

URZĄD PATENTOWY

C 10 g 1/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22406.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób uwodorniania stałych materiałów węglowych.

Zgłoszono 28 lipca 1934 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

Pierwszeństwo: 18 sierpnia 1933 r. (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy uwodorniania stałych materiałów węglowych, a w szczególności napawania wspomnianych materiałów przed uwodornianiem roztworem katalizatora lub środkami kwaśnymi.

Znane jest przy wytwarzaniu płynnych węglowodorów napawanie stałych materiałów węglowych takich, jak węgiel, torf, w stanie doskonale rozdrobnionym, roztworem katalizatora i traktowanie ich wodorem pod ciśnieniem w temperaturze podwyższonej. Stwierdzono, że zdolność osadzania katalizatorów zależy od rodzaju węgla oraz stopnia rozdrobnienia. Tak np. doskonale rozdrobniony węgiel brunatny pobiera bar-

dzo znaczne ilości katalizatorów, podczas gdy grubo zmielony węgiel brunatny lub kamienny oraz doskonale rozdrobniony węgiel kamienny są zdolne do pobrania znacznie mniejszych ilości katalizatora. Ponadto przy stosowaniu grubo zmielonego węgla katalizator znajduje się zasadniczo na powierzchni cząsteczek węgla, podczas gdy wewnątrz osadza się tylko nieznaczna ilość substancji katalitycznej. Ma to tę wadę, że wodór, przenikający przy uwodornianiu pod ciśnieniem przez węgiel, nie styka się z katalizatorem wewnątrz cząsteczek węgla, wskutek czego nie osiąga się takiej wydajności płynnych węglowodorów oraz ta-

kiego gatunku węglowodorów przy jednorazowym przejściu materiału węglowego przez naczynie reakcyjne, jakie można osiągnąć w myśl niniejszego wynalazku.

Powyższych wad unika się w myśl niniejszego wynalazku w ten sposób, iż materiały wyjściowy napawa się przed uwodornieniem roztworem katalitycznym lub kwaśnymi środkami w obecności środków zwilżających, zwłaszcza o charakterze kwasowym.

Jako materiały węglowe wchodzi w rachubę węgiel brunatny, torf lub drzewo, zwłaszcza jednakże węgiel kamienny. Jako odpowiednie środki katalityczne można wymienić wodne roztwory molibdenianu amonu, wolframian amonu albo sulfosole molibdenu, wolframu, wanadu, cyny, arsenu, antymonu, miedzi, renium i t. d., zwłaszcza sulfomolibdenian amonu lub sulfowolframian amonu, ponadto szczawian cyny, rozpuszczony w szczawianie amonu, lub związki metali grupy 6-ej, zwłaszcza z chlorowcami, jak np. siedmiochlorok molibdenu, kwaśne chlorki molibdenu, sześciochlorek wolframu, rozpuszczony w kwasie naftenowym, kwasie olejowym lub fenolach albo produktach upłynniania węgla, ponadto wodne roztwory azotanów, chlorków lub fosforanów innych metali.

Jako środki zwilżające, dodawane do roztworów katalizatorów, wchodzi w rachubę np. kwas olejowy, kwas rycynowy, mydła, klej, produkty sulfonowania pewnych węglowodorów, np. alkiłowanych nftalenów, jak izopropylo- lub izobutylo-nftalenu, lub olejów roślinnych albo mineralnych, parafin, wosków, ich produktów podstawienia i t. d., przyczem materiałów tych stosuje się 0,05 ÷ 5% w stosunku do użytego stałego materiału wyjściowego.

Jeśli materiały węglowe zawierają składniki zasadowe, korzystnie jest traktować je kwasem siarkowym, solnym, azotowym, mrówkowym, octowym i t. d. w celu zobojętnienia w całości lub częściowo wspo-

mnianych składników zasadowych. Stwierdzono, iż środków zwilżających można również dodawać z dużą korzyścią do kwasów. W przypadkach, w których ponadto wskazane jest stosowanie katalizatorów, napawa się materiały węglowe roztworami katalizatorów przed traktowaniem kwasem. Oba zabiegi można jednakże również skutecznie równocześnie w obecności środków zwilżających.

