



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.08.77 (P. 210981)

Pierwszeństwo: 06.08.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 16.03.1981

Int. Cl.²

C10G 1/06

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. L. 108 279 (Liswy)

Twórcy wynalazku: Donald Charles Cronauer, William Louis Kehl

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company, Pitts-
burgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób uwodorniania materiału węglowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodorniania materiału węglowego przy użyciu katalizatora zawierającego metal uwodorniający naniesiony na spinel magnezowo-glinowy.

Zastosowanie glinianu magnezu ($MgAl_2O_4$) jako nośnika metali o właściwościach katalitycznych, a także stosowanie takiego katalizatora do uwodorniania węgla omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Am. nr 3 728 252. Ponieważ uwodornieniu węgla towarzyszy zwykle uboczne wydzielanie się pierwiastkowego węgla, który ma tendencję do pokrywania powierzchni katalizatora powodując jego dezaktywację, pożądane jest w takich procesach zmniejszenie odkładania się węgla na katalizatorze uwodorniania, tak aby zachować jego aktywność uwodorniającą przez znaczny okres czasu.

Stwierdzono, że przy uwodornianiu stałego materiału węglowego, takiego jak węgiel kamienny, w obecności katalizatora uwodorniania naniesionego na spinel magnezowo-glinowy, ilość węgla odkładającą się na nośniku można znacznie zmniejszyć jeśli uwodornianie prowadzi się w obecności nowego katalizatora.

Sposób według wynalazku uwodorniania materiału węglowego przez poddanie go reakcji z wodorem w warunkach uwodorniania w obecności katalizatora polega na tym, że uwodornianie prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu

2

o wzorze $Mg_xAl_2O_{3+x}$, w którym x oznacza liczbę zawartą w zakresie 0,10—0,40, korzystnie 0,20—0,30, z naniesionym nań co najmniej jednym metalem o właściwościach uwodorniających.

5 Proces obejmuje mieszanie drobno zmielonego materiału węglowego z rozpuszczalnikami celem wytworzenia zawiesiny. Zawiesinę tę wprowadza się następnie wraz z wodorem do naczynia reakcyjnego zawierającego omówiony wyżej katalizator uwodorniania. Po uwodornianiu pozostałe ciała stałe oddziela się od strumienia produktów. Ze strumienia produktów odpędza się rozpuszczalnik, którego ilość wystarcza po zawróceniu i zmieszaniu z dalszymi ilościami materiału węglowego do wy-

15 tworzenia zawiesiny. Resztę strumienia produktów, której nie zawraca się do procesu, można poddać destylacji celem uzyskania produktów końcowych o różnych zakresach temperatur wrzenia. Niektóre z tych produktów można wykorzystać jako paliwa bez dalszej przeróbki. Pozostałe natomiast można dalej przerabiać konwencjonalnymi sposobami stosowanymi przy przerobie ropy naftowej, takimi jak: krakowanie, hydrokrakowanie, hydroobrobka itp.

25 W sposobie według wynalazku zawiesinę stałego materiału węglowego i rozpuszczalnika można poddać wstępnej obróbce wodorem bez katalizatora pod ciśnieniem mniejszym niż ciśnienie stosowane w czasie katalitycznego uwodorniania. 30 Wstępna obróbka uwodorniająca może być pro-

wadzona również pod ciśnieniem zasadniczo takim samym lub większym od ciśnienia stosowanego w późniejszym uwodornianiu katalitycznym. Można tu stosować ciśnienie w zakresie około 7—350 kG/cm² nadciśnienia, korzystnie około 70—281 kG/cm² nadciśnienia.

W czasie wstępnej obróbki wodorem utrzymuje się temperaturę zasadniczo taką samą jak temperatura uwodorniania katalitycznego, to jest około 260°—480°C, korzystnie około 370°—454°C. Szybkość z jaką doprowadza się wodór w czasie wstępnej obróbki zawiesiny jest zwykle mniejsza niż szybkość stosowana w czasie uwodorniania katalitycznego, lecz jest ona co najmniej wystarczająca do utrzymywania pożądanego ciśnienia. Natomiast ilość wprowadzanego wodoru może być zasadniczo taka sama lub większa niż ilość stosowana w uwodornianiu katalitycznym.

