w samej retorcie do rozszczepiania 1, wprowadzając przez rurę 36 niewielkie ilości tlenu lub powietrza, ogrzanego do odpowiedniej temperatury, na porowate materiały ogniotrwałe. Powierzchniowe spalanie o temperaturze bardzo wysokiej nadaje się tu doskonale. Ilość jednostek cieplnych, które muszą być dostarczane z zewnątrz dla ogrzania retorty w celu przeprowadzenia rozszczepiania, można zmniejszyć lub nawet zastąpić ciepłem, zawartem w gazach lub parze wodnej, wprowadzonych przez rurę 34, albo wytworzonym przez spalanie miejscowe i różne powyżej rozpatrywane reakcje egzotermiczne.

W szczególności wynalazek obejmuje również przypadek, w którym cykl rozszczepiania pyrogenetycznego składa się jedynie z fazy pyrogenacji węglowodorów ciężkich, po której następuje oziębianie lub jakakolwiek deflegmacja. W tym przypadku wynalazek polega na przeprowadzeniu pyrogenacji w obecności mieszaniny tlenku węgla i pary wodnej, co powoduje powstawanie wodoru „in statu nascendi” w tych samych warunkach co i powyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania lekkich węglowodorów, w rodzaju benzyny, z węglowodorów ciężkich, w którym po zabiegu pyrogenacji, uskutecznianym w temperaturze 500° — 700°C, następuje obróbka w temperaturze 150° — 350°C, przyczem przejście od jednego zabiegu do drugiego odbywa się bez fazy pośredniej, w drodze możliwie szybkiego chłodzenia i rozprężania,

znamienny tem, że obróbce poddaje się mieszaninę par węglowodorów ciężkich, tlenku węgla i wodoru, przyczem węglowodory ciężkie w części lub całkowicie mogą być zastąpione węglowodorami, otrzymywanymi w samym cyklu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że pyrogenację uskutecznia się w obecności znanych jako katalizatory metalów grupy żelaza w stanie rozdrobnionym.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamien-ny tem, że zabieg drugi uskutecznia się również w obecności katalizatorów.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że mieszaninę tlenku węgla z wodorem i parą wodną, względnie z samą parą wodną, dodaje się bądź podczas nagłe-

go ochładzania, bądź po skończonem ochładzaniu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że tlenek węgla, para wodna i, ewentualnie, wodór, wprowadzane do aparatu pyrogenacyjnego w zabiegu pierwszym, doprowadza się uprzednio do wysokiej temperatury.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że część węglowodorów, wprowadzanych do retorty do rozszczepiania, poddaje się częściowemu utlenianiu.

Jean Mercier.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig.1

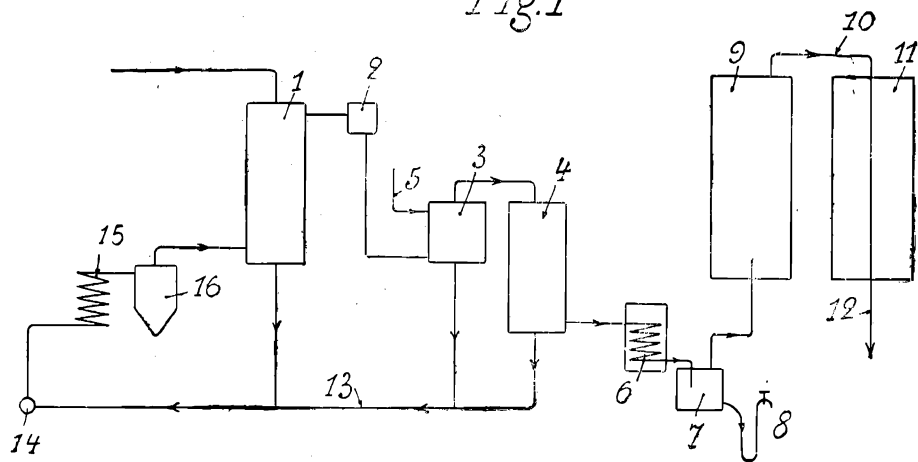


Fig.2

