

Warszawa, 17 lutego 1934 r.

C10g 13/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19318.

Kl. 12 o, 1/05.

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

Sposób prowadzenia katalitycznych reakcji.

Zgłoszono 31 grudnia 1931 r.

Udzielono 8 listopada 1933 r.

Pierwszeństwo: 30 stycznia 1931 r. (Niemcy).

Znane jest stosowanie siarczków metali, jako katalizatorów przy prowadzeniu katalitycznych reakcji, zwłaszcza przy wytwarzaniu cennych węglowodorów przez uwodornienie pod ciśnieniem węgla, mazi, olejów mineralnych i tym podobnych materiałów węglowych.

Obecnie stwierdzono, że powyższe katalizatory działają szczególnie dobrze, jeśli się je wytwarza przez rozkład siarkosoli i chroni je przed utlenianiem w trakcie wytwarzania i po nim, aby nie utraciły nic ze swej aktywności. Siarczki, otrzymane przez zwykłe strącenie, nie wykazują tego działania, ponieważ, prawdopodobnie, natychmiast po powstaniu wskutek dużej powierzchni pobierają tlen, chociaż często tyl-

ko w nieznacznych ilościach. Również siarczki, otrzymane według znanych sposobów działaniem siarkowodoru lub gazami zawierającymi siarkowodor w łagodnych warunkach na metale lub niesiarkowe związki metali, na przykład tlenki, nie wykazują również skutecznego działania katalizatorów według niniejszego wynalazku. Traktowanie metali lub związków metali środkami oddającymi siarkę w obecności wielkich ilości wodoru, a tem samem w łagodniejszych warunkach, nie prowadzi również do celu.

Siarczki metali można, na przykład, otrzymać przez rozkład siarkosoli wolnych od tlenu z całkowitem wyłączeniem środków utleniających, zwłaszcza tlenu lub pa-

ry wodnej. Zamiast wolnych od tlenu siarkosoli, można również stosować siarkosole zawierające tlen; w tym przypadku należy przeprowadzić rozkład przy równoczesnym lub następczym działaniu środków oddających siarkę, np. siarki, siarkowodoru lub związków siarki zawierających węgiel. Rozkład uskutecznia się przy podwyższonej temperaturze, najlepiej przy $200^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$. Pod siarkosolami należy rozumieć sole takich kwasów, których tlen całkowicie lub częściowo zastąpiony jest siarką.

Do wytwarzania katalizatorów wchodzi w rachubę siarkosole metali 5 i 6 grupy systemu periodycznego, jak wolfram, molibden, chrom, wanad i tak dalej, lub innych metali, jak miedź i ren.

Siarkosole otrzymuje się, na przykład, przez wprowadzenie siarkowodoru albo dodatek siarczku do wodnego roztworu soli, na przykład wolframianu amonu. Siarkosole, np. siarkowolframian amonu, przemienia się następnie przy wyższej temperaturze, np. 300°C , w odpowiedzi siarczek w strumieniu wodoru, azotu, amoniaku lub kwasu węglowego. Jeśli przy wytwarzaniu siarkowolframianu amonowego utworzy się również oksyśol, przy rozkładzie z wymienionymi gazami otrzymuje się również tlenosiarczek. Ostatni przeprowadza się działaniem następczym przy wyższej temperaturze, np. 400°C , zapomocą siarki, siarkowodoru, siarczku węgla, tlenosiarczku węgla i merkaptanów w nadzwyczaj skuteczny pod względem katalitycznym siarczek, względnie wielosiarczek. Powyższe postępowanie można przeprowadzić w jednym toku pracy, dodając do wyżej wymienionych gazów już przy rozkładzie siarkosoli parę siarki lub wspomniane związki siarki. Możliwie pozbawiony tlenosoli siarkowolframian amonu można otrzymać również w ten sposób, że roztwór wolframianu amonu wtryskuje się przy pomocy dyszy w stanie doskonale rozproszonym do naczynia, w którym znajduje się siarkowodór, ewentu-

alnie pod ciśnieniem, przyczem celem uzupełnienia zużytego siarkowodoru doprowadza się stale świeży siarkowodór do zbiornika. Tworzący się roztwór siarkowolframianu amonu odprowadza się z dna naczynia i wprowadza bez dostępu powietrza do panwi krystalizacyjnej, w której również znajduje się siarkowodór pod ciśnieniem. Siarkowolframian można wytworzyć również w ten sposób, że roztwór wolframianu amonu styka się, najlepiej w przeciwprądzie, z lotnymi związkami siarki, np. siarkowodorem, w wieży wypełnionej środkiem wypełniającym, np. pierścieniami Raschiga. Wytworzony roztwór siarkowolframianu amonu wprowadza się następnie, jak wyżej opisano, do panwi krystalizacyjnej.

