

Warszawa, 6 listopada 1933 r.

CO7c 13/48

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18699.

Kl. 12 o, 25.

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

Sposób wytwarzania cztero- i dziesięciowodoronaftalenu.

Zgłoszono 7 października 1931 r.

Udzielono 5 lipca 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1930 r. (Niemcy).

Przedmiotem patentu Nr 15422 jest sposób wytwarzania cztero- i dziesięciowodoronaftalenu zapomocą traktowania naftalenu wodorem w obecności katalizatorów w wysokich temperaturach pod ciśnieniem. Sposób znamionuje się tem, że jako katalizatory stosuje się katalizatory molibdenowe lub wolframowe w połączeniu z odpowiednimi ilościami siarkowodoru, względnie materiałów, wydzielających siarkowodór, np. siarki, których obecność powoduje wzrost czynności wymienionych katalizatorów, oraz że uwodornianie uskutecznia się nadmiarem wodoru pod wysokim ciśnieniem, najkorzystniej powyżej 100 atm w temperaturach nieco niższych od punktu załamania się temperatury. Korzystne jest przytem przerwanie reakcji zanim nastą-

pi niepożądane rozszczepienie utworzonych produktów uwodornienia naftalenu.

Temperaturę roboczą utrzymuje się np. o 20° poniżej punktu załamania temperatury. Utrzymanie ciśnienia cząstkowego wodoru w granicach 75 — 80 % ciśnienia ogólnego przechyla bieg procesu na korzyść powstawania czterowodoronaftalenu, natomiast utrzymywanie ciśnienia cząstkowego wodoru w granicach 95 — 97 % ciśnienia ogólnego powoduje wzrost ilości powstającego dziesięciowodoronaftalenu. Surowce zawierające siarkę, np. surowy naftalen, można przerabiać bez wstępnego oczyszczania po uwzględnieniu ilości zawartych w nich substancji wydzielających siarkowodór.

Przy dalszem ulepszeniu sposobu, opi-

sanego w patencie Nr. 15422 wykryto, że zamiast lub oprócz katalizatorów molibdenowych i wolframowych można stosować również katalizatory żelazowe, kobaltowe i niklowe. Można je stosować jako połączenia siarkowe, najlepiej jednak nadają się do tego celu związki tlenowe, np. tlenki. Metale powyższe można również stosować w stanie czystym.

W przypadku stosowania związków tlenowych żelaza, kobaltu lub niklu albo tych metali w stanie czystym należy dodawać do materiału, poddawanego uwodornianiu, siarkowodór, względnie substancję, wydzielającą siarkowodór, w szczególności siarkę, w takich ilościach, aby znajdująca się w procesie ilość siarkowodoru, względnie siarki, była większa od ilości, którą w danych warunkach może związać użyty metal, np. żelazo, względnie użyty związek metalu, np. wodorotlenek żelaza. Ilość siarkowodoru, znajdującego się w naczyniu reakcyjnym, należy naogół regulować podobnie jak w sposobie, opisanym w patencie Nr. 15422. Naogół okazało się, że ilość znajdującego się w naczyniu reakcyjnym siarkowodoru jest zawarta w granicach $1 \div 15\%$, najkorzystniej zaś $1 \div 10\%$ ilości materiału, poddawanego uwodornianiu. W tych granicach należy od przypadku do przypadku określać drogą wstępnych badań ilość siarkowodoru, niezbędną do uzyskania najkorzystniejszego wyniku.

Proces można prowadzić sposobem okresowym lub ciągłym, stosując przepływ gazów. W ostatnim przypadku należy przestrzegać, aby stosunki ilościowe naftalenu, wodoru i siarkowodoru, jak również szybkość przepływu mieszaniny gazów i par, były stałe, a ilość siarkowodoru w naczyniu reakcyjnym była stale utrzymywana na odpowiedniej wysokości. Poza tem sposób należy przeprowadzać tak, jak w patencie Nr. 15422.

