

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22803.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób wytwarzania węglowodorów wysokocząsteczkowych.

Zgłoszono 31 lipca 1934 r.

Udzielono 12 lutego 1936 r.

Pierwszeństwo: 15 sierpnia 1933 r. (Niemcy).

Znana jest przemiana stałych materiałów węglowych, np. węgla brunatnego lub węgla kamiennego, przez traktowanie wodorem pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatorów w cenne węglowodory. W warunkach reakcji, zwykle stosowanych przy upłynnianiu węgla, wydajność olejów smarowych, otrzymywanych w części ciekłej produktu, jest stosunkowo niewielka, warunki zaś reakcji są tego rodzaju, iż otrzymane oleje smarowe są mało wartościowe.

Obecnie stwierdzono, iż wydajność wysokowartościowych olejów smarowych można znacznie zwiększyć, jeśli przy zachowaniu temperatury 410°C utrzymuje

się czas reakcji tak długi, iż więcej niż 90% substancji węglowych zostanie przemienionych w produkty ciekłe, zawierające znaczną ilość olejów smarowych, przyczem utworzona część oleista zawiera mniej niż 2% asfaltów. Otrzymuje się tylko stosunkowo małe ilości produktów gazowych.

Ładowanie materiału wyjściowego reguluje się tak, iż mniej niż 0.3 kg węgla, wolnego od popiołu i wilgoci, przepuszcza się w ciągu godziny przez 1 litr przestrzeni reakcyjnej, przyczem warunek ten ma zasadnicze znaczenie, jeżeli chodzi o osiągnięcie niskiej zawartości asfaltu. Na ogół wielkość ładunku utrzymuje się mię-

dzy 0.2 a 0.4 kg węgla, wolnego od popiołu i wilgoci, na 1 litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu 1 godziny.

Ilość wodoru stosowanego jest naogół stosunkowo znaczna, np. wchodzi w rachubę ilości większe niż 1000 m³ wodoru na 1 tonnę pasty, jak np. 1500, 2000, 3000 m³ na 1 tonnę pasty, a nawet więcej. Gazy uwodorniające mogą być utworzone z samego wodoru lub mieszanin, zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru z azotem, albo gazu wodnego lub wodoru, zmieszanego z dwutlenkiem węgla, związków wodoru z siarką, metanu lub innych węglowodorów.

Jako materiały wyjściowe wchodzi w rachubę węgle różnego rodzaju, zwłaszcza węgiel brunatny, torf i t. d. Powyższe materiały zarabia się na pastę w stanie sproszkowanym lub doskonale zmielonym z wysokowrzącymi olejami, najlepiej z olejem, uzyskanym z tego samego węgla przez uwodornianie pod ciśnieniem i wrzącym powyżej 325°C, np. olejem ciężkim lub frakcją upłynnionego produktu, odpędzaną pod zmniejszonym ciśnieniem. Materiał wyjściowy napawa się lub spryskuje roztworem substancji, działających katalitycznie, np. molibdenianu amonu, szczawianu cyny lub tym podobnych. Można jednakże dodać również małe ilości katalizatora stałego, który (najlepiej) umieszcza się na nośnikach, jak koksie z wytlawania węgla brunatnego, węgla aktywowanym, aktywnej krzemionce lub tym podobnych środkach. Ilości katalizatora stosuje się od 0.02 do 10%, np. 0.5 ÷ 2%, w stosunku do stałego materiału węglowego. Ewentualnie można katalizator regenerować, co jest znacznie ułatwione przez wysoki stopień przemiany stałych materiałów węglowych, jaki się osiąga według niniejszego sposobu.

Jeśli stosuje się materiał wyjściowy, zawierający popiół, np. węgiel, korzystnie jest wstępnie traktować węgiel sposobami

mechanicznymi lub innymi fizycznymi metodami albo chemicznie, np. kwasami mineralnymi, w celu usunięcia popiołu. Następnie zarabia się materiał na pastę i prowadzi razem z wodorem przez przegrzewacz wprost do naczynia reakcyjnego. Temperatura reakcyjna wynosi 350° ÷ 410°C, najlepiej około 390°C. Ciśnienie stosuje się większe niż atmosferyczne, np. powyżej 20 atm. Naogół stosuje się w praktyce ciśnienie powyżej 50 atm, jak 100 ÷ 300 atm lub wyżej; zwykle stosuje się około 200 atm.

Produkty reakcyjne, wychodzące z naczynia reakcyjnego na wysokie ciśnienie, wprowadza się do gorącego naczynia rozdzielającego, w którym następuje oddzielenie wodoru i lotnych składników, jak benzyn, oleju średniego i w pewnych warunkach pewnej ilości oleju ciężkiego. Większą część wyżej wrzących składników, zawierających stałe substancje, odprowadza się przy dnie naczynia i prowadzi do filtru lub wirówki. W wyżej wrzącym oleju, uwolnionym od składników stałych, znajdują się duże ilości surowego oleju smarowego.

