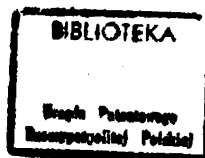


Warszawa, 6 września 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26799.

Kl. 12 o, 1/03.

Cofc 1/06

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

Sposób wytwarzania węglowodorów alifatycznych lub ich pochodnych zawierających tlen.

Zgłoszono 16 października 1936 r.

Udzielono 9 czerwca 1938 r.

Pierwszeństwo: 18 listopada 1935 r. (Niemcy).

Wiadomo, że tlenki węgla, zwłaszcza zaś tlenek węgla, można poddawać przemianie za pomocą wodoru w obecności katalizatorów w temperaturze podwyższonej pod zwykłym albo też pod zwiększonym ciśnieniem otrzymując przy tym węglowodory alifatyczne lub też związki organiczne, zawierające tlen.

Proponowano już, aby w celu odprowadzania ciepła, powstającego przy reakcji, przeprowadzać wspomnianą przemianę w ciekłym ośrodku, w którym znajduje się zawiesina dokładnie rozdrobnionych katalizatorów. Z powodu stosowania wysokich temperatur niezbędnych do przeprowadza-

nia tej przemiany oraz wskutek znacznej prężności w tych temperaturach par wielu ciekłych ośrodków ten sposób pracy był ograniczony do stosowania cieczy organicznych wrzących w wysokich temperaturach.

Obecnie wykryto, że przemianę tlenków węgla za pomocą wodoru w obecności katalizatorów i w temperaturze podwyższonej można korzystnie skutecznie w ten sposób, że przemianę tę przeprowadza się w ciekłym ośrodku, składającym się z olejów, otrzymywanych przy przemianie pewnej ilości tego samego rodzaju materiałów wyjściowych, potraktowanych uprzednio w takich samych lub podobnych warunkach,

to znaczy, we własnym oleju, zawierającym znacznie większe ilości takich składników, które w stosowanych temperaturach i ciśnieniach znajdują się w postaci gazu lub pary, to jest któregoś punktu wrzenia pod zastosowanym ciśnieniem jest niższy od temperatury reakcji. Składniki te pozostają zwykle rozpuszczone w oleju, mogą one jednak z niego częściowo parować. Ośrodek ciekły wytwarza się korzystnie w ten sposób, że końcowe gazy i pary, wytwarzane podczas przemiany gazów wyjściowych w strefie reakcyjnej i opuszczające ją, przeprowadza się przez bezpośrednio dołączoną strefę chłodzenia, mającą najkorzystniejszą postać chłodnicy zwrotnej, tak iż uchodzące wraz z gazami końcowymi pary wytworzonych produktów zostają całkowicie lub częściowo skroplone i skierowane do strefy reakcyjnej, w której tworzą ośrodek ciekły. Powyżej opisany sposób pracy umożliwia bardzo proste i skuteczne odprowadzanie nadmiaru ciepła, a prócz tego posiada i tę zaletę, że nawet bardzo łatwo wrzące składniki produktu reakcji takie, jak np. amylen, butylen, propylen oraz etylen, albo też odpowiednie węglowodory nasycone zostają przez skroplenie lub rozpuszczenie w skroplinach, płynących przez strefę chłodzenia w przeciwnym kierunku, skierowane do strefy reakcyjnej, w której zostają poddane dalszej przemianie na produkty o wyższym punkcie wrzenia, podczas gdy produkty otrzymywane za pomocą dotychczasowych sposobów i posiadające przeważnie niższy punkt wrzenia opuszczają strefę reakcyjną jako produkty końcowe razem z gazami końcowymi. Następnie przy użyciu odpowiednich katalizatorów można według sposobu niniejszego, w przeciwieństwie do znanych sposobów, otrzymywać również i przy zastosowaniu wyższych ciśnień produkty bardzo ubogie w tlen lub wolne od tlenu. Pod określeniem: „przeprowadzanie przemiany we własnym ośrodku ciekłym” należy również rozumieć

i taki sposób pracy, przy którego przeprowadzaniu do rozpoczęcia przemiany stosuje się olej obcy, który jednak zostaje stopniowo zastąpiony olejem świeżo wytworzonym z własnego surowca.

