

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C10g 13/02

Nr 9439.

Kl. 12 o 27.

Adolf Spilker,
(Duisburg-Meiderich, Niemcy).
Carl Zerbe
(Duisburg-Meiderich, Niemcy)
i Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.
(Duisburg-Meiderich, Niemcy).

Sposób uwodorniania substancji organicznych.

Zgłoszono 14 września 1927 r.

Udzielono 27 września 1928 r.

Pierwszeństwo: 23 września 1926 r. dla zastrz. 1; 18 października 1926 r.
dla zastrz. 2; 20 października 1926 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Wiadomo, że jodowodór oddaje wodór przy silnem ogrzaniu i staje się silnym środkiem redukcyjnym. Stosując taką metodę redukcji dodaje się również fosfor, aby wolny jod zamienić znowu w obecności wody na jodowodór, który stosuje się powtórnie.

Dzięki niniejszemu wynalazkowi okazało się, że przyłączenie wodoru do związków organicznych jest możliwe przez użycie czystego wodoru z zastosowaniem wy-

sokiego ciśnienia i silnego ogrzania i bardzo nieznacznych ilości jodu. W ten sposób daje się przyłączyć wodór zwłaszcza do węglowodorów i także do innych składników mazi, jak np. smoła, a nawet węgiel.

Podobnie jak czysty jod działają także takie połączenia, jak np. jodowodór lub jodek żelazawy, które przy temperaturze reakcji odszczepiają jod lub jodowodór.

Przy zastosowaniu związków jodu,

które przy temperaturze reakcji i danych warunkach nie dysocjują się wcale lub tylko z trudnością, działanie jodu jest niezupełne. Jeżeli natomiast doda się do masy reakcyjnej odpowiednie związki, które reagują w danych warunkach z użytymi związkami jodu i wydzielają jod lub jego związki ulegające łatwo dysocjacji, to działanie katalizatora jest wtedy znacznie wydawniejsze. Jako takie związki nadają się szczególnie sole metaliczne, jak siarczany żelazowy, chlorek żelazowy, siarczan miedzi lub inne sole metaliczne, które uwalniają jod lub jodowodór nawet przy użyciu jodków alkalicznych lub jodków ziem alkalicznych.

Reakcja zachodzi przy temperaturach od 200 do 500°C i powyżej oraz pod ciśnieniem wodoru 50 do 200 i więcej atmosfer z taką szybkością, że przy niezmienniej temperaturze reakcji ciśnienie widocznie maleje.

Bardzo ważnym faktem jest, że do redukcji wielkich mas przerabianych związków wystarczają bardzo małe ilości jodu, przyczem nie odgrywa roli zanieczyszczenie związków przerabianych lub wodoru chlorem, siarką lub innymi truciznami kontaktowymi.

Przykład I. 10 kg odsączonego surowego naftalenu miesza się z 1 g jodu lub mniej w naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło i mogącym wytrzymać ciśnienie co najmniej 200 atmosfer. Następnie wprowadza się wodór, który może nie być czysty, pod ciśnieniem 50 do 100 atm, i ogrzewa do 300 — 500°C. Ciśnienie z początku się zwiększa odpowiednio do wzrostu temperatury, poczem przy stałej temperaturze, około 380°C, zaczyna bardzo szybko spadać, co jest oznaką, że wodór został pochłonięty. Jeżeli ilość doprowadzonego wodoru nie była wystarczająca do całkowitej reakcji, to po oziębieniu można zno-

wu wtłoczyć wodór, ponownie ogrzać i zakończyć reakcją.

Jako produkt otrzymuje się, zależnie od wysokości temperatury, mieszaninę łatwowrzających węglowodorów benzenowych i tetraliny, przyczem przy zastosowaniu odpowiedniej metody pracy mieszanina ta może zawierać także dekalinę i inne węglowodory.

Z 10 kg surowego naftalenu można otrzymać w ten sposób do 8 kg i więcej płynnych węglowodorów, których temperatura wrzenia wynosi do 200°C. Niezmieniony naftalen, oddzielony przez destylację, może być ponownie użyty. Zanieczyszczenia naftalenu, jak fenole, zasady, tio-nafteny i t. p. związki oraz ewentualnie zanieczyszczenia wodoru, nie przeszkadzają wcale reakcji i ulegają również częściowej lub całkowitej redukcji.

Przykład II. 10 kg zwykłej smoły z węgla kamiennego przerabia się tak samo, jak poprzednio, zapomocą jodu i potrzebnej ilości wodoru. Zależnie od warunków reakcji (temperatury, ciśnienia i czasu trwania reakcji) otrzymuje się obok znacznej ilości amonjaku około 20% lub więcej płynnych węglowodorów o temperaturze wrzenia do 200°C, około 30% lub więcej frakcyj o wyższej temperaturze wrzenia i do 20% lub więcej produktu mającego własności olejów smarowych.

