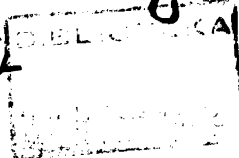


Warszawa, 19 grudnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 1106



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27491.

Kl. 12 o, 1/05.

N. V. Internationale Hydrogeneeringsoctröoien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania ciekłych węglowodorów, jak benzyn, olejów średnich lub olejów ciężkich, przez uwodornianie rozszczepiające stałych materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 25 października 1935 r.

Udzielono 29 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 10 listopada 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania cennych węglowodorów ciekłych, jak benzyn, olejów średnich lub olejów ciężkich, przez uwodornianie stałych materiałów zawierających węgiel, a zwłaszcza wstępnego traktowania materiału wyjściowego.

Znane jest przeprowadzanie uwodorniania stałych materiałów zawierających węgiel, jak np. węgla brunatnego, węgla bitumicznego, torfu, w obecności gazów uwodorniających, zawierających siarkę. Znane jest również stosowanie do tego procesu

katalizatorów, zawierających siarkę, np. siarczków metali.

Obecnie stwierdzono, iż przy uwodornianiu rozszczepiającym stałych materiałów węglowych otrzymuje się cenne produkty ciekłe, jak benzyny, oleje średnie i oleje ciężkie, z większą wydajnością i o lepszej jakości, jeśli materiał wyjściowy traktuje się przed uwodornianiem siarką w postaci pary, parami lotnych nieorganicznych związków siarki wolnych od tlenu lub też parami lotnych związków siarki, zawierających tlen, w podwyższonej tempera-

turze i w ciągu takiego okresu czasu, aby stały materiał pochłoniął siarkę, albo działa się stopioną siarką lub ciekłymi związkami siarki, wolnymi od tlenu i chlorowca, roztworami siarki, lub też związkami siarki wolnymi od metali i tlenu albo wreszcie roztworami ciekłych związków siarki o charakterze niekwaśnym, zawierającymi tlen, np. nasycając, spryskując albo zraszając go w celu osiągnięcia dokładnego i skutecznego przeniknięcia stałego materiału wyjściowego siarką albo związkami siarki.

Jako materiały wyjściowe stosuje się węgiel brunatny, węgiel bitumiczny, torf, drzewo, asfalty naturalne i produkty podobne. Z korzyścią można przeprowadzać sposób według wynalazku w zastosowaniu do węgla o dużej zawartości tlenu, a zwłaszcza do węgla brunatnego, młodszego pod względem geologicznym. Materiał wyjściowy traktuje się w stanie sproszkowanym parą siarki lub parami lotnych związków siarki, wolnych od tlenu, jak siarkowodem, chlorkami siarki, dwusiarczkiem węgla, tiofenem, merkaptanem i związkami podobnymi, albo organicznymi związkami siarki, zawierającymi tlen, jak tlenosiarczkiem węgla i t. d., w stanie lotnym w podwyższonych temperaturach, np. powyżej 50°C, najlepiej w temperaturach 200 — 350°C, w przypadku zaś stosowania pary siarki — lepiej w jeszcze wyższych temperaturach, dzięki czemu stały materiał wyjściowy absorbuje siarkę. Czas trwania reakcji utrzymuje się w granicach 1 — 10 godzin.

Traktowanie siarką materiału wyjściowego można również uskutecznić w obecności cieczy organicznych, które posiadają punkty wrzenia powyżej temperatury, w której przeprowadza się traktowanie np. wysoko wrzących frakcji oleju średniego, w których zawiesza się stały materiał wyjściowy.

Jako rozpuszczalniki do wytwarzania

roztworów siarki elementarnej można oprócz dwusiarczku węgla stosować węglowodory, jak czterohydronaftalen lub związki siarki, zawierające chlor, jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójchloroetylen i związki podobne. Również można stosować rozpuszczalniki nieorganiczne, jak wodne roztwory siarczku amonu.

Przytoczono rozpuszczalniki mogą również służyć do wyrobu roztworów związków siarki wolnych od metali i tlenu, jak np. siarkowodoru i t. d. Węgiel można również spryskiwać lub napawać zwykłym roztworem wodnym siarkowodoru lub siarczku amonu. Dalszymi przykładami związków siarki, wolnych od metali i tlenu, które można stosować z korzyścią w roztworze, są np.: tiomocznik, siarczek dwufenylu, tioetery, siarczek winylu i podobne związki. W charakterze przykładów stosowanych według wynalazku związków siarki o niekwaśnym charakterze, zawierających tlen, można przytoczyć sulfony, np. sulfon fenylowy.