Korzystną szybkość dodawania wodoru wynosi około 178—890 Nm³/m³ poddawanej obróbce zawiesiny materiału węglowego. Szybkość z jaką zawieszynę wprowadza się do strefy obróbki wstępnej może być taka sama jak stosowana w czasie uwodorniania katalitycznego. Szybkość przestrzena w naczyniu do obróbki wstępnej może wynosić około 0,1—10,0 objętości zawiesiny na godzinę na jednostkową objętość naczynia do obróbki wstępnej. Zawieszyna poddana takiej wstępnej obróbce stosowana jest następnie jako surowiec wprowadzany do naczynia reakcyjnego.

Stały materiał węglowy, poddawany uwodornianiu może mieć następujący skład w przeliczeniu na substancję suchą:

	zakres	% wagowe zakres najczęściej spotykany
Węgiel	45—95	60—92
Wodór	2,5—7,0	4,0—6,0
Tlen	2,0—45	3,0—25
Azot	0,75—2,5	0,75—2,5
Siarka	0,3—10	0,5—6,0

Węgiel i wodór zawarty w materiale węglowym występują zwykle w postaci związków benzeny, wielopierścieniowych związków aromatycznych, związków heterocyklicznych itp. Przyjmuje się, że tlen i azot występują przede wszystkim w połączeniach chemicznych ze związkami aromatycznymi. Część siarki występuje, jak się przypuszcza, w połączeniu chemicznym ze związkami aromatycznymi, a część w połączeniach chemicznych z pierwiastkami nieorganicznymi występującymi w materiale, takimi jak na przykład żelazo i wapń.

Oprócz wymienionych tu składników stały materiał węglowy poddawany przeróbce może również zawierać związki stałe, przede wszystkim nieorganiczne, które nie dają się przetworzyć w produkty ciekłe i które nazywane są popiołem. Są one przede wszystkim złożone ze związków krzemu, glinu, żelaza i wapnia, z mniejszymi ilościami związków magnezu, tytanu, sodu i potasu. Zawartość popiołu w materiale węglowym poddawany przeróbce sposobem według wynalazku stanowi poniżej 50% wagowych w przeliczeniu na suchy materiał węglowy, lecz zwykle zawiera się

w granicach około 0,1—30% wagowych, najczęściej około 0,5—20% wagowych.

Przykładami stałego materiału węglowego podawanego przeróbce sposobem według wynalazku na cenne produkty są węgle antracytowe, bitumiczne i półbitumiczne, materiały lignitowe i inne typy produktów węglowych według amerykańskiej normy ASTM D-388. Jeżeli w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się surowy węgiel, wówczas najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku gdy węgiel ten posiada zawartość pierwiastkowego węgla w stanie suchym nie przekraczającą 86%, zaś zawartość substancji lotnych co najmniej 14% wagowych, w przeliczeniu na suchy materiał, wolny od popiołu. Przed obróbką sposobem według wynalazku korzystnie jest węgiel rozdrobnić w odpowiednich urządzeniach rozdrabniających, takich jak młyn młotkowy, do wielkości ziarn dających 50% przesiew przez sito 40 mesh (według norm USA).

Zmielony węgiel rozpuszcza się następnie lub zawieszają w odpowiednim rozpuszczalniku. Przed wprowadzeniem do procesu stały materiał węglowy można ewentualnie poddać odpowiedniej obróbce znanym sposobem dla usunięcia z niego materiałów, które nie dają się przeprowadzić w stan płynny w warunkach reakcji.

Jako rozpuszczalnik w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się dowolny ciekły związek lub mieszaninę takich związków, posiadających własność przenoszenia wodoru. Tym niemniej najkorzystniejsze są ciekłe węglowodory aromatyczne. Przez własności przenoszenia wodoru rozumie się, że związek, który w warunkach reakcji absorbuje lub w inny sposób wiąże wodór następnie go uwalnia.

