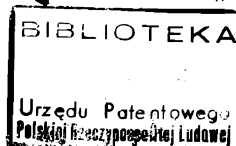


25 września 1928 r.

2



C109 13/26



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 8545.

Kl. 12 o 1.

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

Sposób otrzymywania węglowodorów, szczególnie węglowodorów aromatycznych.

Zgłoszono 25 lutego 1927 r.

Udzielono 5 marca 1928 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1926 r. dla zastrz. 1; 22 marca 1926 r. dla zastrz. 2, 3, 4;
14 czerwca 1926 r. dla zastrz. 5; 24 listopada 1926 r. dla zastrz. 6, 7 (Niemcy).

Wykryto, że związki ciekłe otrzymywane przy uwodornianiu pod ciśnieniem różnych gatunków węgla, smoł, olejów mineralnych, ich produktów destylacji, ekstrakowania i przekształcenia, jak również pozostałości podobnych materiałów, jak również produkty rozszczepienia, jako to gazolina, otrzymana przy rozszczepianiu, produkty rozszczepiania smoły i t. d. dają się przeprowadzać z dobrą wydajnością, zapomocą mas kontaktowych odwodorniających w wysokiej temperaturze w węglowodory aromatyczne i inne cenne węglowodory nienasycone wodorem.

Utworzone węglowodory zapomocą destylacji cząstkowej produktów surowych można otrzymać w stanie mniej lub więcej

oczyszczonym lub też te ostatnie można stosować bezpośrednio, np. jako paliwo do silników wybuchowych. W tym ostatnim wypadku produkt wykazuje w przeciwieństwie do materiału wyjściowego tę wyższość, iż przy spalaniu w silniku pod wysokim ciśnieniem nie wymaga, dzięki znacznej zawartości węglowodorów aromatycznych, dodawania tak zwanych „nieprzyjaciół huku”. Przepuszczając produkty rozszczepienia, np. w temperaturze 400 — 800°, przez odwodorniające masy kontaktowe, otrzymuje się bezpośrednio niewytwarzający huku środek do napędzania silników, zawierający ponad 15% węglowodorów aromatycznych.

Jako masy kontaktowe wchodzi w grę,

np. węgiel porowaty, siarczek cynkowy, glina, pumeks i t. d. Jako najbardziej czynne okazały się jednak tlenki metali 6 grupy układu perjodycznego. Rzeczony tlenki można stosować bądź oddzielnie, bądź razem, bądź z innymi ciałami czynnymi, szczególnie z tlenkami 3 i 4 grupy układu perjodycznego. Węgiel aktywowany użyty oddzielnie lub wraz ze związkami wyżej wspomnianymi lub innymi jest również znakomitym katalizatorem. Tlenki korzystnie jest potraktować uprzednio w temperaturze wysokiej wodorem lub mieszaniną gazów, zawierających wodór. Masy kontaktowe, szczególnie czynne, o których mowa powyżej, jak się okazało, wykazują nieznaczną czułość względem trucizn kontaktowych, wskutek czego odpada potrzeba uprzedniego kłopotliwego oczyszczania produktu. Kontakty nie wywołują również prawie wcale reakcji pobocznych.

Z katalizatorów najczynniejsze działają już w temperaturze poniżej 200 — 300°, wykazując wysoką wydajność i nie powodując strat, jakie powstają wskutek rozszczepienia produktów gazowych lub ich polimeryzacji w związki o większej cząsteczce.

Rzeczony czynne masy kontaktowe nadają się również, jak się okazało, do otrzypywania aromatycznych węglowodorów z innych produktów, niż powyżej wyszczególnione, a mianowicie z produktów dowolnego pochodzenia, zawierających cykloparafiny lub nafteny.