W celu oczyszczenia lub ulepszenia tego oleju prowadzi się frakcję tego oleju, np. frakcję, wrzącą przy 15 mm rtęci w 225° ÷ 325°C, razem z wodorem pod ciśnieniem 150 ÷ 200 atm lub więcej do przestrzeni reakcyjnej, zaopatrzonej w osadzone na stałe katalizatory. Katalizatorów można jednakowoż dodać do oleju również w stanie doskonale rozdrobnionym przed wprowadzeniem do przestrzeni reakcyjnej. Jako katalizatory nadają się związki metali 6-tej grupy, zwłaszcza tlenki lub siarczki. Temperatura reakcyjna wynosi (najlepiej) 350° ÷ 450°C. Przez odpowiedni wybór ciśnienia, temperatury i ładunku osiąga się, iż tylko nieznaczny procent przemienia się w produkty niskowrzące. Dzięki temu podnosi się znacznie wskaźnik lepkości oleju.

Składniki, wrzące powyżej 325°C, albo w próżni powyżej 250°C, można również traktować środkami ekstrakcyjnymi, jak płynnym dwutlenkiem siarki, fenolem, aniliną i t. d., albo środkami wytrącającymi osad, jak naftą, bogatymi w wodór benzynami lub upłynnionymi węglowodorami alifatycznymi, które są w normalnej temperaturze gazami. Wytrąconą część traktuje się ponownie w pierwszym naczyniu reakcyjnym, dzięki czemu można stosować część, która przeszła do roztworu, jako taką albo ulepszyć przez dalsze łagodne uwodornianie pod ciśnieniem.

Składniki wysokowrzące, uzyskane przy uwodornianiu pierwotnej pasty, albo wysokowrząca frakcja tychże, albo też produkty, uzyskane po drugim traktowaniu wodorem, można ewentualnie po rozcieńczeniu przy pomocy rozpuszczalników, uwolnić od parafiny dowolnym sposobem. W ten sposób można otrzymywać z doskonałą wydajnością oleje smarowe wysokiej jakości.

Poniższy przykład przedstawia, jak należy niniejszy wynalazek przeprowadzać w praktyce.

Przykład. Węgiel brunatny miele się miało i spryskuje rozcieńczonym kwasem siarkowym, dzięki czemu zubożają się zasadowe składniki węgla. Następnie napawa się węgiel roztworem molibdenianu amonu w taki sposób, iż w roztworze znajduje się 2% kwasu molibdenowego w stosunku do węgla. Węgiel, traktowany w taki sposób, zarabia się następnie na pastę z olejem ciężkim, uzyskanym z tego samego węgla i wrzącym między 325° a 375°C, w stosunku 1 : 1 i ogrzewa razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w urządzeniu rurowym, ogrzewanym gazem do 390°C, i następnie prowadzi przez naczynie reakcyjne. Ładunek wynosi 0.2 kg węgla, wolnego od wilgoci i popiołu, na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę. Przemiana węgla wynosi 96%. Składniki

płynne zawierają 40% benzyny i oleju średniego oraz 60% oleju ciężkiego. Przez wirowanie lub sączenie uwalnia się je od składników stałych, jak popiołu i nieupłynnionego węgla, a przez destylację od składników, wrzących powyżej 375°C. Pozostałość miesza się następnie z podwójną objętością benzyny, dzięki czemu wytrąca się asfalt, zawarty w oleju w ilości 1%. Olej, oddzielony od asfaltu, prowadzi się następnie po uwolnieniu od benzyn razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 390°C ponad katalizatorem, utworzonym z dwusiarczku wolframu. Otrzymuje się z wydajnością 40%-ową olej smarowy o lepkości 1,9° Englera w 100°C. Olej ciężki, otrzymany przy upłynnieniu, można również poddać po uwolnieniu od składników stałych destylacji próżniowej. Wskutek tego usuwa się składniki, wrzące przy zwykłym ciśnieniu do 375°, a pozostałość, wrzącą powyżej 350°C w próżni, pozostawia się w naczyniu destylacyjnym. Destylat prowadzi się następnie razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm ponad dwusiarczkiem wolframu. Otrzymuje się z wydajnością 47%-ową olej średni o lepkości 1,55° Englera w 100°C.

Zamiast wytrącać asfalt zapomocą benzyny można również rafinować olej rozcieńczonym kwasem siarkowym.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania węglowodorów wysokocząsteczkowych, zwłaszcza olejów smarowych lub parafin, ze stałych materiałów węglowych, zwłaszcza węgla, zrobionego na pastę z olejem, działaniem gazów uwodorniających pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów, znamienny tem, że temperaturę reakcyjną utrzymuje się poniżej 410°C i przepuszcza materiał wyjściowy przez naczynie reakcyjne w ilości mniej-

szej, niż to odpowiada 0.3 kg węgla, wolnego od popiołu i wilgoci, na 1 litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu 1 godziny, aż ponad 90% węgla ulegnie przemianie, przyczem produkty upłynnione zawierają mniej niż 2% asfaltu, poczem utworzone składniki, wrzące powyżej 325°C, zawierające frakcje oleju smarowego, podaje się całkowicie lub częściowo, np. frakcję próżniową, działaniu środków eks-

trakcyjnych, rafinacyjnych lub strącających oraz razem z wodorem traktuje pod ciśnieniem i w temperaturze 300° ÷ 450°C w obecności katalizatora.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.