Rozpuszczalnikiem wykazującym szczególną przydatność jako początkowy rozpuszczalnik w procesie jest olej antracenyowy, zdefiniowany w Chamber Technical Dictionary, MacMillan, Wielka Brytania 1943, str. 40, w sposób następujący: „frakcja smoły węglowej wrząca w temperaturze około 518°C złożona z antracenu, fenantrenu, chryzenu, karbazolu i innych olejów węglowodorowych”. Z powodzeniem można zastosować również inne rozpuszczalniki, które stosuje się zwykle w procesie Potta-Broche'a. Przykładami takich rozpuszczalników są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, takie jak naftalen i chryzen, oraz produkty ich uwodorniania, takie jak tetralina (czterowodoronaftalen), dekalina itp., bądź też jeden lub większa liczba tych związków zmieszana ze związkami typu fenoli, takich jak fenol lub krezol.

Wybór rozpuszczalnika przy uruchamianiu procesu sposobem według wynalazku nie ma istotnego znaczenia, ponieważ frakcja ciekła otrzymywana w czasie przebiegu procesu służy jako szczególnie dobry rozpuszczalnik dla stałego materiału węglowego. Frakcja ciekła będąca użytecznym rozpuszczalnikiem dla stałego materiału węglowego, zwłaszcza węgla kamiennego powstająca w czasie procesu, wytwarzana jest w ilościach więcej niż dostatecznych do zastąpienia dowolnego rozpuszczalnika, który ulega przetworzeniu w inne produkty lub też jest tracony w czasie procesu. Tak

więc część ciekłych produktów wytwarzanych w procesie według wynalazku korzystnie zwraca się na początek procesu. Można stwierdzić, że w czasie przebiegu procesu rozpuszczalnik zastosowany na początku procesu zostaje stopniowo rozcieńczony przez rozpuszczalnik zwracany, tak że wreszcie w zwracanym rozpuszczalniku nie można stwierdzić jego obecności.

Jeśli proces prowadzony jest w sposób półciągły, wówczas rozpuszczalnikiem stosowanym na początku każdego nowego cyklu procesu może być produkt otrzymywany w poprzednim cyklu. Na przykład ciecz wytwarzane z węgla kamiennego sposobem według wynalazku są związkami aromatycznymi i zwykle posiadają zakres temperatur wrzenia około 148–760°C, gęstość około 0,9–1,1 i stosunek molowy węgla do wodoru w zakresie około 1,3 : 1–0,66 : 1.

Na przykład olej rozpuszczalnikowy otrzymywany z półbitumicznego węgla, na przykład węgla z zagłębia Wyoming-Montana, stanowi olej średni o typowym zakresie temperatur wrzenia około 190–360°C. Tak więc stosowany tu rozpuszczalnik można zdefiniować jako produkt otrzymany z uprzednio przeprowadzonej konwersji stałego materiału węglowego sposobem według wynalazku. Chociaż stosuje się określenie rozpuszczalnik, ale należy rozumieć, że termin ten obejmuje zarówno ciecz, w których rozpuszcza się ciekłe produkty otrzymane w podany sposób, jak również ciecz, w których dysperguje się stały materiał wyjściowy.

Stosunek ilościowy rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego może wahać się w szerokich granicach, o ile ilość rozpuszczalnika jest dostateczna, aby zapewnić efektywne rozpuszczenie zasadniczo całego stałego materiału węglowego w naczyniu reakcyjnym. O ile stosunek wagowy rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego może zawierać się w granicach około 0,6–4 : 1, to jednak korzystnie jest prowadzić proces przy stosunku około 1 : 1–3 : 1.

Najlepsze wyniki otrzymuje się przy stosunku wagowym rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego około 2 : 1. Można również stosować wyższe stosunki rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego, lecz daje to jedynie niewielkie korzyści przy rozpuszczaniu lub zawieszaniu stałego materiału węglowego poddawanego przerobowi w procesie według wynalazku. Nadmierna ilość rozpuszczalnika nie jest pożądana, gdyż zwiększa wydatki energii lub pracy niezbędnej na późniejsze wydzielenie rozpuszczalnika z układu.

