

20 stycznia 1930 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C 10q 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 11034.

Kl. 12 o 1.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania węglowodorów o niskiej temperaturze wrzenia.

Patent dodatkowy do patentu Nr 10959.

Zgłoszono 17 października 1928 r.

Udzielono 17 września 1929 r.

Pierwszeństwo: 15 czerwca 1928 r. dla zastrz. 1 i 2 (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 26 sierpnia 1944 r.

W patencie Nr 10959 opisano sposób przeróbki węgla zmieszanego z olejem, mazi, olejów mineralnych i t. p. zapomocą wodoru lub gazów wydzielających wodór, przyczem materiały te przerabia się na-przód w stanie płynnym i w takich warunkach ciśnienia i temperatury, że w zasadzie usuwa się zupełnie lub w znacznej mierze związki siarki i tlenu, poczem otrzymane produkty poddaje się rozszczepianiu bez dodatkowego wodoru, lecz ewentualnie w obecności katalizatorów.

Udało się stwierdzić, że z wymienionych materiałów surowych, a także z produktów otrzymanych z tych materiałów

np. przez destylację, uwodornianie pod ciśnieniem i t. p. (produktami takimi są np. nienasycone oleje średnie) można otrzymywać znaczną ilość produktów, łatwowrzących w szczególności z rodzaju benzyn. Przy przeróbce takiej nie tworzy się koks w większej ilości i nie następuje oskorpupienie urządzenia. Jeżeli na materiały surowe w stanie płynnym albo lotnym działa się wodorem pod takim ciśnieniem i przy takiej temperaturze, że powstają produkty bogate w wodór w szczególności produkty z rodzaju olejów średnich, to poddaje się następnie rozszczepianiu. Sposób ten ma wielkie znaczenie gospodarcze,

zwłaszcza gdy chodzi o trudnowrzące produkty, zawierające mało wodoru, np. takie, które zawierają wiele związków aromatycznych, jak niektóre trudnowrzące maź, trudnowrzące oleje surowe, pozostałości od rozszczepiania i t. d., których rozszczepianie bezpośrednie przedstawia znaczne trudności. Mianowicie produkty te przy temperaturach umiarkowanych nie rozszczepiają się, a przy wysokich temperaturach wydziela się wiele koksu, który uniemożliwia pracę ciągłą przez dłuższy czas i wogóle pracę ekonomiczną. Jeżeli natomiast produkty wzbogaci się naprzód w wodór, to ich rozszczepianie jest bardzo skuteczne i może się odbywać bez strat. Wzrost zawartości wodoru osiąga się przede wszystkim przez stosowanie wysokiego ciśnienia cząstkowego wodoru. Do tego celu używa się rozmyślnie katalizatorów nieulegających działaniu siarki, a działających silnie uwodorniająco, jak np. katalizatory, zawierające pierwiastki 6-tej grupy razem z pierwiastkami grupy 2 — 4. Z otrzymanych w ten sposób produktów wzbogaconych w wodór, o ile one nie zawierają jedynie tylko oleje średnie, oddestylowuje się najlepiej oleje średnie, które poddaje się rozszczepianiu. Rozszczepianie może się odbywać bez gazów lub w obecności gazów, np. redukcyjnych. Jeżeli w obu procesach przeróbki stosuje się wodór, to trzeba przynajmniej pierwszy proces (to znaczy wytwarzanie produktów bogatych w wodór) przeprowadzać w obecności wymienionych katalizatorów.

Drugi proces przeróbki nie musi być rozszczepianiem; produkty bogate w wodór, otrzymane w pierwszym procesie, można poddać wodorowaniu pod ciśnieniem w takich warunkach, że zachodzi rozszczepianie, lecz bez całkowitego nasycenia wodorem. W tym celu można użyć katalizatorów silnie rozszczepiających, stosując jednocześnie temperaturę wyższą niż w pierwszym procesie.

Można pracować także w ten sposób, że naprzód odparowuje się z materiałów surowych produkty łatwiej wrzące np. z rodzaju olejów średnich, które wzbogaca się potem w wodór w obecności katalizatorów i wreszcie rozszczepia. Pozostałe składniki (trudniej wrzące) materiałów surowych poddaje się w stanie płynnym oddzielnie wodorowaniu pod ciśnieniem, a potem rozszczepia. Przy rozszczepianiu otrzymuje się każdorazowo pozostałość o wysokiej temperaturze wrzenia i tę pozostałość wzbogaca się znowu w celu wydatnego otrzymania łatwowrzących produktów z rodzaju benzyn i t. d.

