

Warszawa, 17 lutego 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



~~C 226~~ 45/100
C 109 1/06

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19336.

Kl. 12 o, 1/05.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób rozkładowego uwodorniania materiałów zawierających węgiel.

Zgłoszono 1 października 1931 r.

Udzielono 20 listopada 1933 r.

Pierwszeństwo: 11 października 1930 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy rozkładowego uwodorniania materiałów zawierających węgiel, a mianowicie wszelkiego rodzaju węgla, łupków bitumicznych, olejów mineralnych, smoły i produktów destylacji, ekstrakcji albo przemiany tych materiałów.

Przy uwodornianiu rozkładowym wymienione materiały węglowe traktuje się wodorem albo gazami, zawierającymi wodór, w warunkach, prowadzących do wzbogacenia wszystkich produktów w chemicznie związany wodór, a mianowicie pod ciśnieniem co najmniej 20 atmosfer do 1000 atm albo powyżej w podwyższonej temperaturze od 300° do 600°C, w celu otrzymywania np. węglowodorów o niskim punkcie

wrzenia, jak gazoliny albo też w celu usunięcia siarki albo tlenu z materiału surowego, jak surowe oleje mineralne, surowy benzol, bez istotnego ich rozkładania, wreszcie w celu otrzymywania olejów smarnych z wymienionych materiałów wyjściowych.

Wiadomo, że rozmaite pierwiastki albo ich związki wywierają korzystne działanie katalityczne podczas rozkładowego uwodorniania. Zwłaszcza stwierdzono, że związki cyny, ołowiu lub bizmutu są odpowiednimi katalizatorami dla przemiany materiałów, zawierających węgiel, na cenne produkty, a w szczególności węglowodory o niskiej temperaturze wrzenia.

Obecnie wykryto, że bardzo czynnym katalizatorem dla rozkładowego uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, jest organiczny związek cyny, mogący się rozkładać w warunkach ciśnienia i temperatury reakcji.

Dlatego też, zgodnie z wynalazkiem, materiały zawierające węgiel, uwodornia się w obecności katalizatora cynowego, stosowanego w postaci organicznego związku cyny. Najlepiej uwodornianie rozkładowe prowadzić w fazie ciekłej i w tym celu stałe materiały wyjściowe rozdrabnia się i miesza z odpowiednim środkiem ciekłym, np. z olejem ciężkim. Materiały, zawierające węgiel, oraz wodór lub gaz, zawierający wodór, przepuszcza się razem przez strefę reakcyjną, przyczem materiał ciekły prowadzi się w górę przez pionowe naczynie reakcyjne, a jednocześnie w tym samym kierunku prowadzi się strumień wodoru lub gazu, zawierającego wodór. Odpowiednie ilości wodoru wynoszą 1000 do 2000 m³ (mierzone w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem) na każdą tonnę materiału, zawierającego węgiel. Gazowe produkty reakcji, zawierające nadmiar wodoru, można w celu uzyskania tego ostatniego poddawać stężaniu, a odzyskany lub stężony wodór można zpowrotem wprowadzać do reakcji.

Jako katalizator wyjściowy stosuje się korzystnie szczawian cyny, lecz także można stosować inne organiczne związki cyny, np. cyno-czterofenyl albo sole cynowe kwasów organicznych, jak mrówczan, octan, cytrynian, winian albo benzoetan cyny. Ilość potrzebnego katalizatora jest mała, wynosi zwykle poniżej 0,1% na wagę związku cynowego w stosunku do całkowitej ilości materiału, zawierającego węgiel, przyczem najniższa, jeszcze skuteczna granica stanowi 0,02%, natomiast górna granica praktyczna wynosi około 5%, chociaż wogóle maksimum działania katalitycznego osiąga się już przy użyciu ilości mniej-

szych od 1%. Katalizator wprowadza się zwykle zmieszany z materiałami wyjściowymi, zawierającymi węgiel.

Istotna cecha wynalazku, zwłaszcza przy pracy w fazie ciekłej, polega na stosowaniu bardzo małej ilości katalizatora, potrzebnej do osiągnięcia dobrego działania katalitycznego w przeciwstawieniu do stosunkowo dużych ilości innych katalizatorów, np. związków nieorganicznych rozmaitych pierwiastków katalitycznych z cyną włącznie, jakie należy dodawać, aby osiągnąć ten sam wynik. Im mniej zastosować katalizatora, tem mniejsza jest strata oleju, porywanego z materiałem stałym, pozostającym po reakcji i ściągany ostatecznie z naczynia reakcyjnego. Katalizatory według niniejszego wynalazku zapewniają więc znaczną oszczędność przy wykonaniu reakcji.

