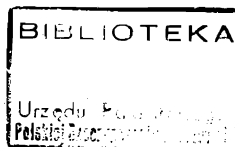


Warszawa, 2 kwietnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 1/06 2



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26131.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób wytwarzania węglowodorów przez uwodornianie katalityczne.

Zgłoszono 22 maja 1935 r.

Udzielono 29 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 czerwca 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy wytwarzania węglowodorów przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów węglowych, zdolnych do destylacji, i polega na zastosowaniu katalizatorów, które składają się z wielosiarczków metali grupy 5 i 6 układu okresowego.

Proponowano już stosowanie jako katalizatorów wielosiarczków metali grupy 5 i 6, wytwarzanych przez rozkład przy ogrzewaniu siarkosoli tych metali, np. tiomolibdenianu amonu, albo przez traktowanie tych metali lub ich związków, np. tlenków lub siarczków, środkami siarkującymi w warunkach, zapewniających intensywną reakcję, np. przez zastosowanie siarkowodoru w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem.

Obecnie stwierdzono, iż wytwarzanie węglowodorów oraz ich pochodnych, np. fenoli, przez traktowanie gazami uwodorniającymi materiałów węglowych, zdolnych do destylacji, np. węgla wszelkich gatunków, jak węgla bitumicznych, węgla brunatnego, smoły, olejów mineralnych oraz produktów, otrzymywanych z nich przez destylację lub wyługowywanie, jak również produktów przemiany tych materiałów, np. otrzymywanych przez ograniczone utlenianie lub za pomocą procesu krakowania, oraz produktów pośrednich, otrzymywanych przez traktowanie materiału węglowego za pomocą gazów uwodorniających, takich jak np. oleje ciężkie lub oleje średnie, otrzymane przez uwodornienie, przy którym stosowano inne katalizatory, niż stosowane we-

dług wynalazku niniejszego, można ułatwić stosując, jako katalizatory, wielosiarczki metali, należących do grupy 5 i 6 układu okresowego, wytwarzane przez wytrącenie z wodnego roztworu albo zawiesiny wodnej, zawierającej związek metalu należącego do wymienionych grup.

Katalizatory te posiadają znacznie większą aktywność i zachowują swą aktywność przez czas znacznie dłuższy, niż katalizatory stosowane dotychczas.

Ponadto w wielu przypadkach można obniżyć temperaturę reakcji, dzięki czemu zmniejsza się ilość niepożądanych produktów gazowych.

Wielosiarczki, wytworzone sposobem według wynalazku niniejszego, określa się jako wielosiarczki „wytrącone”. Przez następne traktowanie takich wielosiarczków gazami nie utleniającymi w podwyższonych temperaturach jeszcze się zwiększa ich zdolność do użycia. W pewnych przypadkach korzystnie jest traktować wytrącone wielosiarczki w podwyższonych temperaturach środkami siarkującymi, np. siarkowodorem, zwłaszcza pod ciśnieniem.

Najlepiej jest wytwarzać wielosiarczki przez wytrącanie za pomocą kwasu, np. kwasu siarkowego, z roztworów związków amonowych, zwłaszcza soli amonowych tiokwasów, np. tiomolibdenianu. Przy wytwarzaniu roztworów związków wspomnianych metali, np. związków amonowych molibdenu, należy stosować temperatury dostatecznie wysokie, lecz unikać temperatury, w której wydziela się amoniak lub siarkowódór w znaczniejszej ilości.

Korzystnie jest stosować niskie temperatury przy przemianie związków amonowych na tiosole, np. molibdenianu amonu na tiomolibdenian amonu, przez dodawanie wodnego roztworu siarczku amonu, zawierającego siarkowódór. Nie należy stosować jednak tak niskiej temperatury, która powoduje krystalizację np. tiomolibdenianu amonu. Również korzystne jest stosowanie

siarkowodoru pod ciśnieniem większym od atmosferycznego. Wskazane jest dobierać stężenie różnych odczynników tak, aby przynajmniej większa część utworzonego tiomolibdenianu amonu pozostała w roztworze w okresie wytrącania. Można również stosować bardziej rozcieńczone roztwory. Przy dodawaniu kwasu należy zastosować środki chłodzące w celu usunięcia ciepła wydzielanego i niedopuszczenia roztworu do wrzenia. Stosowany kwas może posiadać moc dowolną. Kwas siarkowy można zastąpić częściowo lub całkowicie kwasem solnym, azotowym, octowym lub fosforowym. Roztwór, od którego oddziela się wytrącony wielosiareczek, np. trójsiarczek molibdenu, można poddać odpowiedniemu działaniu w celu odzyskania amoniaku lub siarkowodoru. Odzyskane odczynniki kieruje się z powrotem, z dodatkiem świeżych odczynników albo bez nich, do roztworu z okresu, w którym stykają się one np. z dodatkowym tlenkiem molibdenu i z nierozpuszczonym nadmiarem tlenku molibdenu z poprzedniego okresu albo tylko z nierozpuszczonym nadmiarem tlenku molibdenu z poprzedniego okresu.