Do wymienionych katalizatorów można również dodać katalizatory otrzymane z gotowych siarczków metali ciężkich dowolnego pochodzenia, wytrącone przez traktowanie ich bez dostępu środków utleniających siarką lub lotnymi związkami siarki, zawierającymi węgiel, lub siarkowodorem. Przytem wchodzi w rachubę jako produkty wyjściowe np. siarczki metali grup 2 — 8, z wyjątkiem żelaza, np. cynku, tytanu, chromu, molibdenu, wolframu, wanadu, manganu, kobaltu, niklu i tak dalej.

Katalizatory w myśl wynalazku można stosować również zmieszane ze sobą albo z innymi katalizatorami, które w danych warunkach nie oddają tlenu, zwłaszcza z siarczkami, otrzymanymi innym sposobem, np. z metalu lub tlenków metali i siarki lub związków siarki, np. siarkowodoru, w warunkach łagodnych przy wyższej temperaturze. Można również dodawać inne środki, ewentualnie przed traktowaniem siarką, jak np. trudno redukujące się tlenki metali, np. tlenek cynku, tlenek tytanu, glina i t. d. Można również stosować nośniki, jak aktywny węgiel, aktywny kwas krzemowy, aktywna glina, bentonit, ziemia z Florydy, pumeks, magnezyt, magnezja, tlenek chro-

mu i t. d. Można przytem katalityczny materiał umieścić na nośnikach przed lub po wytworzeniu. Siarczki można również zmieszać i ewentualnie mechanicznie sprasować z metalami w stanie doskonale zmielonym, np. z glinem, magnezem, krzemem, wolframem, molibdenem. Przytem okazał się korzystnym katalizator otrzymany z 80 części siarczku metalu, np. siarczku wolframu, i 20 części proszku metalicznego, np. proszku glinowego.

Katalizatory według wynalazku są szczególnie skuteczne przy wytwarzaniu cennych węglowodorów przez traktowanie węgla, mazi, olejów mineralnych, ich produktów destylacji i przemiany, wodorem lub gazami redukującymi, zawierającymi związany wodór, zwłaszcza płynącym strumieniem ciągłym pod ciśnieniem, najlepiej powyżej 50 at. Może przytem zachodzić rozszczepianie produktów wyjściowych z przyłączeniem wodoru albo przeprowadzenie alifatycznych węglowodorów w węglowodory aromatyczne albo tylko rafinacja produktów wyjściowych, np. surowego benzolu i oleju świetlnego. Otrzymane w ten sposób katalizatory można zastosować również do innych katalitycznych reakcyj; można np. przeprowadzić rozszczepianie węglowodorów, oczyszczanie gazów, wytworzenie węglowodorów z tlenku węgla i wodoru, wytworzenie siarkowodoru z pierwiastków, uwodornienie nienasyconych i aromatycznych węglowodorów, odwodornienie węglowodorów, wytwarzanie wodoru lub produktów polimeryzacji z gazów uchodzących przy uwodornianiu pod ciśnieniem lub z gazów krakingowych i t. d.

Katalizatory nadają się zwłaszcza do materiałów wyjściowych, zawierających siarkę i wolnych od tlenu. Przy materiałach wyjściowych, zawierających dużo tlenu (np. zawierających fenole), albo także przy innych, może być w pewnych warunkach korzystnie dodawać do gazu albo do traktowanych materiałów lotne lub w zwy-

kłej temperaturze płynne związki siarki, np. siarkowodór, siarczek węgla i tym podobne, najlepiej sposobem ciągłym.