Podlegające odwodornianiu związki można przepuszczać w postaci pary przez masy kontaktowe bądź jako takie, bądź zmieszane z aromatycznymi lub nasyconymi węglowodorami innego rodzaju. Następuje wtedy w stopniu mniejszym lub większym przekształcenie, szczególnie na węglowodory aromatyczne obok jednoczesnego wydzielania się wodoru. Niekiedy moż-

na również podlegające odwodornianiu ciała przepuszczać przez kontakt po rozcieńczeniu ich wodorem lub zawierającą go mieszaniną gazową lub też gazem obojętnym. Okazało się przytem, że obecność wodoru nie wpływa ujemnie na odwodornianie, lecz przeciwnie, zapobiega tworzeniu się związków o znacznych cząsteczkach, które zmniejszają stopniowo skuteczność kontaktu i obniżają wydajność i ilość przepuszczanych w jednostkę czasu gazów. W tym wypadku celowo jest przeprowadzać proces w temperaturze ponad 300°, np. w temperaturze 450 — 600°, pod ciśnieniem zwykłym lub podwyższonym.

Okazało się ponadto, iż pracując pod ciśnieniem w atmosferze wodoru i używając lub nie używając mas kontaktowych odwodorniających, można otrzymać bezpośrednio z różnych gatunków węgla, smoł, olejów mineralnych, paku, asfaltu, żywicy, bitumu, jako też ich produktów destylacji i przekształcenia, pozostałości i materiałów podobnych, produkty składające się przeważnie z węglowodorów aromatycznych, alifatycznych i hydroaromatycznych, które użyte do napędu silników również nie wydają huków. W tym wypadku reakcję należy prowadzić w ten sposób, aby tworzyły się przeważnie węglowodory ciekłe, częściowo nasycone lub nienasycone wodorem, wrzące poniżej 200°. Ten sposób pracy szczególnie celowo jest stosować przy obfitującym w bitum węglu brunatnym i przy wielu gatunkach ropy naftowej. Te ostatnie można stosować również w postaci mieszaniny z ubogim w bitum węglem brunatnym.

Jako nadające się w tym celu ciała stykowe można przytoczyć: wodorotlenek glinowy, bauksyt, węgiel drzewny Erlen'a nasycony lub nie kwasem fosforowym, naturalną ziemię z Florydy, węgiel kostny, magnezję zawierającą 1% chlorku rutynowego, ponadto tlenek miedzi z tlenkiem

żelaza krzemian srebrowy, krzemian miedziocynkowy, tlenek żelaza z tlenkiem wadnadu i tlenki 2 i 3 grupy, kwas tytanowy, wodorotlenek manganowy; poza tem należy przytoczyć tlenki metali 2 grupy, jako to tlenek berylu, magnezu, wapnia, wreszcie tlenek ceru, kwas krzemowy, ziemię o-krzemkową i t. d.

Regulując szybkości przepływu zależnie od materiału wyjściowego, można podtrzymać określone stopnie nasyceń. Chcąc otrzymać z węglowodorów alifatycznych lub hydroaromatycznych dowolnego pochodzenia, szczególnie z powyżej wspomnianych produktów rozszczepienia i uwodornienia pod ciśnieniem węglowodory aromatyczne jako to benzen, naftalen, antracen, fenantren i t. d., najlepiej jest postępować w sposób podany poniżej.

Materiał wyjściowy traktuje się pod ciśnieniem nadmiarem wodoru lub zawierającej go mieszaniny gazowej w temperaturze powyżej 500°, utrzymując mieszaninę gazową w obiegu kołowym, w obecności odwodorniających katalizatorów i baczy, aby utworzone węglowodory gazowe, jak metan i inne wyższe węglowodory gazowe, były stale usuwane z obiegu, np. zapomocą przemylwania benzyną lub samym produktem wyjściowym.

Nadmiar wodoru odgrywa w tym wypadku rolę bardzo poważną, przeszkadzając niepożądanemu rozszczepianiu się i od wielkości tego nadmiaru zależnem jest tworzenie się węglowodorów aromatycznych. Przy bardzo znacznym nadmiarze objętościowym np. otrzymuje się zwykle przeważnie benzen, podczas gdy mniejsze ilości wodoru sprzyjają tworzeniu się naftalenu. Ponadto skład masy kontaktowej, szybkość przepływu, temperatura wywierają również wpływ na rodzaj aromatycznych węglowodorów.