Wielosiarczki wytrącone, np. wielosiarczki molibdenu, można stosować bezpośrednio jako katalizator uwodorniający. Jego aktywność katalityczną można polepszyć przez ogrzewanie osadu do wysokiej temperatury, np. 350° — 375°C, w której następuje zamiana na niższy siarczek o postaci krystalicznej. Osad ogrzewa się przynajmniej do tej temperatury, a jeszcze lepiej o 50 — 100°C powyżej tej temperatury, w której zachodzi reakcja, do której stosuje się katalizator. Temperatura ta wynosi 500° — 600°C lub jeszcze więcej. Ogrzewanie uskutecznia się w atmosferze nie utleniającej, np. w atmosferze wodoru, azotu lub par węglowodorów albo w atmosferze siarkującej, np. siarkowodoru. Otrzymany katalizator kształtuje się następnie w kuleczki, brykiety, kostki, laseczki i t. d., przy

czym katalizator zachowuje nadany kształt nawet przy dużych szybkościach i w wysokich temperaturach.

Sposób według wynalazku niniejszego stosuje się do metali grupy 5 i 6 układu okresowego, a zatem do wanadu, chromu, molibdenu, wolframu i uranu. Końcowy produkt utrzymuje się najlepiej po ogrzewaniu, np. przy przechowywaniu, stale w atmosferze nie utleniającej. Katalizator można stosować jako zawiesinę w materiale, poddawany działaniu gazów uwodorniających, np. w oleju, a także w postaci proszku lub w rozdrobnieniu koloidalnym.

Katalizator według wynalazku niniejszego stosuje się do reakcji uwodorniających i odwodorniających. Katalizatory powyższe nadają się do wyrobu olejów rafinowanych, olejów smarowych wysokich gatunków oraz do wytwarzania węglowodórów nisko wrzących, np. oleju świetlnego, paliwa silnikowego z wszelkich rodzajów materiałów, zawierających węgiel i podatnych do destylacji, np. różnych gatunków węgla, smoły, olejów mineralnych, produktów ich destylacji lub wylugowania i przemiany tychże oraz pozostałości z tych materiałów, otrzymywanych przy procesie krakowania, utlenianiu, uwodornianiu rozkładowym i procesach podobnych.

Katalizatory według wynalazku niniejszego można stosować przy przeprowadzaniu reakcji w fazie stałej, ciekłej lub gazowej.

Wspomniane reakcje z wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, przeprowadza się zwykle w temperaturach 250° — 700°C , a z reguły 360° — 550°C . Stosowane ciśnienia wynoszą zwykle powyżej 20 atm, najlepiej powyżej 50 atm. W pewnych przypadkach, np. przy rafinacji benzolu, stosuje się ciśnienie mniejsze, np. 40 atm, a przy odtlenianiu fenoli wystarczy ciśnienie atmosferyczne. Na ogół jednak wchodzi w rachubę ciśnienia 100, 200, 300, 500 atm, a w

pewnych przypadkach nawet 1 000 atm.

Ilości wodoru, użyte do reakcji, wahają się w zależności od rodzaju traktowanego materiału wyjściowego. Na ogół stosuje się 200, 1000, 2000, 4000 m³ wodoru w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia na 1 tonę przerabianego materiału węglowego. Gazy, użyte do reakcji, mogą zawierać sam wodór, albo mogą składać się z mieszanin, zawierających wodór (np. mieszanin wodoru z azotem, gazu wodnego), albo z wodoru, zmieszanego z dwutlenkiem węgla, siarkowodorem, parą wodną, metanem lub innymi węglowodorami. Wodór można również wytwarzać w komorze reakcyjnej przez działanie wody na materiały, wydzielające z niej wodór. Korzystnie jest postępować w taki sposób, iż świeży materiał węglowy wprowadza się stale do kotła reakcyjnego i stale usuwa wytworzone produkty. Można również zastosować kilka kotłów reakcyjnych, w których utrzymuje się różne warunki temperatury oraz ciśnienia i w których, ewentualnie, stosuje się różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcji usuwa się z poszczególnych kotłów reakcyjnych. Materiały, niedostatecznie przereagowane, kieruje się z powrotem do procesu albo traktuje się je w innym naczyniu reakcyjnym.

Wytrącone wielosiarczki metali grup 5 i 6 można również stosować w mieszaninie ze zwykłymi wielosiarczkami jednego lub kilku innych metali wymienionych grup, ich tlenkami, siarczkami, otrzymanymi w inny sposób, oraz innymi związkami tych metali. Wytrącone wielosiarczki można również stosować w mieszaninie z odpowiednimi środkami przyspieszającymi, np. tlenkami metali grupy 2, 3 i 4 układu okresowego, a zwłaszcza z tlenkami i innymi związkami magnezu, cynku, glinu, krzemu, ceru i toru. Wytrącone wielosiarczki oraz mieszaniny wyżej opisane można również stosować razem z odpowiednimi nośnikami, najle-

piej porowatymi. Jako nośniki można stosować dowolne środki absorpcyjne lub porowate, jak węgiel aktywowany lub inne doskonale rozdrobnione węgle, żel krzemionkowy, żel glinowy lub inne żele, pumeks, ziemię okrzemkową, alundi - sztuczny szmergiel (patent amerykański nr 1 122 811/1914), ziemię bielącą, glinę porowatą, krzemionkę, albo magnezyt lub koks.