Niniejszy sposób pozwala, np. przy uwodornianiu pod ciśnieniem węgla, mazi i olejów mineralnych, na obciążenie przestrzeni reakcyjnej większym ładunkiem uszlachetnianego materiału na jednostkę czasu, niż przy zastosowaniu katalizatorów zawierających siarkę, otrzymanych innym sposobem, niż opisano w niniejszym patencie, bez zmniejszenia przytem wydajności cennych produktów. Katalizator według wynalazku ma ponadto tę zaletę, że uwodornienie pod ciśnieniem można przeprowadzić przy niższej temperaturze niż przy zastosowaniu siarczków, otrzymanych zwykłym sposobem, np. około $50^{\circ} - 70^{\circ}$ i jeszcze niżej, przez co unika się w znacznej mierze tworzenia się gazowych węglowodorów. Otrzymane oleje średnie i wyżej wrzące produkty są bogate w wodór i można je przerabiać z korzyścią na oleje świetlne, oleje do silników Diesla albo oleje smarne; można je także poddać procesowi rozszczepiania lub zpowrotem skierować do pieca reakcyjnego. Dzięki wysokiej zawartości wodoru łatwo rozszczepiają się one na cenne, niżej wrzące produkty.

Okazało się korzystnem chronić katalizatory podczas wytwarzania i po niem przed pogorszeniem skuteczności wskutek utlenienia. Coprawda nie szkodzi to naogół katalizatorom, jeśli przez krótki czas wystawione bywają na działanie powietrza, np. przy umieszczaniu w naczyniu reakcyjnym albo przy proszkowaniu i prasowaniu. Jednak lepiej jest również przy tych czynnościach pracować bez dostępu powietrza, np. w atmosferze azotu. Korzystnem jest również wytworzyć katalizator wprost w naczyniu reakcyjnym.

Niewątpliwie szkodzi dłuższe przechowywanie na powietrzu i lepiej w tym przypadku zastosować atmosferę azotu. W podobnych warunkach wytworzony siarczek

żelaza wykazuje słabe działanie i nie nadaje się do niniejszego celu. Można go jednak stosować razem z innymi wysoce aktywnymi siarczkami metali ciężkich, wytworzoneymi według niniejszego wynalazku.

Przykład I. Do roztworu 1 kg wodzianu kwasu wolframowego w 12 litrach wody amonjakalnej o gęstości 0,950 wprowadza się siarkowodór aż do wysycenia. Przy dłuższym staniu wydzielają się dobrze wykształcone złocisto-żółte kryształy siarkowolframianu amonu. Przy wprowadzaniu siarkowodoru należy zważać na to, aby się ubocznie nie wydzielili tlenosiarkowolframian amonu, co łatwo może nastąpić, gdy temperatura roztworu jest zbyt niska. Najlepiej pracować w temperaturze około 30°C. Otrzymano siarkowolframian amonu, który przy ostrożnym postępowaniu wolny jest od tlenosiarkowolframianu, suszy się dobrze w próżni i rozkłada w suchym strumieniu wodoru lub dwutlenku węgla przy 300°C. Tak otrzymany dwusiarczek wolframu kształtuje się przez prasowanie, najlepiej pod wysokim ciśnieniem, na bryły i umieszcza w piecu, wytrzymałym na wysokie ciśnienie. Prowadząc przez powyższy katalizator przy 425°C razem z wodorem przy ciśnieniu 200 atm olej średni, otrzymany przez uwodornienie pod ciśnieniem mazi z węgla brunatnego, otrzymuje się produkt przezroczysty, składający się w 70% z części wrzących do 180°C. Powyższa benzyna zawiera 40 ÷ 45% składników przechodzących poniżej 100°C, jest wolna od nienasyconych węglowodorów i fenoli. Części wrzące powyżej 180°C nadają się bardzo dobrze jako olej do silników Diesla lub jako olej świetlny.

Zamiast samego dwusiarczku wolframu można z korzyścią stosować mieszaniny jego z innymi siarczkami, otrzymanymi możliwie bez dostępu powietrza, np. siarczkiem cynku, magnezu, glinu, wanadu, chromu, molibdenu, manganu, renu, kobaltu, niklu i innych.

Przykład II. Otrzymany według przykładu I dwusiarczek wolframu miesza się z 20% ziemi z Florydy i zarabia z wodą w temperaturze pokojowej na pastę, suszy i w kawałkach umieszcza w piecu wytrzymałym na wysokie ciśnienie, poczem ogrzewa powoli do 425°C, przepuszczając wodór przy 200 atm. Następnie prowadzi się olej średni (punkt wrzenia 200° ÷ 325°C), otrzymany przez destylację ropy naftowej, razem z wodorem przy 200 atm ponad powyższym katalizatorem. Skroplony produkt składa się do połowy z benzyny bezbarwnej, a do połowy z bogatego w wodór oleju średniego, który stanowi bardzo dobry olej świetlny. Celem zwiększenia odporności na stukanie można zmieszać otrzymaną benzynę np. z benzyną, otrzymaną przez krakowanie.