Nowy katalizator stosowany w sposobie według wynalazku można wytwarzać znanymi metodami, które zapewniają obecność poszczególnych składników nośnika w zdefiniowanych powyżej ilościach. Sposób konwencjonalny polega na rozpuszczaniu w wodzie soli magnezu i soli glinu w stosunku molowym metalicznego magnezu do metalicznego glinu w zakresie około 0,10 : 2–0,40 : 2, korzystnie około 0,2 : 2–0,3 : 2.

Przykładami soli magnezu, które można używać są chlorek magnezu, azotan magnezu, siarczan magnezu itp. Przykładami soli glinu znajdującymi

zastosowanie są chlorek glinu, azotan glinu, siarczan glinu itp. Następnie wytwarza się wolny od metali alkalicznych wodny roztwór zasady, przy użyciu na przykład wodorotlenku amonowego lub węglanu amonowego, i posiadający pH około 9–14, korzystnie około 11–12. Te dwa roztwory, wprowadza się oddzielnie w sposób ciągły do naczynia zawierającego wodę, stale mieszając. Oba strumienie wprowadza się do wody tak, aby utrzymywać pH wytwarzanej mieszaniny w zakresie około 8,5–10, korzystnie około 9–9,5. Dodawanie tych roztworów do wody prowadzi się aż do całkowitego wyczerpania roztworu soli magnezu i glinu.

Następnie mieszaninę energicznie miesza się przez dalsze 15–30 minut, celem zapewnienia pełnego przebiegu pożądanego reakcji. Otrzymany produkt odfiltruje się, a placek filtracyjny przemycy wodą, celem usunięcia z niego soli amonowych. Placek filtracyjny suszy się w strumieniu powietrza w temperaturze około 110°C–130°C w celu usunięcia wody, a następnie poddaje się kalcynacji w powietrzu w temperaturze około 500°C–550°C przez okres około 12–20 godzin. Otrzymany w ten sposób materiał stanowi spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu.

Naniesienie metalu uwodarniającego na spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, otrzymany w opisany wyżej sposób można przeprowadzić w dowolny znany sposób. Na przykład, jeśli pożądanym jest naniesienie niklu, tytanu i molibdenu na nośnik spinelowy o deficycie magnezu, wówczas składniki te można kolejno nanosić na nośnik w następujący sposób: najpierw nośnik impregnuje się roztworem soli molibdenu, na przykład $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, suszy w temperaturze 121°C, a następnie kalcynuje w powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin, tak otrzymany produkt impregnuje się solą niklu, na przykład $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suszy w temperaturze 121°C, a następnie kalcynuje w powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin, na koniec otrzymany produkt impregnuje się solą tytanu, na przykład TiCl_4 w rozcieńczonym roztworze amoniaku, suszy w temperaturze 121°C, a następnie kalcynuje w powietrzu w ciągu 10 godzin.

Jeśli na przykład jako metal uwodarniający osadza się nikiel, kobalt i molibden, wówczas spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu można impregnować solą molibdenu, na przykład w sposób opisany wyżej, suszyć w temperaturze 121°C, impregnować roztworem zawierającym azotan niklu lub azotan kobaltu, suszyć w temperaturze 121°C, a następnie kalcynować w temperaturze 538°C, w ciągu 10 godzin. Materiały otrzymane w każdym z tych przypadków będą stanowiły nowe katalizatory.

W katalizatorze można stosować dowolny znany składnik uwodarniający, lecz w korzystnym przypadku katalizator zawiera co najmniej jeden składnik uwodarniający, wybrany z grupy obejmującej metale, siarczki metali i/lub tlenki metali spośród (a) kombinacji około 2–25% korzystnie około 4–16% wagowo molibdenu i co najmniej dwu metali z grupy żelaza, gdzie metale grupy żelaza występują w takich ilościach, aby stosunek atomowy

każdego z tych metali do molibdenu wynosił poniżej około 0,4, lub (b) kombinacji około 5—40% korzystnie około 10—25% wagowych niklu i wolframu, gdzie stosunek atomowy wolframu do niklu wynosi około 1 : 0,1—5, korzystnie około 1 : 0,2—1 : 4, przy czym składnik uwodorniający jest naniesiony na porowate podłoże. Korzystnymi metalami uwodorniającymi są nikiel, kobalt, tytan, molibden i wolfram. Katalizatory typu (a) mogą zawierać molibden w ilości zwykle stosowanej, to jest około 2—25% molibdenu w przeliczeniu na całą ilość katalizatora, łącznie z porowatym nośnikiem. Można również stosować ilości molibdenu mniejsze od 2%, lecz zmniejsza to aktywność katalizatora. Ilości większe od 25% można również stosować, lecz nie zwiększa to aktywności katalizatora, a powoduje zbędne, dodatkowe koszty.