Co się dotyczy temperatury, to należy uważać, aby ta nie była wyższą niż tego

wymaga potrzeba, gdyż w przeciwnym razie zwykle zwiększa się niebezpieczeństwo tworzenia się gazu. Temperatura niższa jest również niepożądana. Przy tym sposobie pracy zaleca się z materiału wyjściowego otrzymywać uprzednio wyższe węglowodory aromatyczne o mniejszym lub większym stopniu czystości, poczem dopiero niższe węglowodory aromatyczne.

Przy stosowaniu tej metody należy uważać, aby aparaty względnie ich części stykające się z gorącymi organicznymi ciałami reagującymi, np. w temperaturze powyżej 400° względnie 500°, były wolne od ciał, wywołujących osadzanie się węgla lub tworzenie się metanu, jak np. wolne żelazo lub nikiel. Najkorzystniej jest stosować stopy stalowe, np. stal Kruppa V₂A lub WT₂ lub stal chromoniklową, szczególnie stal ubogą w węgiel, jak np. stopiony w próżni chromonikiel B Heraeus'a lub stop kobaltowy lub wreszcie, o ile na to pozwala temperatura—glin. Skoro materiały wyjściowe, podlegające obróbce, nie zawierają siarki, natenczas można stosować aparaty z miedzi lub innego tworzywa, zachowującego się podobnie, np. srebra. Również i stosowane katalizatory należy dobrać w ten sposób, aby w temperaturach, jakie się stosuje, katalizatory nie sprzyjały tworzeniu się koksu, sadzy i metanu. Pomimo to w reakcji tej tworzą się węglowodory gazowe, których ilość i charakter zależą od materiału wyjściowego i temperatury. Przy tej metodzie pracy celowem jest dla oszczędności utrzymywanie wodoru zapomocą przepompowania w obiegu kołowym. Ponieważ w będących w obiegu kołowym gazach ilość węglowodorów — gazów jest coraz to większa, co wpływa ujemnie na wydajność aromatycznych węglowodorów, należy więc metan i temu podobne gazy usuwać z obiegu kołowego w sposób ciągły, np. rozpuszczając go w benzynie.

Służące jako materiał wyjściowy produkty rozszczepienia i uwodornienia pod ciśnieniem można otrzymywać oddzielnie lub w tym samym piecu, w którym otrzymuje się aromatyczne węglowodory.

Podlegające obróbce materiały wyjściowe można wprowadzać do reakcji w postaci pary lub w postaci stałej dokładnie rozdrobionej, np. w ten sposób, iż przeprowadza się je zapomocą wodoru, który wpływa do produktu przez ciało porowate, w stan piany lub rozpyła, np. w temperaturze około 400° i powyżej, poczem styka się je w postaci strumienia szybko płynącego, dodając lub bez wodoru z katalizatorem, który ogrzewa się, np. zapomocą przepuszczania przezeń gorącego wodoru, do temperatury 600°. Skoro gazy wylotowe zawierają oprócz węglowodorów aromatycznych jeszcze i inne węglowodory, natenczas zaleca się gazy ochłodzić szybko poza komorą reakcyjną ponad temperaturę tworzenia się benzyny.

Otrzymany, np. zapomocą wymywania benzyna, metan można zużyć ponownie do otrzymywania wodoru. Można jednak go zużyć również do otrzymywania innych węglowodorów, np. benzenu. Wydzielający się w sposobie powyższym wodór można zużyć do innej reakcji, np. do uwodorniania pod ciśnieniem różnych gatunków węgla i temu podobnych materiałów wyjściowych.

Z katalizatorów, nadających się do tej szczególnej metody pracy, można przytoczyć: chrom w postaci metalu lub tlenku lub w połączeniu z innymi ciałami, szczególnie w postaci metalicznej, np. stopu chromowego lub łącznie z cynkiem, glinem i t. d. również mangan, np. w postaci tlenku lub chromianu manganowego, węgiel aktywowany jako taki lub z dodatkiem, np. chromu, jak również pierwiastki 6 grupy układu periodycznego, które redukują

się w temperaturze wysokiej, jako takie lub zmieszane z innymi ciałami.