Jako przykład ciekłego związku siarki, wolnego od tlenu i chlorowca, można przytoczyć dwusiarczek węgla. Jednakże można stosować również inne organiczne lub nieorganiczne związki siarki wolne od tlenu i chlorowca, jak np. tiofen, merkaptany lub siarczki alkylowe. Ilość siarki wprowadzonej do materiału wyjściowego zależy od zawartości siarki lub tlenu w materiale. Na ogół wystarczy, jeśli wprowadza się 0,2 — 2% siarki w stosunku do materiału wyjściowego, jednakże w pewnych przypadkach można z korzyścią wprowadzać większe ilości siarki.

Jeśli jako materiał wyjściowy stosuje się węgiel bitumiczny lub brunatny, korzystnie jest przed traktowaniem go siarką usunąć składniki popiołu mechanicznie oraz przez przemywanie albo przez przemywanie rozcieńczonym kwasem. Składniki zasadowe węgla można również całkowicie albo częściowo zubożyć, kwasami, jak

kwasem solnym lub siarkowym, i pozostawić całkowicie albo częściowo w traktowanym materiale. Stosując katalizatory, zawierające metale, traktuje się materiał wyjściowy np. przez napawanie lub spryskiwanie związkiem metalu działającym katalitycznie, który rozpuszcza się lub rozprasza w wodzie albo w organicznym rozpuszczalniku, tak iż węgiel absorbuje 0,01 — 5% związków katalitycznych. Dodatek katalizatora i siarki może nastąpić w taki sam lub podobny sposób, ewentualnie równocześnie i z zastosowaniem tego samego rozpuszczalnika lub środka rozpraszającego. Katalizatora można np. dodać w stanie miało rozdrobnionym do cieczy, zawierającej siarkę, którą stosuje się następnie do traktowania materiału wyjściowego.

Jako związki metali, działających katalitycznie, można stosować tlenki, siarczki, fosforany metali grup 2 — 8 układu okresowego, zwłaszcza grup 4 — 8. Dodatek chlorowca, chlorowcowodoru, haloidków amonu lub haloidków metaloidów, zwłaszcza organicznych związków chlorowców, okazał się korzystny w wielu przypadkach.

Ponadto korzystnie jest dodawać do materiałów wyjściowych środków rozpraszających, jak węgla aktywnego, koksu z węgla brunatnego, najlepiej aktywowanego parą i impregnowanego kwaśnymi substancjami, żelu krzemionkowego, ziemi folarskiej i t. d.

Stały materiał wyjściowy, traktowany wstępnie siarką, zarabia się na pastę z wysoko wrzącym olejem, o ile takiego oleju nie dodano już, albo dodano w ilości niedostatecznej przy traktowaniu wstępnym siarką, i poddaje uwodornianiu w temperaturze 300 — 600°C, np. 380°C — 470°C, i pod ciśnieniem np. 50 — 500 atm.

Materiały poddawane uwodornianiu przeprowadza się najlepiej sposobem ciągłym przez strefę reakcyjną. Materiał poddawany uwodornianiu można również umieścić w naczyniu reakcyjnym i prze-

prowadzać przez naczynie gazy uwodorniające.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku.

Przykład I. Niemiecki węgiel brunatny o zawartości 25% tlenu (bez uwzględnienia zawartości wody) miele się drobno i napawa wodnym roztworem molibdenianu amonu tak, aby węgiel zaabsorbował 0,02% kwasu molibdenowego. Następnie węgiel wprowadza się do rury, zaopatrzonej w płaszcz ogrzewający, przez którą przeprowadza się siarkowodór w temperaturze 300°C w ciągu 2 godzin. Tak traktowany wstępnie węgiel zarabia się następnie na pastę z olejem ciężkim, otrzymywanym z tego samego węgla, w stosunku 1 : 1 i wprowadza do pasty 2% koksu z węgla brunatnego. Pastę tę umieszcza się następnie cienkimi warstwami na płytach w autoklawie, wytrzymałym na wysokie ciśnienie, przez który przepuszcza się strumień wodoru, i utrzymuje temperaturę 450°C oraz ciśnienie 250 atm w ciągu 3 godzin. W ten sposób ulega przemianie 98,6% węgla. Upłynniony produkt zawiera 50% składników, wrzących do 325°C, i 4,3% asfaltów. Jeżeli cały proces przeprowadza się w taki sam sposób, ale bez wstępnego traktowania siarkowodorem, przemianie ulega tylko 92,5% węgla, a zawartość asfaltów w ciekłych produktach wynosi 7,5%, ilość zaś wytworzonych gazów jest o 20% większa.