Korzystnie stosuje się katalizator zawierający około 4—16% wagowych molibdenu, najkorzystniej około 8%, około 2—10% wagowych niklu, najkorzystniej około 3% i około 1—5% wagowych kobaltu, najkorzystniej 1,5%, lub też około 2—10% wagowych tytanu, najkorzystniej około 5%.

Wprawdzie trójskładnikowy katalizator typu (a) jest korzystniejszy, to jednak można również stosować katalizatory typu (b) złożone z dwóch składników metalicznych. W przypadku stosowania katalizatora dwuskładnikowego korzystnie stosuje się katalizator zawierający około 15—25% na przykład 10% wolframu i około 2—10% na przykład około 6% niklu naniesionych na nośnik.

W przypadku katalizatora dwuskładnikowego stosunek wagowy wolframu do niklu zawiera się korzystnie w granicach około 2 : 1—4 : 1. Ilości metali grupy żelaza w katalizatorach (a) i (b) mogą być różne, o ile zachowane są wspomniane wyżej proporcje. Jednak w przypadku katalizatora (a) korzystniej jest stosować jeden metal grupy żelaza w stosunku atomowym do molibdenu około 0,1—0,2 i stosować inny metal lub metale grupy żelaza w stosunku atomowym do molibdenu mniejszym od 0,1 a zwłaszcza około 0,05—0,1. W katalizatorze mogą występować wszystkie metale grupy żelaza, lecz korzystnie jest stosować jedynie dwa.

Ilość składnika uwodorniającego w przeliczeniu na czysty metal może wynosić odpowiednio około 0,5—60% wagowych całego katalizatora, włączając w to nośnik, lecz zwykle zawiera się ona w granicach około 2—30% wagowych katalizatora włączając nośnik. Wspomniane wyżej aktywne składniki uwodorniające mogą również występować w postaci mieszanin, z drugiej strony można również wykorzystać połączenia chemiczne tlenków i siarczków metali grupy żelaza z tlenkami i/lub siarczkaami molibdenu.

Opisany tutaj nośnik posiada objętość porów około 0,26—0,8 cm³/g, korzystnie około 0,45—0,8 cm³/g, przy przeciętnej średnicy porów około 80—130 Å, korzystnie około 80—115 Å i powierzchni właściwej około 70—350 m²/g, korzystnie około 250—300 m²/g.

Jak już wspomniano wcześniej, stwierdzono, że jeśli stały materiał węglowy, taki jak węgiel kamienny, poddaje się uwodornianiu w obecności ka-

talizatora uwodorniania naniesionego na nowy spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, wówczas mniej węgla odkłada się na jednostkę powierzchni katalizatora, niż jeśli jako nośnik metalu katalizującego stosuje się normalny spinel magnezowo-glinowy (MgAl₂O₄).

Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach.

Przykład I. W 6 litrach wody destylowanej rozpuszczano 310 g Mg(NO₃)₂·6H₂O i osobno w 20 litrach wody destylowanej rozpuszczano 9000 g Al(NO₃)₃·9H₂O. Do mieszalnika zawierającego 10 litrów wody destylowanej dodano taką ilość NH₄OH, aby uzyskać pH 10,0.