Opisany sposób może mieć zastosowanie do takich materiałów surowych, które praktycznie są wolne od tlenu i siarki.

Przykład I. Gęstą maź generatorową, zawierającą około 30% składników wrzących poniżej 350°, przerabia się w stanie płynnym przy temperaturze 430 — 450° i ciśnieniu 200 atm zapomocą wodoru i w obecności katalizatora zawierającego molibden, cynk i magnezję. Otrzymany produkt zawiera około 10 — 15% składników wrzących poniżej 200° i około 70% składników o temperaturze wrzenia 200 — 350°. Produkt ten, po ewentualnem oddzieleniu składników poniżej 200°, poddaje się rozszczepianiu, przyczem uzyskuje się 50 — 60% wysokowartościowego materiału napędowego dla silników. Pozostałość nienadająca się do dalszego rozszczepiania uwodornia się ponownie pod ciśnieniem wyżej wymienionem, a potem poddaje się rozszczepianiu oddzielnie, albo razem z wzbogaconym w wodór materiałem surowym. Rozszczepianie odbywa się w tych warunkach bez szkodliwego wydzielania się koksu, podczas gdy rozszczepianie maźi bez wstępnego traktowania wodorem było dotąd praktycznie niemożliwe z powodu silnego wydzielania się koksu.

Przykład II. Olej średni, otrzymany w stanie płynnym przez wodorowanie pod

ciśnieniem płynnej mazi otrzymanej w gazowniach z węgla kamiennego, zawierający tlen i dający się bardzo trudno rozszcze-
piać z wielkimi stratami w gazach podda-
je się działaniu wodoru pod ciśnieniem
200 atm i przy temperaturze 400 — 420°,
a w obecności katalizatora uwodorniające-
go zawierającego np. kwas molibdenowy,
tlenek cynku i magnezję. Powstający pro-
dukt bogatszy w wodór poddaje się roz-
szczepianiu pod tem samym ciśnieniem i
przy wyższej temperaturze jak w procesie
pierwszym, wynoszącej celowo około 480°,
w obecności wodoru i katalizatora zawie-
rającego np. kwas molibdenowy i kaolin.
Przy oziębianiu otrzymuje się produkt za-
wierający 50 — 60% benzyny niestukają-
cej bogatej w związki aromatyczne. Tego
rodzaju benzyna ulepsza paliwa silnikowe
stukające i zamienia je w paliwo niestuka-
jące. Resztę stanowią aromatyczne oleje
średnie. Podobnie jak olej średni zawiera-
jący tlen można także przerabiać olej, za-
wierający siarkę, albo olej niezawierający
tlenu i siarki. Oleje średnie wolne od wę-
glowodorów aromatycznych, lub zawiera-
jące ich bardzo mało, można przerabiać
częściowo lub całkowicie (zależnie od wa-
runków pracy) na węglowodory aroma-
tyczne jak benzen i jego homologi, tak że
powstają produkty o pożądanym składzie,
mogące służyć wprost np. jako paliwo sil-
nikowe, albo jako zmniejszająca stukanie
silników domieszka do paliwa silnikowego,
stukającego.

Przykład III. Olej średni, otrzymany
przez uwodornianie pod ciśnieniem oleju
antracenowego (którego przemiana przez
rozszczepianie na produkt podobny do
benzyny jest bardzo trudna i połączona ze
znacznymi stratami), poddaje się działaniu
prądu wodoru w stanie pary przy tempe-
raturze 420° i pod ciśnieniem 200 atm, w
obecności katalizatora, zawierającego mo-
libden i glin. Otrzymany produkt wzboga-
cony w wodór, rozszczepia się w ten spo-

sób, że przeprowadza go się wraz z wodo-
rem przy temperaturze około 500° ponad
katalizatorem składającym się z kwasu
wolframowego i chromowego. Produkt o-
trzymany w ten sposób zawiera 30 — 40%
składników wrzących poniżej 180° i jest
paliwem silnikowym niestukającym.

Przykład IV. Składniki mazi zawie-
rającej węglowodory aromatyczne, wrzą-
ce poniżej 350°, np. trudnowrzącą maź
uwodornia się przy temperaturze około
430° i pod ciśnieniem 200 atm w obecności
katalizatora, zawierającego molibden i
chrom. Otrzymany produkt rozszczepia
się przy temperaturze około 550 — 600° i
pod ciśnieniem 200 atm w obecności pary
wodnej oraz katalizatora, zawierającego
tlenek wapnia i żelazo. Otrzymany pro-
dukt posiada znacznie więcej składników
wrzących poniżej 200° aniżeli materiału su-
rowy. Oprócz tego otrzymuje się wiele ga-
zu, zawierającego 30 — 50% olefinów i
diolefinów.