Przy ochładzaniu gazów reakcyjnych otrzymuje się produkt obfitujący w związki aromatyczne, np. z gęstej ropy „Elwera-ther” otrzymuje się obok naftalenu i nieznacznej ilości innych niżej wrzących węglowodorów, jak np. pochodnych benzyny, około 70 — 80% benzenu. Produkt otrzymany jest praktycznie pozbawiony zanieczyszczeń, szczególnie nie zawiera związków siarkowych jako to tiofenu. Produkt rzeczony można stosować bezpośrednio jako paliwo, rozpuszczalnik i t. d.

Ponieważ aromatyczne węglowodory, jak benzen, naftalen i antracen dotychczas otrzymuje się z węgla kamiennego, sposób powyższy posiada wielkie znaczenie praktyczne.

Przykład I. Olej smołowy węgla brunatnego uwodornia się pod ciśnieniem w sposób znany. Wrząca do 250° część uwodornionego i ubogiego w węglowodory benzenowe oleju przepuszcza się w temperaturze 550 — 600° przez węgiel porowaty, zmieszany uprzednio z tlenkiem cynku. Produkt otrzymany zawiera około 30% lub więcej węglowodorów benzenowych. Powstały przy reakcji wodór zużywa się do uwodorniania.

Przykład II. Frakcję 200 — 300° uwodornionej pod ciśnieniem ropy naftowej wtłacza się w sposób ciągły przez górny koniec pionowo ustawionej rury chromoniklowej, ogrzanej do 570°, napełnionej drobno sproszkowanym molibdenem. Uwalniający się, wskutek tworzenia się węglowodorów aromatycznych, wodór podwyższa natychmiast ciśnienie, które, przez wypuszczanie gazu w sposób ciągły, ustala się w przybliżeniu na 200 — 250 atm. Otrzymany produkt ciekły można spuszczać, nie obniżając ciśnienia w sposób ciągły. Z gazów uwolnionych można otrzymać jeszcze zapomocą węgla aktywowanego

go pewną ilość niskowrzących węglowodorów. Gazy można użyć bezpośrednio lub po uprzednim oczyszczeniu lub przekształceniu do uwodorniania.

Przykład III. Mieszaninę węglowodorów, otrzymaną przy katalitycznym uwodornieniu pod ciśnieniem ropy „Elwerather”, przepuszcza się w temperaturze 650° w obecności wodoru przez kontakt w postaci siarczku kadmowego rozpostartego na pumeksie. Tworzą się przytem, odszczepiając wodór, ze znaczną wydajnością węglowodory benzenowe obok węglowodorów nienasyconych. Zamiast siarczku kadmowego można użyć również siarczku cynkowego, tlenku cynkowego, chromianu cynkowego, glinę tlenek chromu, ponadto nikiel, miedź, pallad i t. d. i kontakty podobnie odwodorniające.

Przykład IV. Gazolinę otrzymaną przez rozszczepienie przepuszcza się w temperaturze 600° przez gąbkę żelazną. Produkt otrzymany zawiera 18% aromatycznych węglowodorów i nie wywołuje huku w silniku, będąc sprężony w stosunku 1 : 6,4.

Przykład V. Pary cykloheksanu miesza się z wodorem i przepuszcza w temperaturze 600° przez aktywowany węgiel, który przepaja się uprzednio roztworem chromianu potasowego, suszy i redukuje w temperaturze 550° wodorem. Skroplina składa się z benzenu obok nieznacznych ilości związków nienasyconych.

Przykład VI. Sześciohydrotoluoł przepuszcza się w strumieniu azotu przez kontakt z kwasu molibdenowego zawierającego 10% tlenku glinu, ogrzany do 450°. Jako skroplinę otrzymuje się z dobrą wydajnością, obok niezmiennego produktu wyjściowego toluen.