Przykład III. Tlenosiarkowolframian amonu przeprowadza się przez przepuszczanie siarkowodoru przy temperaturze około 400°C całkowicie w dwusiarczek wolframu. Produktowi otrzymanemu nadaje się kształt kawałków i umieszcza w przestrzeni wytrzymałej na wysokie ciśnienie. Przepuszczając nad produktem przy 430°C razem z wodorem przy 250 atm olej średni, otrzymany przez uwodornianie mazi otrzymanej przez destylację węgla kamiennego przy niskiej temperaturze, otrzymuje się produkt, składający się w 50% z części wrzących do 180°C. Pozostałość nadaje się jako olej do silników Diesla. W podobny sposób można przeprowadzić siarczek wolframu, otrzymany np. z metalu i siarki, zawierający jeszcze mniejsze ilości związanego tlenu, w dwusiarczek wolframu wysoce aktywny i stosować go w przytoczonej reakcji bez zmniejszenia wydajności.

Przykład IV. Wodzian kwasu wolframowego zarabia się z siarczkiem amonu albo wielosiarczkiem amonu na rzadką papkę, odparowuje i tak otrzymaną siarkosól traktuje w 350°C siarkowodorem. Otrzymany dwusiarczek wolframu umieszcza się

w kawałkach w piecu na wysokie ciśnienie i prowadzi w 430°C razem z wodorem o 200 atm amerykański olej gazowy. Otrzymuje się produkt przezroczysty jak woda, zawierający 65% składników wrzących do 180°C.

Przykład V. Siarczek renu otrzymany z odpowiedniej siarkosoli obciąża się celem zmniejszenia piroforyczności parami benzyny i następnie prasuje bez dostępu powietrza prasą hydrauliczną na kształtki żądanej wielkości. Prowadząc ponad powyższym katalizatorem przy 425°C w obecności wodoru i przy 200 atm ciśnienia olej gazowy, otrzymuje się produkt reakcji, zawierający do 50% składników, wrzących poniżej 180°C. Pozostałość stanowi olej średni, nadzwyczaj bogaty w wodór.

Przykład VI. Do roztworu 20% kwasu molibdenowego w 15% amonjaku wprowadza się siarkowodór aż do nasycenia. Powstaje przytem przy dobrej wydajności osad siarkomolibdenu amonu w postaci igieł czerwono-fioletowych, który oddziela się, przemycia alkoholem i eterem i suszy w próżni. Otrzymany siarkomolibdenu amonu rozkłada się na dwusiarczek molibdenu w suchym strumieniu wodoru przy 400°C.

Powyższy katalizator umieszcza się w postaci kawałków w piecu na wysokie ciśnienie i ogrzewa powoli do 450°C w strumieniu wodoru przy 200 atm. Następnie przy tej temperaturze prowadzi się ponad katalizatorem razem z wodorem olej średni, otrzymany przez uwodornienie niemieckiego oleju skalnego. Otrzymuje się przytem produkt przezroczysty jak woda, który zawiera do 60% składników wrzących do 180°C. Pozostałe 40% można ponownie prowadzić nad katalizatorem albo zastosować jako olej świetlny, względnie do silników Diesla.

Przykład VII. Ponad dwusiarczkiem wolframu, wytworzonym według przykładu I, prowadzi się razem z wodorem przy 50

atm i przy 425°C pary benzyny, otrzymanej przez destylację węgla brunatnego, którą można stosować jako środek napędny do silników dopiero po chemicznej rafinacji i to z bardzo poważnymi stratami. Otrzymuje się prawie ilościowo benzynę, wolną praktycznie od połączeń siarki i nienasyconych węglowodorów, którą można używać jako środek napędny do silników. Przewaga niniejszego katalizatora nad katalizatorami, dotychczas znanymi, polega przy niniejszem postępowaniu na tem, że można stosować stosunkowo duże ładunki przy miernie podwyższonych ciśnieniach, przy których benzyna uzyskuje wskutek uwodornienia obecnych naftenów lepsze własności pod względem stukania, niż przy zastosowaniu wyższych ciśnień. W analogiczny sposób można stosować zamiast benzyny z węgla brunatnego, benzyny z węgla kamiennego, surowy benzen, benzynę krakową z mazi i olejów skalnych lub olejów z łupków.