Roztwór soli magnezu i rozwór soli glinu starannie wymieszano i tak otrzymaną mieszaninę dodawano powoli do roztworu wodorotlenku amonowego, jednocześnie energicznie mieszając i dodając dodatkowe ilości NH₄OH w postaci oddzielnego strumienia, z szybkością tak dobraną, aby utrzymywać wartość pH na poziomie 10,0. Po zakończeniu dodawania mieszanie kontynuowano przez 45 minut, a następnie mieszaninę przesączono. Placek filtracyjny przemyto na filtrze 63 litrami wody i wysuszono w temperaturze 121°C. Suchy placek filtracyjny rozdrobniono do ziarn 14—30 mesh i kalcynowano w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin. Próbkę 68,55 g tak wytworzonego placka filtracyjnego zaimpregnowano za pomocą 13,1 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·24H₂O, wysuszono w temperaturze 121°C i kalcynowano w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin. Nikiel wprowadzono na drodze impregnacji za pomocą 13,44 g Ni(NO₃)₂·6H₂O, wysuszenia w temperaturze 121°C, a następnie kalcynacji w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin.

Tytan dodano przez impregnację za pomocą 41,3 g TiCl₄ w rozcieńczonym roztworze NH₄OH i produkt wysuszono w temperaturze 121°C, a następnie kalcynowano w temperaturze 538°C. Końcowym produktem był spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, mający wzór Mg_{0,1}Al₂O_{3,1}, na który naniesiono nikiel w ilości 3% wagowych, tytan w ilości 5% wagowych i molibden w ilości 8% wagowych.

Przykład II. Powtórzono postępowanie według przykładu I, z tym, że użyto roztworu 1500 g Al(NO₃)₃·9H₂O w 3,5 litrach wody destylowanej i 512 g Mg(NO₃)₂·6H₂O w 4 litrach wody destylowanej. Otrzymano jako katalizator glinian magnezowy MgAl₂O₄, zawierający 3% wagowych niklu, 5% wagowych tytanu i 8% wagowych molibdenu.

Przykład III. W czasie energicznego mieszania połączono roztwory zawierające 1500 g Al(NO₃)₃·9H₂O w 5 litrach wody destylowanej i 128 g Mg(NO₃)₂·6H₂O w 1 litrze wody destylowanej. Następnie w 3 litrach wody destylowanej rozpuszczono 600 g węglanu amonu i, po ogrzaniu do temperatury 75°C celem uzyskania klarownego roztworu i późniejszym ochłodzeniu, doprowadzono pH roztworu do wartości 10 przez dodanie NH₄OH.

Do mieszalnika wprowadzono 3,5 litra wody i pH doprowadzono do wartości 9,0 dodając odpowiednią ilość NH₄OH.

Roztwór soli glinowej i magnezowej oraz roztwór węglanu amonu dodawano do mieszalnika przy energicznym mieszaniu utrzymując $\text{pH} = 9,0$. Po przesączeniu placek filtracyjny poddano obróbce takiej jak w przykładzie I, a następnie wprowadzono nikiel, tytan i molibden. Końcowym produktem był spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu wyrażony wzorem $\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{3,25}$, z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład IV. Postępowano tak jak w przykładzie III, stosując roztwór zawierający 1500 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w 3,5 litrach wody destylowanej i roztwór zawierający 256 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 3 litrach wody. Jako końcowy produkt otrzymano spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{3,5}$ z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład V. Postępowano według przykładu I, z tym, że otrzymanego produktu nie poddawano kalcynowaniu po impregnacji solą molibdenu, a jedynie suszono w temperaturze 121°C . Jednakże następnie podobnie jak w przykładzie I, prowadzono impregnację za pomocą soli niklu i tytanu.

Otrzymany produkt końcowy stanowił spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, mający wzór $\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{3,1}$ z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład VI. Postępowano jak w przykładzie I, ale modyfikowano impregnację solą metali. 145,8 g próbkę wstępnie impregnowano za pomocą roztworu zawierającego 24,67 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a następnie impregnowany nośnik suszono w temperaturze 121°C . Następnie prowadzono impregnację za pomocą roztworu zawierającego 5,39 g azotanu niklu oraz 8,38 g azotanu kobaltu w proporcji jeden atom niklu na dwa atomy kobaltu, suszono w temperaturze 121°C i kalcynowano w powietrzu, w temperaturze 538°C przez 10 godzin.