Znane jest już zastosowanie kataliza-

torów żelazowych, niklowych i kobaltowych do procesów uwodorniania, zwłaszcza procesów uwodorniania rozkładowego. Jednakże stwierdzono, że stosowane według niniejszego wynalazku katalizatory żelazowe, niklowe i kobaltowe zajmują pomiędzy tysiącami znanych katalizatorów stosowanych do uwodorniania szczególne stanowisko, ponieważ podobnie do katalizatorów molibdenowych i wolframowych mogą one łączyć się z siarkowodorem, tworząc połączenie katalizatorów, które lepiej skutkuje od katalizatorów, zawierających tylko metale. Związki siarki uchodziły dotychczas naogół za trucizny dla katalizatorów, i istniał cały szereg sposobów, zmierzających do usuwania związków siarki przy uwodornianiu (porównaj np. patent angielski Nr. 329688 i francuski Nr. 620632). Związków siarkowych unikało dotychczas, zwłaszcza przy uwodornianiu naftalenu. Np. w patencie amerykańskim Nr. 1 733 908 i w patencie angielskim Nr. 147471 proponowano, aby przerabiać naftalen oczyszczany. W patencie angielskim Nr. 283600 proponowano, aby uwalnianiu od trucizn katalizatorów, np. odsiarczaniu, poddawać zarówno związki cykliczne, które mają być uwodornione, jak i gazy lub mieszaniny gazów.

Poniżej dla przykładu podano najpierw próby bez dodatku siarki.

Przykład I. 300 g naftalenu ogrzewa się z 15 g wodorotlenku niklu w autoklawie przy początkowym ciśnieniu wodoru, 110 atm w ciągu godziny w temperaturze 450° . Wydajność produktu uwodorniania (cztero- i dziesięciowodoro-naftalen) wynosi około 10%.

Przykład II. 300 g naftalenu ogrzewa się w tych samych warunkach z 15 g wodorotlenku kobaltu. Wydajność produktu uwodorniania wynosi 5%.

Z obydwu przytoczonych przykładów wynika, że bez dodatku siarki uwodornianie prawie nie zachodzi. Z poniżej poda-

nych przykładów wynika, że zapomocą sposobu według niniejszego wynalazku otrzymuje się znacznie lepsze wyniki, niż w przypadku stosowania metali lub związków metali w stanie czystym.

Przykład I. 300 g naftalenu ogrzewa się z 15 g wodorotlenku niklu i 23 g siarki (6% nadmiaru ponad ilość równoważną ilości niklu) w autoklawie przy początkowym ciśnieniu wodoru 110 atm w ciągu godziny w temperaturze 450°. Otrzymuje się produkt uwodornienia o ciężarze właściwym 0,977, wrzący poniżej 205° z wydajnością 62%.

Przykład II. 300 g naftalenu ogrzewa się z 15 g wodorotlenku niklu i 29 g siarki (8% nadmiaru ponad ilość równoważną ilości niklu) w autoklawie w warunkach, opisanych w przykładzie I. Otrzymuje się tylko 27% uwodornionego naftalenu o ciężarze właściwym 0,974. Wyniki wskazują, że ilość użytej w tym przypadku siarki jest większa od najkorzystniejszej ilości.

Przykład III. 300 g naftalenu ogrzewa się z 15 g wodorotlenku żelaza i 23 g siarki (6% nadmiaru ponad ilość równoważną ilości żelaza) w autoklawie w warunkach, opisanych w przykładzie I. Wydajność uwodornionego naftalenu wynosi 76%; produkt ma ciężar właściwy 0,973.

Przykład IV. 300 g naftalenu ogrzewa się z 15 g wodorotlenku kobaltu i 29 g

siarki (8% nadmiaru ponad ilość równoważną ilości kobaltu) w autoklawie w warunkach, opisanych w przykładzie I. Wydajność uwodornionego naftalenu wynosi 92%. Produkt ciekły posiada ciężar właściwy 0,960. Niezmienionego naftalenu są tylko ślady.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania cztero- i dziesięciowodoronaftalenu zapomocą traktowania naftalenu nadmiarem wodoru w obecności katalizatorów przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia, najkorzystniej powyżej 100 atm, w temperaturach około 450°C, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się żelazo, kobalt lub nikiel, najkorzystniej pod postacią ich związków tlenowych, ewentualnie ich mieszanin, w obecności takiej ilości siarkowodoru lub materiałów wydzielających siarkowodór, np. siarki, by ilość wolnego siarkowodoru w komorze reakcyjnej zawarta była w granicach 1 ÷ 15% ilości materiału poddawanego uwodornianiu.

Deutsche Gold- und Silber-
Scheideanstalt vormals
Roessler.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.