Przykład VII. Przez kwas molibdenowy, traktowany uprzednio w temperaturze 600° wodorem, przepuszcza się z szybkością 2 litrów na godzinę na 1 cm³ masy

kontaktowej w temperaturze 450° wodór zawierający 3,5% pary cykloheksanu. Skroplina składa się z prawie czystego benzenu i posiada w temperaturze 15° C ciężar właściwy 0,878, liczba bromowa zaś równa się 0,012 g/cm³.

Przykład VIII. Frakcję benzyny, wrzącą w temperaturze 115 — 125°, którą to benzynę otrzymuje się zapomocą uwodorniania pod ciśnieniem smoły węgla brunatnego i która może zawierać dwumetylocykloheksan, odparowuje się zapomocą strumienia wodoru tak, iż ten ostatni zawiera objętościowo około 4% węglowodoru i następnie przepuszcza w temperaturze 450° przez kontakt w postaci kwasu molibdenowego, otrzymanego w sposób wskazany w przykładzie poprzednim. Gęstość skropliny wynosi w temperaturze 15°C 0,851 w przeciwieństwie do gęstości materiału wyjściowego, która równa się 0,779.

Przykład IX. Olej średni ciężki, o ciężarze właściwym 0,900, otrzymany przy traktowaniu węgla wodorem pod ciśnieniem, umieszcza się w stanie ciekłym w zbiorniku i odparowuje lub rozpyla w temperaturze około 400°. Pary gorące ogrzane w przybliżeniu do 400° doprowadza się szybko w rurze wąskiej do temperatury około 600° i wpuszcza do komory kontaktowej, znajdującej się pod ciśnieniem wodoru o 200 atm. Stosunek wodoru do oleju dobiera się przytem w ten sposób, iż wodór znajduje się w przybliżeniu w 20 — 30-krotnym nadmiarze do objętości oleju.

W komorze kontaktowej i w częściach aparatury, stykających się z gorącymi ciałami reagującymi, należy unikać wolnego żelaza, stosując zamiast niego stop stalowy, w częściach zaś mniej wystawionych na działanie ciał rzeczonych — powłoki glinowe. Masa kontaktowa zawiera tlenki chromu, molibdenu i manganu zmieszane dokładnie w stosunku cząsteczkowym lub w przybliżeniu cząsteczkowym. Tempera-

tura kontaktu wynosi 600°. Mieszaninę gazu i par po wyjściu z komory reakcyjnej ochładza się pod ciśnieniem. Skroplina otrzymana zawiera obok innych, przeważnie pierścieniowych węglowodorów, 35% benzenu, 5% naftalenu i pochodne benzenu, jak np. toluen. Gazy pozostałe zawierają około 20 — 30% materiału wyjściowego w postaci trudnoskraplających się węglowodorów, szczególnie metanu; ten ostatni po opuszczeniu zbiornika do osadzania przepuszcza się przez płóczkę, w której obiega odpowiednio dobrany do usuwania metanu czynnik płóczący, np. benzyna. Gaz wolny od węglowodorów, szczególnie od metanu, można przerobić w jakikolwiek bądź sposób znany na wodór lub zużyć w inny sposób.

Przykład X. Otrzymany przy destylacji oleju mineralnego ciężki olej średni o ciężarze właściwym 0,910 wtryskuje się pod ciśnieniem 200 atm do zbiornika ogrzanego do 580° i obrabia w obiegu kołowym, przepływającym wodorem; zbiornik ogrzewa się z zewnątrz gorącymi gazami, służącymi jako nośniki ciepła. Część ciepła doprowadza się zapomocą elektrycznego ogrzewacza, umieszczonego w komorze reakcyjnej, odgrywającego jednocześnie rolę kontaktu, który składa się z ogrzanego do 700° zwoju z chromniku B (24,2% Fe, 60,1% Ni, 13,38% Cr, 0,02% C i nieznaczne ilości manganu i krzemu).

Pod względem tworzywa, z którego wykonana jest aparatura, obowiązują takie same środki ostrożności, jak w przykładzie IX.

Ciśnienie cząstkowe oleju nie powinno celowo przekraczać 5—10 atm. Produkt otrzymany po ochłodzeniu i osadzeniu zawiera około 60 — 70% benzenu, 10 — 15% naftalenu i nieznaczne ilości antracenu.