Otrzymany produkt końcowy stanowił spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu o wzo-

rze $\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{3,1}$ z naniesionymi 0,5% wagowymi niklu, 1% wagowym kobaltu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład VII. Do rurki termopary w dwulitrowym autoklawie o ruchu wahadłowym przy-mocowano osiem pakietów z katalizatorem. Obudowę pakietów wykonano z siatki o oczkach 40 mesh, ze stali kwasoodpornej i tak uformowano, że w każdym pakiecie było 4 g katalizatora. W każdym z sześciu takich pakietów umieszczono 4 g jednego z katalizatorów wytworzonych w opisanym powyżej sposób.

W siódmym pakiecie umieszczono handlowy katalizator Al_2O_3 z naniesionymi 0,49% wagowego niklu, 0,1% wagowego kobaltu i 8,1% wagowego molibdenu. W ósmym pakiecie umieszczono handlowy katalizator Al_2O_3 z naniesionymi 3,6% wagowego niklu, 5,2% wagowego tytanu i 8,0% wagowego molibdenu.

W jednej serii doświadczeń w autoklawie umieszczono zawieszinę zawierającą 225 g węgla z zagłębia Big Horn rozdrobnionego do ziarn 40 mesh i wymieszanego z 450 g oleju antracenowego. Po zamknięciu autoklawu i sprawdzeniu jego szczelności za pomocą wodoru, przepłukiwano go wodorem o ciśnieniu 14 kg/cm^2 .

Następnie autoklaw ogrzano do temperatury 427°C przez okres cztery i pół godziny, po czym wprowadzano odpowiednią ilość wodoru do uzyskania całkowitego ciśnienia 246 kg/cm^2 nadciśnienia. Autoklaw utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 20 minut, a następnie ochłodzono do temperatury 55°C w ciągu jednej godziny.

Zawartość reaktora wyładowano i wyjęto katalizator, który przemyto nadmiarem octanu etylu, wysuszono w temperaturze 93°C w ciągu dwóch godzin w atmosferze azotu i przesiano celem usunięcia przywierających doń cząstek węgla. Określano zawartość węgla i wodoru w zakokszowanych katalizatorach metodą spalania, mierząc ilość dwutlenku węgla i wody. W czasie przebiegu procesu uwodorniania zasadniczo cały załadowany węgiel został upłynniony.

W drugiej serii doświadczeń powtórzono w za-

Tablica

Katalizator	Objętość porów cm^3/g	Prze-ciętna średnica porów $\text{\AA}$	Po-wierzchnia m^2/g	Węgiel, % wagowe katalizatora				
				seria pierwsza	seria druga	seria trzecia	średnia ilość węgla, g	stosunek węgla do powierzchni
NiCoMo na Al_2O_3	0,55	113,8	194,5	15,98	18,29	35,07	23,11	0,119
NiCoMo na $\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{3,1}$	0,52	107,2	194,3	18,35	21,45	32,24	24,01	0,124
NiTiMo na Al_2O_3	0,43	96,0	179,2	16,72	19,24	30,12	22,03	0,123
* NiTiMo na $\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{3,1}$	0,43	106,6	163,0	17,68	17,61	28,93	21,40	0,131
** NiTiMo na $\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_{3,1}$	0,47	91,8	203,6	18,80	18,64	30,33	22,59	0,111
NiTiMo na $\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_2\text{O}_{3,25}$	0,59	86,8	272,1	21,03	20,20	26,57	22,60	0,083
NiTiMo na $\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_{3,5}$	0,37	97,2	152,7	16,13	14,85	25,87	18,95	0,121
NiTiMo na MgAl_2O_4	0,28	96,4	116,7	8,85	12,40	19,95	13,73	0,118

* — katalizator z przykładu V

** — katalizator z przykładu I

sadzie pierwszą serię, z tym, że temperaturę autoklawu utrzymywano na poziomie 427°C przez okres 120 minut i po każdych 30 minutach dodawano odpowiednią ilość wodoru, aby ponownie zwiększyć ciśnienie do 246 kG/cm² nadciśnienia.