Wspomniane uwodornianie stałych materiałów węglowych, zdolnych do destylacji, skutecznia się w temperaturach między 350° a 550°C, najlepiej między 380° a 480°C. Ciśnienie stosuje się zwykle ponad 20 atm, najwłaściwiej powyżej 50 atm. Wchodzi w rachubę ciśnienia 100, 200, 300, 500, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru, utrzymywanego w przestrzeni reakcyjnej i częściach urządzenia, z nią połączonych, waha się znacznie w zależności od rodzaju traktowanego materiału oraz od pożądaných rezultatów. Nao-gół stosuje się 600, 1000, 2000, 3000 m³ lub więcej wodoru, licząc w warunkach normalnych co do ciśnienia i temperatury, na 1 tonnę traktowanego materiału węglowego.

Najkorzystniej jest postępować w taki sposób, iż stale wprowadza się do naczynia reakcyjnego świeży materiał węglowy i stale usuwa produkty wytworzone. Ewentualnie, można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których panują różne temperatury oraz ciśnienia i stosuje się różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty usuwa się z poszczególnych naczyń reakcyjnych. Produkty, niedostatecznie przemienione, zwraca się zpowrotem lub traktuje w dalszem naczyniu reakcyjnym.

Gazy, stosowane do reakcji, są utworzone z samego wodoru albo z mieszanin, zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru z azotem lub gazu wodnego albo wodoru, zmieszanego z dwutlenkiem węgla, połączeń wodoru z siarką, pary wodnej,

metanu lub innych węglowodorów. Poniższy przykład objaśnia wykonanie niniejszego wynalazku w praktyce.

Przykład. Doskonale zmielony węgiel kamienny, zawierający 12% popiołu, traktuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym, zawierającym 0,4% kwasu dwuizopropylo-naftalenosulfonowego oraz 0,03% molibdenianu amonu w stosunku do węgla i następnie suszy się. Tak potraktowany węgiel zarabia się następnie na pastę z olejem ciężkim, uzyskanym z tego samego węgla przez uwodornianie pod ciśnieniem, w stosunku 2 : 1 i umieszcza ciekłą warstwę na talerzach, umieszczonych w autoklawie na wysokim ciśnieniu. Przez autoklaw przepuszcza się wodór pod ciśnieniem 250 atm, autoklaw ogrzewa się przez 1 godzinę do 450°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. W ten sposób otrzymuje się 91% cennych, przeważnie płynnych węglowodorów, licząc na węgiel, zawarty w węglu wyjściowym. Płynne produkty zawierają 3,5% asfaltów. Jeśli zubożenie składników zasadowych węgla skutecznia się bez dodatku środka zwilżającego i dodaje katalizatora w ilości wyżej wymienionej do oleju, służącego do wytworzenia pasty, wówczas w tych samych warunkach osiąga się tylko 87% produktów przemiany, licząc w stosunku do węgla. Produkty płynne za-

wierają 5,5% asfaltów. Zamiast wspomnianego środka zwilżającego można użyć 0,2% kwasu olejowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób uwodorniania stałych materiałów węglowych, podatnych do destylacji, jak węgla, torfu, drzewa i t. d., pod ciśnieniem i w temperaturze podwyższonej, najlepiej w obecności katalizatorów, znamieny tem, że materiał wyjściowy, najlepiej w stanie rozdrobnionym, napawa się przed reakcją roztworem katalizatora lub kwasnymi środkami w obecności środków zwilżających, zwłaszcza o charakterze kwasowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się 0,05 — 5% środka zwilżającego w stosunku do użytego stałego materiału węglowego.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tem, że jako środków zwilżających używa się sulfonowanych alkiłowanych związków naftalenu.

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