Jeśli proces ten przeprowadza się w taki sposób, iż siarkowodór wprowadza się do naczynia reakcyjnego razem z wodorem w ilościach takich samych, jakich użyłoby do wstępnego traktowania, osiąga się 96% ową przemianę węgla. Ciekłe produkty zawierają 6,2% asfaltu i tylko 35% składników wrze do 315°C.

Przykład II. Niemiecki węgiel brunatny, zawierający 25% tlenu (w obliczeniu na suchy węgiel), rozdrabnia się miało. Działaniem rozcieńczonego kwasu siar-

kowego zobojętnia się składniki zasadowe węgla. Węgiel napawa się następnie wodnym roztworem molibdenianu amonu w takich ilościach, aby węgiel zaabsorbował 0,02% kwasu molibdenowego, po czym suszy się go w 105°C i następnie spryskuje taką ilością siarczku amonu, aby węgiel zaabsorbował 1% siarki. Wówczas węgiel zarabia się na pastę z olejem ciężkim, otrzymywanym z tego samego węgla, w stosunku 1 : 1 i wprowadza do pasty 2% koksu z węgla brunatnego. Pastę węglową umieszcza się następnie cienkimi warstwami na płytach w autoklawie, wytrzymałym na wysokie ciśnienie, przez który przepuszcza się strumień wodoru, i utrzymuje w ciągu 3 godzin temperaturę 450°C oraz ciśnienie 250 atm. W ten sposób ulega przemianie 97,2% węgla. Upłynniony produkt zawiera 47% składników, wrzących do 325°C, oraz 4,9% asfaltu.

Jeżeli proces przeprowadza się w taki sam sposób, lecz bez wstępnego traktowania węgla siarczkami amonu, przemianie ulega 92,5% węgla. Upłynniony produkt zawiera 40% składników, wrzących do 325°C, oraz 7,5% asfaltu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ciekłych węglowodorów, jak benzyn, olejów średnich lub olejów ciężkich, przez uwodornianie rozszczepiające stałych materiałów zawierających węgiel, znamienny tym, że materiał wyjściowy przed uwodornianiem traktuje się siarką działając parą siarki, parami lotnych nieorganicznych związków siarki, wolnych od tlenu, lub też parami lotnych organicznych związków siarki, zawierającymi tlen, w podwyższonej temperaturze i w ciągu takiego okresu czasu, iż stały materiał wyjściowy zaabsorbuje siarkę, albo działa się stopioną siarką lub ciekłymi związkami siarki wolnymi od tlenu i chlorowca albo też roztworami ciekłych

związków siarki o niekwaśnym charakterze.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy, zawierający węgiel o dużej zawartości tlenu, stosuje się węgiel brunatny, młody pod względem geologicznym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że materiały wyjściowe w stanie rozdrobnionym traktuje się parą siarki i parami lotnych związków siarki, jak siarkowodorem, chlorkiem siarki, dwusiarczkiem węgla, tiofenem, merkaptanami lub tlenosiarczkiem węgla, w temperaturach powyżej 50°C, najlepiej 250 — 350°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że wstępne traktowanie materiału wyjściowego siarką przeprowadza się w ciągu 1 — 10 godzin.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że wstępne traktowanie siarką materiału wyjściowego przeprowadza się w obecności cieczy organicznych, które posiadają punkt wrzenia powyżej temperatury, w jakiej zachodzi proces traktowania, np. wysoko wrzącej frakcji oleju średniego, w której zawiesza się materiał wyjściowy.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że materiał wyjściowy traktuje się siarką elementarną lub siarkowodorem rozpuszczonym w dwusiarczku węgla, czterohydronaftalenem, chlorobenzenem, dwuchlorobenzenem, tróchloroetylenem lub wodnymi roztworami siarczku amonu.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się związki siarki wolne od metali i tlenu, jak np. tiomocznik, siarczki dwufenylu, tioetery lub siarczki winylu.

8. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako ciekłe związki siarki wolne od tlenu i chloru stosuje się dwusiarczki węgla, tiofen, merkaptany i siarczki alkylowe.

9. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako związki siarki, nie zawierające tlenu, o charakterze niekwaśnym, stosuje się sulfony, np. sulfon fenyłowy.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tym, że uwodornianie rozszczepiające przeprowadza się w temperaturach 300 — 600°C, najlepiej 380 — 470°C.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tym, że uwodornianie rozszcze-

piające przeprowadza się pod ciśnieniami 50 — 500 atm.

N. V. Internationale
Hydrogeneeringsocctrooien
Maatschappij
(International Hydrogenation
Patents Company).
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.