Trzecia seria doświadczeń była identyczna z pierwszą, lecz ciśnienie w czasie reakcji utrzymywane było na poziomie 141 kG/cm² nadciśnienia.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy.

Dane z tablicy przedstawiono również graficznie na fig. 1 i 2, gdzie wykreślono powierzchnię właściwą oraz stosunek zawartości węgla do powierzchni właściwej w funkcji zawartości magnezu w katalizatorach posiadających jako nośniki Al₂O₃, MgAl₂O₄ oraz spinele magnezowo-glinowe o deficycie magnezu. Należy zauważyć, że największe odkładanie się węgla zachodzi, gdy nośnik zbliża się do składu albo Al₂O₃, albo MgAl₂O₄, lecz spada do minimum, gdy jako nośnik stosuje się spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodorniania materiału węglowego przez poddanie tego materiału reakcji z wodorem, w warunkach uwodorniania, w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że uwodornianie prowadzi

się w obecności katalizatora stanowiącego spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, o wzorze Mg_xAl₂O_{3+x}, w którym x oznacza liczbę zawartą w granicach 0,1—0,4, z naniesionym nań co najmniej jednym metalem o właściwościach uwodorniających.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający spinel o wzorze Mg_xAl₂O_{3+x}, w którym x oznacza liczbę zawartą w granicach 0,2—0,3.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający metal uwodorniający z grupy obejmującej nikiel, kobalt, tytan, molibden i wolfram.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który jako metal uwodorniający zawiera nikiel, kobalt, molibden.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który jako metal uwodorniający zawiera nikiel, tytan i molibden.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał węglowy konwersji poddaje się węgiel kamienny.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces uwodornienia prowadzi się w temperaturze 260—480°C pod ciśnieniem 7—350 at.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że proces uwodornienia prowadzi się w temperaturze 370—455°C, pod ciśnieniem 70—280 at.

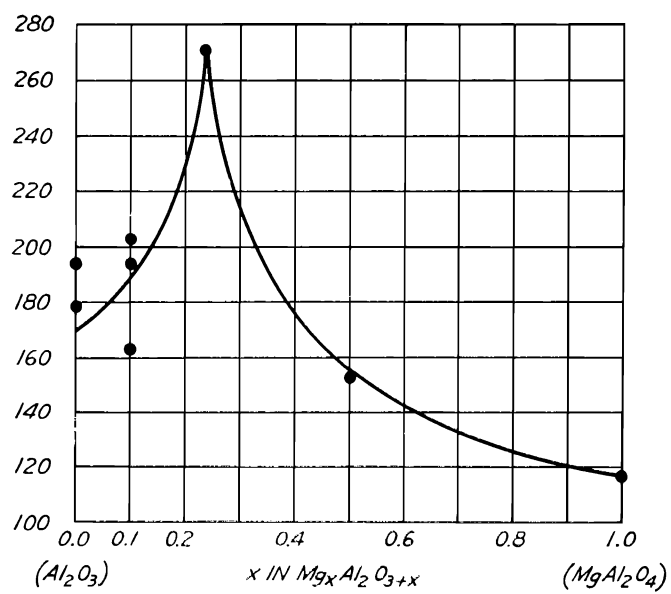


Fig. 1

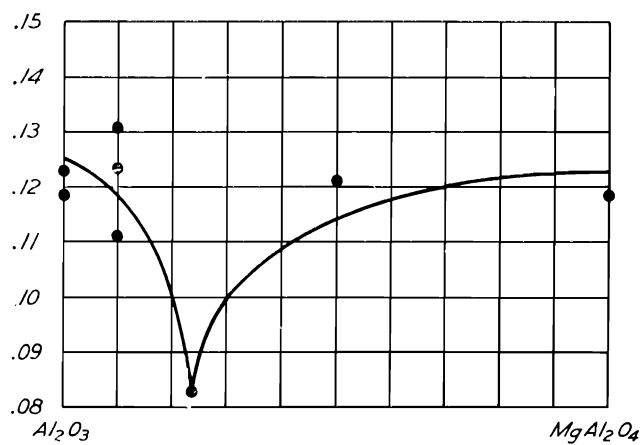


Fig. 2