W sposobie według wynalazku niniejszego pracę przeprowadza się celowo pod takimi ciśnieniami i w takich temperaturach, które zapewniają w strefie reakcyjnej stan ciekły, jednakże pod określeniem „pracy w ciekłym ośrodku według wynalazku niniejszego” należy również rozumieć taki stan powyżej temperatury krytycznej poszczególnych lub wszystkich składników „ciekłego ośrodka”, w którym gęstość fazy gazowej nie różni się znacznie od gęstości fazy ciekłej. Określenie „przemiana w ośrodku ciekłym” obejmuje również taki szczególny stan, występujący w strefie reakcyjnej przy zastosowaniu chłodzenia z użyciem chłodnicy zwrotnej i przy przekroczeniu panującej temperatury krytycznej, który ustala się w strefie reakcyjnej wskutek stałego powracania z chłodnicy zwrotnej chłodniejszego produktu skroplonego z rozpuszczonymi w nim składnikami gazowymi; jest to stan, w którym wrząca faza ciekła miesza się ze stale tworzącą się parą względnie zachodzi wydzielanie się par rozpuszczonych.

Sposób według wynalazku niniejszego można z korzyścią przeprowadzać i tak, że strefę, w której uskutecznia się chłodzenie, również utrzymuje się całkowicie lub częściowo napełnioną cieczą, wskutek czego gazy i pary zostają przeprowadzone poprzez skropliny, utworzone w chłodnicy i płynące w dół w postaci ochłodzonej, przy czym te gazy i pary zostają również ochłodzone i jednocześnie przemyte.

Powstałe produkty ciekłe usuwa się w sposób ciągły lub w pewnych okresach czasu ze strefy reakcyjnej lub strefy chłodzenia, przy czym utrzymuje się stale w strefie reakcyjnej dostateczną ilość ośrodka ciekłego. Można również pracę prowadzić

i w ten sposób, że część ciekłego ośrodka krąży w obiegu kołowym poprzez aparaturę. Ośrodek krążący w obiegu kołowym można wprowadzać zarówno do strefy reakcyjnej, jak i do strefy chłodzenia, względnie usuwać go z tych stref. W zależności od szczególnych warunków roboczych ciecz, która ma być wprowadzona, może być podgrzewana albo też chłodzona. Tak np. rozpoczęcie procesu można spowodować przez wprowadzenie gorącego ośrodka krążącego.

Jako katalizatory można stosować bardzo rozdrobnione ciała stałe, tworzące zawieszinę w ośrodku ciekłym. Przy stosowaniu tej zawiesziny jest rzeczą konieczną oddzielanie katalizatorów od otrzymywanych produktów. Jednakże stwierdzono, że w niniejszym sposobie można szczególnie korzystnie stosować katalizatory w kawałkach, które pozostają podczas przemiany w strefie reakcyjnej. W celu utrzymania i zapewnienia dostatecznego krążenia ośrodka ciekłego oraz dostatecznego odpływu skroplin w chłodnicy zwrotnej, jak również uzyskania ewentualnie nie zakłóconego niczym krążenia cieczy w obiegu kołowym oraz dostatecznie szybkiego odprowadzania ciepła przy tych operacjach, okazało się celowym takie rozmieszczenie kawałków katalizatora, aby pozostawiały dostatecznie duże wolne przestrzenie pomiędzy nimi, czy to przez ułożenie go cienkimi warstwami z pustymi między nimi przestrzeniami, czy też przez takie ukształtowanie kawałków katalizatora, aby zawierały one wolne przestrzenie między ściankami.

Sposób według wynalazku niniejszego przeprowadza się korzystnie w temperaturach 200° — 420°C i pod ciśnieniami powyżej 10 atm, najkorzystniej pod ciśnieniem 50 — 250 atm, jednakże dobre wyniki można uzyskać i przy zastosowaniu niższych ciśnień, np. pod ciśnieniem atmosferycznym.

Przykład. Mieszaninę 1 000 g żelaza

sproszkowanego (otrzymanego przez rozkład karbonylku żelaza), 25 g sproszkowanego krzemu, 25 g dwutlenku tytanu, 50 g nadmanganianu potasu i 50 g wody stapia się w strumieniu tlenu, przy czym sproszkowane żelazo przemienia się w tlenek żelazowo-żelazowy. Otrzymany stop po ochłodzeniu i rozdrobnieniu na ziarna wielkości od 5 — 8 mm traktuje się wodorem w ciągu 48 godzin w 650°C .