Przykład I. 144 g trójtlenku molibdenu dodaje się powoli i rozpuszcza w 1500 cm³ wodnego roztworu siarczku amonu, zawierającego około 12% siarkowodoru i około 8% amoniaku, przy czym temperaturę podczas rozpuszczania utrzymuje się poniżej 60°C. Do wytworzonego tiomolibdenianu amonu dodaje się następnie 1600 cm³ wodnego roztworu, zawierającego około 25% kwasu siarkowego, wytrącając trójsiarczek molibdenu. Osad przemywa się dobrze wodą, dekantuje w celu usunięcia zanieczyszczeń, rozpuszczalnych w wodzie, np. siarczanów, następnie odsacza i suszy parą bez dostępu powietrza. Osad ogrzewa się następnie w strumieniu wodoru do 427°C, przy czym trójsiarczek zamienia się na niższy siarczek. Barwa wytrąconego trójsiarczku zmienia się przy tym od brązowej do czarnej, a struktura — od miękkiego bezpostaciowego proszku do ziarnistego produktu o postaci krystalicznej. Otrzymany produkt jest wysoce aktywnym katalizatorem i stosować go można w ciągu dłuższego czasu bez osłabienia jego aktywności.

Przykład II. 144 g trójtlenku molibdenu rozpuszcza się powoli w 600 cm³ wodnego roztworu siarczku amonu, zawierającego około 12% siarkowodoru i około 8% amoniaku, przy czym temperaturę utrzymuje się poniżej 60°C. Otrzymany roztwór ochładza się do 20°C i nasycza siarkowodorem, a wytworzony tiomolibdenian amonu traktuje się następnie kwasem w celu wytrącenia trójsiarczku molibdenu, któ-

ry przemywa się i ogrzewa jak w przykładzie I. Otrzymany katalizator posiada właściwości, podobne do katalizatora otrzymanego według przykładu I.

Przykład III. Wielosiarczek molibdenu, wytworzony według przykładu I, stosuje się do uwodorniania oleju smarowego, pochodzącego z ropy naftowej. Następuje ograniczone uwodornienie rozkładowe z wytworzeniem małych ilości węglowodorów nisko wrzących. Olej smarowy z oleju skalnego o lepkości wynoszącej 141 sekund w 99°C (Saybolt) oraz wskaźniku lepkości = 62 miesza się z równą ilością oleju napędowego i przepuszcza przez strefę reakcyjną, wyłożoną bryłami katalizatora, utrzymując temperaturę 371° — 388°C i ciśnienie około 180 atm. Otrzymany produkt frakcjonuje się i otrzymuje się, jako pozostałość destylacyjną, olej smarowy o lepkości wynoszącej 110 sekund w 99°C i o wskaźniku lepkości = 95.

Najlepszy znany dotychczas katalizator molibdenowy wymagał temperatury o 18°C wyższej i umożliwiał przewać o 60% mniej, niż przy użyciu katalizatora według wynalazku niniejszego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów przez uwodornianie katalityczne gazami uwodorniającymi materiałów, zawierających węgiel, węgla wszelkich gatunków, np. węgla bitumicznego, brunatnego, smoły, olejów mineralnych oraz produktów ich destylacji lub wyługowania i przemiany tychże i t. d., przy użyciu wielosiarczków jako katalizatorów, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się wielosiarczek metalu z grupy 5 i 6 układu okresowego, otrzymany przez wytrącenie z wodnego roztworu lub wodnej zawiesiny, zawierającej związek metalu należącego do wymienionych grup.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się wie-

losiarczek metalu z grup 5 i 6 układu okresowego, otrzymany przez wytrącenie tego wielosiarczku z roztworu wodnego, zawierającego związek metalu należącego do wymienionych grup, i ogrzewanie osadu w atmosferze nieutleniającej w temperaturach 325° — 600°C, aż do przemiany wielosiarczku w niższy siarczek o strukturze krystalicznej.

3. Sposób wytwarzania katalizatorów, nadających się do uwodorniania związków organicznych, zwłaszcza materiałów węglowych, według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że z wodnego roztworu lub zawiesiny

związku metalu, należącego do grup 5 i 6 układu okresowego, wytrąca się wielosiarczek i ewentualnie ogrzewa powstały osad w atmosferze nie utleniającej w temperaturach 325 — 600°C w celu przemiany wielosiarczku w niższy siarczek o postaci krystalicznej.

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