Otrzymany produkt płynny można po
oddzieleniu benzyny poddać oddzielnie
lub w mieszaninie z nowym materiałem su-
rowym ponownemu uwodornianiu, a na-
stępnie rozszczepianiu.

Zamiast wspomnianego katalizatora,
zawierającego tlenek wapnia i żelazo,
można używać innych katalizatorów, np.
pierwiastków lub związków pierwiastków
drugiej grupy układu periodycznego wraz
z pierwiastkami lub związkami pierwiast-
ków trzeciej względnie czwartej grupy
albo z manganem lub z jego związkami.
Czasem może być korzystne stosowanie
ciśnienia niższego od 200 atm, albo prze-
prowadzanie procesu w obecności gazów
rozcieńczających, jak azot, metan i t. p.
związki.

Przykład V. 50 części mielonego węgla
z Zagłębia Rury zaciera się 50-ma częścia-
mi oleju pozostałego po uwodornianiu
pod ciśnieniem tego samego węgla i gąszcz
ten podgrzewa się do temperatury około

360 — 380°, a potem wprowadza zapomocą pompy do dolnej części pieca wysokiego ciśnienia, gdzie przez dziurkowane płyty wchodzi wodór ogrzany do tej samej temperatury. Powstającą w ten sposób emulsję gąszczu węglowego i wodoru przeprowadza się przez piec pod ciśnieniem 200 atm i przy temperaturze 440 — 460°. W górnej części pieca oddziela się od gąszczu większą część gazu wraz z parą węglowodorów, natomiast pozostały gąszcz, zawierający niewiele wodoru i rozpuszczone łatwo wrzące węglowodory, wyprowadza się z pieca nazewnątrz. Produkty lotne (gazy i pary), uchodzące z górnej części pieca, przeprowadza się przez regeneratory celem oddania ich ciepła pozostałego do podgrzewania wprowadzanych do pieca gazów, a potem oziębia się je stopniowo pod ciśnieniem, przyczem otrzymuje się kolejno różne frakcje węglowodorów, mianowicie 6 — 10% węglowodorów z rodzaju benzyn wrzących poniżej 180°. Reszta stanowiąca olej średni bogaty w wodór wrze poniżej 325°, pozostałość tę poddaje się rozszczepianiu bez domieszki wodoru. Z tego oleju otrzymuje się okragło 50 — 60% łatwo wrzących olejów silnikowych, które mogą być stosowane bezpośrednio jako paliwo silnikowe niestukające albo jako domieszka do olejów silnikowych stukających.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Dalsze rozwinięcie sposobu podanego w patencie Nr 10959, znamienne tem, że materiały surowe, albo otrzymane z nich oleje średnie poddaje się w stanie płynnym lub gazowym działaniu wodoru, albo gazów zawierających lub oddających wodór, przyczem proces ten odbywa się pod ciśnieniem, a jako produkt otrzymuje się materiał bogaty w wodór, w rodzaju olejów średnich, które poddaje się potem rozszczepianiu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że materiał surowy rozkłada się na składnik niżej i wyżej wrzący, poczem każdy z tych składników przerabia się oddzielnie zapomocą wodoru, a otrzymane produkty bogate w wodór rozszczepia się.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że wytwarzanie produktów bogatych w wodór odbywa się w obecności katalizatorów niewrażliwych na działanie siarki, a następujące potem rozszczepianie odbywa się w obecności gazów redukcyjnych najlepiej w obecności wodoru.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że węglowodory dowolnego pochodzenia, lecz posiadające charakter olejów średnich, przemienia się na produkty bogate w wodór i te ostatnie rozszczepia się przy takiej temperaturze i pod takim ciśnieniem, że w zasadzie otrzymuje się łatwo wrzące węglowodory aromatyczne.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że używa się jako materiału surowego węglowodorów aromatycznych względnie materiału zawierającego ostatnie, jak np. maź węgla kamiennego, i przemienia się je na produkty bogate w wodór, rozszczepiając te ostatnie w takich warunkach ciśnienia i temperatury, żeby otrzymać znaczne ilości lotnych, nienasyconych węglowodorów.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że wzbogacanie w wodór odbywa się przy temperaturze niższej jak rozszczepianie.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienna tem, że zamiast rozszczepiania stosuje się uwodornianie pod ciśnieniem w takich warunkach, że powstają nienasycone produkty rozszczepienia.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.