Skoro zwiększyć ciśnienie cząstkowe oleju, nie zmieniając pozostałych warunków

reakcji, dwu- lub -trzykrotnie, natenczas otrzyma się obok innych, przeważnie pierścieniowych węglowodorów, 30 — 40% benzenu i jego homologów, 40% naftalenu i około 5% antracenu.

Dobierając odpowiednie ciśnienie cząstkowe, szybkość przepływu i masę kontaktową można przeprowadzić materiał wyjściowy całkowicie w węglowodory aromatyczne i wydajność przesunąć jeszcze dalej w kierunku węglowodorów wielopierścieniowych, jak np. naftalenu i antracenu.

Przykład XI. Parafinę stałą odparowuje się w temperaturze niższej od temperatury jej rozkładu, przekształca w mgłę lub rozpyła i przepuszcza jednocześnie z wodorem przez ogrzaną do 600° rurę wysokoprężną. Ciśnienie wynosi około 200 atm. Stosunek wodoru do par parafiny należy dobrać w ten sposób, aby wodór był obecny w 25-krotnym nadmiarze. Jako kontakt służy dokładnie rozdrobiony tlenek chromu, otrzymany przez rozłożenie chromianu glinowego. Środki ostrożności względem tworzywa aparatu, przytoczone w przykładzie IX, należy również zastosować i w tym wypadku. Przez szybkie chłodzenie zapobiega się rozkładaniu w temperaturze przejściowej węglowodorów niearomatycznych, zawartych w produkcie.

Po ochłodzeniu i skropleniu otrzymuje się ciecz, zawierającą do 60% węglowodorów benzolowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania cennych węglowodorów, szczególnie węglowodorów aromatycznych, znamienny ogrzewaniem produktów ciekłych otrzymanych zapomocą rozszczepienia lub uwodornienia pod ciśnieniem różnych gatunków węgla, smół, olejów mineralnych, ich produktów destylacji, ekstrahowania i przekształcenia, jak

również pozostałości i ciał pochodnych z kontaktami odwodniającymi, niekiedy wraz z wodorem lub zawierającymi go gazami lub z gazami obojętnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako kontakty stosuje się tlenki metali 6 grupy układu perjodycznego, jako takie lub zmieszane ze sobą lub z innymi ciałami czynnymi, szczególnie z tlenkami 3 i 4 grupy układu perjodycznego, używając lub nie używając nośników, lub też stosuje się węgiel aktywowany, jako taki lub w temperaturze wyższej jednocześnie z innymi związkami szczególnie ze związkami metali 6 grupy układu perjodycznego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że masy kontaktowe traktuje się uprzednio w temperaturze podwyższonej wodorem lub zawierającymi go mieszaninami gazowymi.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tem, że cykliczne tłuszczowe węglowodory lub nafteny dowolnego pochodzenia ogrzewa się z powyżej wspomnianymi masami kontaktowymi.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że reakcję prowadzi się w ten sposób, że powstają węglowodory wrzące po-

niżej 200°, zawierające wogóle węglowodory aromatyczne, nienasycone, alifatyczne i hydroaromatyczne, przyczem w charakterze surowca można również stosować bezpośrednio rozmaite gatunki węgla, oleje mineralne, smoły, asfalty, żywice, bitumy, jak również produkty ich destylacji i przekształcenia, a wreszcie pozostałości i t. d.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 5, znamienna tem, że węglowodory niearomatyczne przeprowadza się prawie wyłącznie w węglowodory aromatyczne, traktując te pierwsze pod ciśnieniem, celowo wysokim, w temperaturze powyżej 500° wodorem lub zawierającymi go gazami, utrzymując wodór lub gazy w obiegu kołowym w obecności mas kontaktowych i usuwając utworzone węglowodory gazowe, jak np. metan.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że ciała, sprzyjające osadzeniu się węgla i tworzeniu się węglowodorów gazowych, usuwa się z komory reakcyjnej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft,
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.