Przykład VIII. Olej średni, uzyskany przez destylację oleju skalnego, prowadzi się w stanie pary z nieznacznym ciśnieniem cząstkowym, mianowicie mniejszem od 10 atm, np. 6 atm, przy ciśnieniu ogólnem 200 atm, przy 425°C razem z wodorem ponad katalizatorem, otrzymanym według przykładu I. Otrzymany produkt reakcji wrze w 50% do 100°C, a w 40% do 160°C. Mniej więcej taką samą ilość wspomnianego oleju średniego prowadzi się z dużym ciśnieniem cząstkowym, mianowicie ponad 10 atm, np. 35 atm, z wodorem przy tem samem ciśnieniu przy temperaturze 515°C ponad katalizatorem, składającym się z kwasu molibdenowego i tlenku cynku. Otrzymuje się produkt, z którego 5 ÷ 10% wrze do 100°C, 45% do 150°C i pozostałość do 180°C. Produkty reakcyjne, otrzymane w obu procesach, miesza się ze sobą, przyczem otrzymuje się paliwo do silników, którego krzywa wrzenia jest podobna do krzywej benzyn znajdujących się w han-

dlu, i która posiada doskonałe własności jako środek napędny.

Przykład IX. Siarkochromian sodowy, otrzymany przez stopienie chromianu potasu z mieszaniną węglanu sodu i potasu oraz siarki, przemienia się przy pomocy rozcieńczonego kwasu solnego bez dostępu powietrza w wolny kwas. Ostatni przemienia się przy 300°C, przepuszczając suchy wodór, do którego dodano siarkowodór, w siarczki chromu.

Ponad tak wytworzonym katalizatorem prowadzi się pary *m*-krezolu z wodorem przy 250 atm i przy 420°C. Meta-krezol przechodzi prawie ilościowo w węglowodory, składające się w przeważnej części z metylocykloheksanu. Do wodoru i do produktu wyjściowego dodaje się tyle siarkowodoru, aby stężenie siarkowodoru w gazie uwodorniającym wynosiło około 0,8%.

Przykład X. Stężony roztwór wanadanu sodu dodaje się do dużego nadmiaru stężonego roztworu wodorosiarczku, otrzymanego przez wysycenie 33% roztworu amoniaku siarkowodorem. Po pewnym czasie tworzą się dobrze wykształcone kryształy siarkowanadanu amonu, które szybko sączy się przy pomocy pompki, przemywa alkoholem i eterem i suszy w próżni. Tak otrzymaną siarkosól rozkłada się w suchym strumieniu wodoru z dodatkiem suchego siarkowodoru przy 350°C na siarczki wanadu.

Ponad powyższym katalizatorem przepuszcza się przy 375°C i przy ciśnieniu 100 atm wodór razem z parami nieczyszczzonego benzenu surowego, otrzymywanego przy destylacji węgla kamiennego. Gazy i pary, uchodzące z pieca reakcyjnego, wydzielają się przy ochłodzeniu produktu, który przedstawia benzen silnikowy bez zarzutu. Produkt wolny jest od związków, które z kwasem siarkowym dają zabarwienie, wolny od substancyj, które przy parowaniu powodują żywienie, i praktycznie wolny od

siarki. Jeśli się pracuje z siarczkiem wanadu, otrzymanym zwykłym sposobem, np. przez wytrącenie, wówczas efekt rafinacji jest gorszy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób prowadzenia katalitycznych reakcyj, zwłaszcza celem wytwarzania cennych węglowodorów przez uwodornianie lub krakowanie materiałów, zawierających węgiel, w obecności siarczków metali ciężkich, z wyjątkiem siarczku żelaza, zwłaszcza siarczków metali ciężkich grupy 5 i 6 układu perjodycznego, ewentualnie razem z innymi katalizatorami, które w warunkach pracy nie oddają tlenu, znamienny tem, że jako katalizator stosuje się siarczki metalu wytworzony przez rozkład siarkosoli przez przepuszczanie przy reakcji gazów obojętnych w temperaturze podwyższonej, np. 300°C, przyczem podczas wytwarzania i po niem należy dbać, aby produkt nie stykał się z substancjami, działającymi utleniająco.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozkład siarkosoli zawierających tlen uskutecznia się przy równoczesnym lub następnym traktowaniu siarką, lotnemi związkami siarki, zawierającymi węgiel, lub siarkowodorem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do masy katalitycznej dodaje się siarczki metaliczne, wytworzone przez traktowanie siarczków metalicznych dowolnego pochodzenia siarką, lotnemi związkami siarki, zawierającymi węgiel, albo siarkowodorem z wyłączeniem środków działających utleniająco.

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