Otrzymany w ten sposób katalizator ładuje się następnie do pionowo ustawionej rury, wytrzymałej na wysokie ciśnienie, o przekroju 4,5 cm (oznaczonej na rysunku literą *a*), do wysokości 60 cm w 7 warstwach po 7 cm wysokości każda. Wolną przestrzeń pomiędzy warstwami katalizatora *b* i pomiędzy poszczególnymi kawałkami katalizatora oraz przestrzeń nad nimi, aż do wysokości około 30 cm ponad najwyższą warstwą katalizatora, wypełnia się następnie olejem, wrzącym w temperaturze pomiędzy 65 i 160°C . Z boku rury, wytrzymałej na wysokie ciśnienie, przyłączone jest naczynie *c*, do którego przepływa nadmiar oleju, wytworzonego podczas wspomnianej przemiany. Ciekły produkt końcowy usuwa się przez otwór wylotowy *d*.

Na górnym końcu pieca o długości 90 cm znajduje się chłodnica zwrotna *e*; do jej płaszcza chłodzącego doprowadza się wodę przewodem *f*, a usuwa przewodem *g*.

Przez rurę *h* doprowadza się mieszaninę gazową, zawierającą 40% tlenku węgla i 60% wodoru; mieszanina ta zostaje rozdzielona za pomocą porowatego filtru *i*, a następnie przepływa od dołu do pieca *a*, w którym panuje ciśnienie 100 atm i który za pomocą zewnętrznego grzejnika *h*, np. pieca elektrycznego o temperaturze 480°C , zostaje ogrzany do temperatury wewnętrznej od około 360° do 380°C . Ciepło reakcji uwolnione wskutek przemiany zostaje pobrane przez olej, który wskutek tego częściowo paruje. Odparowana część oleju skrapla się ponownie w chłodnicy zwrotnej,

skąd spływa z powrotem do strefy reakcyjnej.

Przez rurę, wytrzymałą na wysokie ciśnienie, przeprowadza się gazy wyjściowe w takiej ilości, że na godzinę powstaje 75 l gazu, usuwanego przez przewód 1. Ten gaz końcowy posiada skład następujący:

21 %	objętościowych	CO_2
1,4 %	"	C_nH_{2n}
15,6 %	"	CO
51,8 %	"	H_2
6,8 %	"	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
3,4 %	"	N_2

Na 1 m³ gazu końcowego tworzy się 47 g oleju, który, jak to wykazuje analiza elementarna, zawiera 85,1% C, 14,4% H, 0,5% O. 93% całej ilości oleju wrze w temperaturze 40 — 300°C.

Zupełnie niespodziewanie powstaje przy tej przemianie bardzo mało wody. Pod koniec przemiany tlen tej części tlenku węgla, która ulega przemianie na węglowodory, przemienił się już praktycznie biorąc całkowicie w dwutlenek węglowy. Również niespodziewanie okazało się, że otrzymany olej praktycznie biorąc nie zawiera tlenu, pomimo prowadzenia procesu pod wysokim ciśnieniem. Nie można było również stwierdzić wydzielania się węgla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów alifatycznych lub ich pochodnych, zawierających tlen, przez przemianę tlenków węgla za pomocą wodoru przy zastosowaniu katalizatorów, w podwyższonej temperaturze, znamienny tym, że przemianę tę przeprowadza się w ośrodku ciekłym, który

składa się z ciekłych produktów, otrzymanych przez przemianę pewnej ilości materiałów wyjściowych tego samego rodzaju, potraktowanych uprzednio w tych samych lub podobnych warunkach, i który zawiera znaczne ilości takich składników, które w zastosowanych temperaturach i przy zastosowanych ciśnieniach znajdują się w stanie gazu lub par.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że końcowe gazy i pary, opuszczające strefę reakcyjną, przeprowadza się przez strefę ochładzającą, najlepiej przez chłodnicę zwrotną, tak iż pary wytwarzanych produktów lub ośrodka ciekłego, uchodzące wraz z gazami końcowymi, zostają całkowicie lub częściowo skroplone i skierowane do strefy reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że strefę ochładzającą również wypełnia się całkowicie lub częściowo ośrodkiem ciekłym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że część ciekłego ośrodka przeprowadza się w obiegu kołowym poprzez strefę reakcyjną i poprzez strefę, w której przeprowadza się chłodzenie, albo też tylko poprzez strefę, w której przeprowadza się chłodzenie.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że katalizatory stosuje się w postaci kawałków.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że kawałki katalizatorów rozmieszcza się w strefie reakcyjnej w znacznych od siebie odstępach.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