Opisane tutaj katalizatory są szczególnie korzystne w procesach rozkładowego uwodorniania, wykonywanych w wielu stadiach w fazie ciekłej. Jeśli ciekłe produkty reakcji z pierwszego stadjum prowadzi się bezpośrednio do drugiego naczynia reakcyjnego, w którym ma się odbywać dalsze rozkładowe uwodornianie, to dzięki miążkiemu rozdrobnieniu katalizator nie osadza się podczas przeprowadzania ciekłego materiału z jednego aparatu do drugiego.

Poniżej podane przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku, nie stanowią dlań żadnego ograniczenia. Użyte części są częściami wagowymi.

Przykład I. Pastę, złożoną z 50% węgla kamiennego z Bentley i 50% mieszaniny oleju ciężkiego z olejem średnim, do której dodano 0,02% szczawianu cyny, wpuszczano do naczynia reakcyjnego z szybkością 4,6 kg/godz, przyczem jednocześnie do naczynia wprowadzano wodór z szybkością 4,9 m³/godz. Wewnątrz naczynia utrzymywano temperaturę 430° i ciśnienie 250 atm. Czas trwania reakcji wy-

nosił 1,6 godziny. W tych warunkach otrzymano gazolinę z wydajnością 27,6% w stosunku do materiału stałego, zawierającego węgiel. Całkowita wydajność oleju wrzącego do 300° wynosiła 61,5% w stosunku do stałego materiału węglowego. W porównaniu z tem katalizator, złożony z 0,02% siarczku cynowego, rozrobionego w zawiesinie węgla w oleju, wytworzył w tych samych warunkach reakcji 19,5% gazoliny w stosunku do stałego materiału węglowego, wprowadzonego do reakcji, zaś całkowita wydajność olejów wrzających poniżej 300° wynosiła zaledwie 44,9%.

Przykład II. 100 części suchego węgla zmieszano z 40 częściami sadlerowskiej smoły z pieca koksowego i do mieszaniny wprowadzono 0,1 część octanu cynowego. Rozkładowe uwodornianie przeprowadzono w temperaturze 420°C w ciągu 2 godzin, przyczem ilość pochłoniętego wodoru wyniosła 539 l na 1 kg węgla. Otrzymane produkty składały się z 27,1 części oleju średniego, 8,7 części gazoliny oraz 71,4 części oleju ciężkiego.

W podobnych warunkach przy użyciu 1 części octanu cyny (ilość pochłoniętego wodoru wyniosła 674 l na 1 kg węgla) otrzymano 21,1 części oleju średniego, 12,5 części gazoliny i 63,9 części oleju ciężkiego. Przy użyciu 1 części mrówczanu cyny zamiast octanu cynowego ilość pochłoniętego wodoru wyniosła 602 litry na 1 kg węgla, a wydajność stanowiła 25,6 części oleju średniego, 10,3 części gazoliny i 68,8 części oleju ciężkiego. Przy użyciu 1 części szczawianu cynowego zamiast octanu cynowego ilość pochłoniętego wodoru wyniosła 661 litrów na 1 kg węgla, przyczem otrzymano 24,3 części oleju średniego, 9,25

części gazoliny i 71,55 części oleju ciężkiego.

Przykład III. Cynoczerofenyl wytworzono, dodając czterochlorek cyny do ochłodzonego eterowego roztworu bromku fenylomagnezowego (przygotowanego działaniem magnezu na suchy eterowy roztwór bromku fenylu). Uzyskany związek cyny stosuje się następnie jako katalizator w warunkach podobnych do opisanych w przykładzie I, z wyjątkiem temperatury, która wynosi 420°C. Ilość dodanego cynoczerofenylu wynosi 0,02% w stosunku do mieszaniny reakcyjnej. Całkowita wydajność oleju równa się 79% w stosunku do wyjściowego stałego materiału węglowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozkładowego uwodorniania materiałów zawierających węgiel w obecności katalizatora cynowego, znamienny tem, że jako katalizator stosuje się organiczne związki cyny, które rozkładają się w warunkach reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako związek organiczny cyny stosuje się sól kwasu organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że uwodornianie rozkładowe przeprowadza się w fazie ciekłej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że ilość użytego związku cyny w stosunku do użytego materiału zawierającego węgiel wynosi 1% lub mniej, a nawet mniej niż 0,1%.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.