Łatwowrzące frakcje mogą służyć do napędu silników spalinowych, podobnie jak benzen lub benzyna. Frakcje trudniej wrzące nadają się bardzo dobrze jako oleje dla silników Diesel'a, a najtrudniej wrzące frakcje nadają się jako oleje smarowe.

Oczyszczanie poszczególnych frakcyj metodami stosowanymi w przemyśle węglowym i naftowym nie przedstawia żadnych trudności, odbywa się z małymi stratami, a czasem jest nawet niepotrzebne.

Podobnie jak jod działają także inne chlorowce i związki chlorowcowe, jakkolwiek wymagają one wyższej temperatury. Reakcja jest szczególnie wydajna przy równoczesnem użyciu kilku chlorowców lub innych związków. Także i w tym przypadku jest bardzo korzystna domieszka odpowiednich soli metalicznych, przyspieszających dysocjację użytych chlorowców. Zamiast sztucznych mieszanin związków chlorowcowych można użyć z korzyścią mieszanin naturalnych albo mieszanin otrzymywanych w przemyśle potasowym, względnie mieszanin otrzymywanych jako produkt pośredni przy wytwarzaniu bromu i jodu z wodorostów.

Przykład III. 1 kg naftalenu miesza się z 1 g chlorku amonowego w naczyniu z mieszałem, poczem wtłacza się wodór pod ciśnieniem 100 atm i ogrzewa przez jakiś czas do mniej więcej 470°C. Zależnie od temperatury i czasu trwania reakcji otrzymuje się do 70% i więcej płynnych produktów uwodornionego naftalenu oraz produktów rozkładu aż do benzenu.

Przykład IV. W taki sam sposób jak w przykładzie III przerabia się 500 g zwykłej smoły z węgla kamiennego z $\frac{1}{4}$ g bromku potasu i 1 g siłunu żelazowego. Otrzymuje się do 70% i więcej składników płynnych przy zwykłej temperaturze i o temperaturze wrzenia częściowo poniżej 200°C, przeważnie od 200° do 360°C i niektóre powyżej 360°C, przyczem te ostatnie posiadają viskozę i mogą być stosowane jako smary, podczas gdy składniki łatwiej wrzące nadają się do napędu silników wybuchowych, a składniki o pośredniej temperaturze topliwości nadają się do napędu silników Diesel'a.

Przykład V. 1 kg węgla kamiennego z możliwie młodych pokładów przerabia się jak w przykładzie I z $\frac{1}{2}$ g jodku potasu, $\frac{1}{2}$ g jodku bromu, 1 g chlorku potasu i 1 g chlorku amonowego. Zależnie od czasu

trwania reakcji i temperatury otrzymuje się 60% i więcej płynnych produktów, nadających się do destylacji i dających się oczyszczać znanymi sposobami. Produkty te nadają się znowu do napędu silników, jako smary i do wielu innych celów, do których używa się destylaty oleju ziemnego lub mazi węglowej.

Przykład VI. 500 g surowego destylatu mazi prażonego węgla brunatnego lub kamiennego przerabia się tak, jak w przykładzie I z $\frac{1}{4}$ g jodku potasu, $\frac{1}{2}$ g chlorku amonowego i $\frac{1}{2}$ g chlorku żelazowego. Zależnie od temperatury reakcyjnej, która może wynosić 200 — 500°C, zależnie od ciśnienia i czasu trwania reakcji otrzymuje się produkty podobne do benzyny, nadające się do tych wszystkich celów, do których używa się handlowej benzyny, zwłaszcza najczystszej benzyny i benzenu. Proces można prowadzić sposobem ciągłym lub przerywanym. Można także pracować w ten sposób, że otrzymane produkty łatwo wrzące odparowuje się stale wraz z otrzymanymi produktami gazowymi i z nieużytym wodorem, który używa się ponownie do reakcji po skropleniu (przez oziębienie) produktów dających się skraplać.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania i rozszczepiania węglowodorów, produktów destylacji rozmaitych gatunków węgla, jego składników i samego węgla, znamieny tem, że traktuje się je wodorem pod wysokiem ciśnieniem i przy silnem ogrzewaniu, przyczem używa się jako katalizatora jodu lub związku jodowego, który przy temperaturze reakcji wydziela jod lub jodowodór.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że zamiast jodu lub związków jodowych ulegających łatwo dysocjacji używa się takich związków jodowych, które przy temperaturze reakcji nie ulegają wcale dy-

socjacji lub ulegają jej tylko w bardzo małym stopniu tak, że w celu spowodowania ich dysocjacji używa się soli metalicznych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że zamiast jodu lub związków jodowych używa się innych chlorowców lub innych związków, przyczem chlorowce te lub ich związki mogą być stosowane po-

jedyńczo albo zmieszane ze sobą lub z jodem, względnie jego związkami.

Adolf Spilker,
Carl Zerbe.
Gesellschaft für
Teerverwertung m. b. H.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

