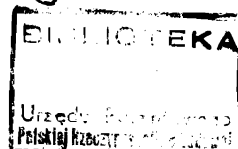


Warszawa, 28 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24183.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

**Sposób katalitycznego uwodorniania pod ciśnieniem materiałów,
zawierających węgiel, lub krakowania.**

Zgłoszono 31 grudnia 1931 r.

Udzielono 25 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1931 r. (Niemcy).

Znane jest stosowanie siarczków metali jako katalizatorów przy uwodornianiu materiałów węglowych pod ciśnieniem, np. węgla, mazi, olejów mineralnych i t. d. Proponowano już wytwarzanie powyższych siarczków metali przez traktowanie metali lub ich związków, zwłaszcza tlenków, lotnymi związkami siarki w obecności znacznych ilości wodoru, w podwyższonej temperaturze i, ewentualnie, pod ciśnieniem.

Obecnie stwierdzono, że wyżej wzmiankowane reakcje można przeprowadzać bardzo korzystnie w obecności siarczków metali ciężkich, z wyjątkiem siarczku żelaza, zwłaszcza siarczków metali ciężkich grupy

5 i 6 układu perjodycznego, ewentualnie razem z innymi katalizatorami, nie wydzielającymi tlenu w warunkach reakcji, uzyskanych przez traktowanie metali lub ich związków siarką, lub lotnymi związkami siarki, zawierającymi węgiel, albo siarkowodorem, ewentualnie z małą ilością wodoru lub innych gazów, nie biorących udziału, względnie biorących tylko nieznaczny udział w reakcji, w podwyższonej temperaturze, najlepiej powyżej 300°C, i pod zwiększonym ciśnieniem.

Przy wytwarzaniu powyższych katalizatorów wchodzi w rachubę metale 2 — 8 grupy, z wyjątkiem żelaza, np. cynk, kadm,

tytan, nikiel, lub ich związki, np. tlenki, wodorotlenki, węglany, azotki, azotany, fosforki, chlorki.

Powyższe metale lub ich związki najlepiej jest traktować w ten sposób, że siarkę w postaci pary, siarkowodor lub siarczek węgla, spręża się w zwykłej lub podwyższonej temperaturze osobno lub mieszane ze sobą, albo z dodatkiem wodoru, wynoszącym nie więcej niż 10%, lub gazów obojętnych, np. azotu, tlenku węgla, dwutlenku węgla, i w temperaturze 300° — 500°C przepuszcza się je nad traktowanym materiałem lub przezeń. Materiał wyjściowy stosuje się w stanie możliwie drobno zmielonym. Traktowany materiał może również posiadać postać płyt, sztab, siatek, kostek, pierścieni i t. d., przyczem materiałowi można nadać porowatość, co okazało się najkorzystniejszym do celów katalitycznych.

Ciśnienie, stosowane przy wytwarzaniu katalizatorów, zależy w zupełności od temperatury i od użytych związków siarki. Przy użyciu siarkowodoru stosuje się ciśnienie 3 — 15 atm lub wyższe.

Siarkę, nie użytą, można usunąć przez przepuszczenie wodoru lub innych gazów. Po usunięciu niezbytej siarki można jeszcze raz traktować katalizatory lotnymi związkami siarki, zwłaszcza siarkowodorem.

Czas reakcji zależy od zdolności pobierania siarki przez metal lub jego związki. Można również materiał traktowany utrzymywać w ruchu zapomocą np. mieszadeł, ślimacznicy, łopat lub rusztów wstrząsowych. Można również traktować katalizator pod normalnem ciśnieniem, w stopniowo wzrastającej temperaturze, lotnym związkiem siarki, a następnie traktować go w dalszym ciągu, pod zwiększonym lub stopniowo wzrastającym ciśnieniem, w normalnej, podwyższonej lub wzrastającej temperaturze. Okazało się również, że korzystnie jest traktować metale lub ich związki po-

czątkowo wodorem w podwyższonej temperaturze, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem. Można również metale lub ich związki umieścić w piecu reakcyjnym, w którym wytworzone katalizatory znajdują później zastosowanie. Umieszcza się je dowolnie lub w pewnej prawidłowości, ewentualnie na stałe, jako talerze, pierścienie, siatki, płyty, walce lub jako materiały grubo- lub drobnoziarniste, zawarte między siatkami metalowymi. Nie jest rzeczą konieczną, aby materiał wyjściowy posiadał już przed działaniem siarki kształt, dogodny do przeprowadzania reakcji katalitycznej. Powyższy kształt można później nadać wytworzonemu siarczki metalu.

Katalizatory, według wynalazku niniejszego, można stosować również w mieszaninie z innymi katalizatorami, nie oddającymi tlenu w warunkach reakcji, zwłaszcza z siarczkami, uzyskanymi innym sposobem, np. wytworzonymi z metalu i siarki lub ze związków siarkowych, względnie z tlenków metali, działaniem siarkowodoru w podwyższonej temperaturze. Można również dodawać jeszcze innych środków, ewentualnie przed traktowaniem siarką, np. trudnoredukujących się tlenków metali (tlenku cynku, tlenku tytanu, gliniki i t. d.). Można również stosować nośniki, np. węgiel aktywny, aktywny kwas krzemowy, aktywną glinę, bentonit, ziemię z Florydy, pumeks, magnezyt, magnezję, tlenek chromu i t. d. Materiał katalityczny można umieścić na nośnikach również przed jego wytworzeniem. Siarczki można również mieszać z metalami drobno zmielonymi, np. z glinem, magnezem, krzemem, wolframem, molibdenem i ewentualnie sprasować działaniem mechanicznem. Dobrym okazał się katalizator, składający się z 80 części siarczku metalu, np. siarczku woframu, i około 20 części sproszkowanego metalu, np. pyłku glinowego.

Powyższe katalizatory są nadzwyczaj skuteczne przy wytwarzaniu cennych wę-

glówodorów, np. przez rozszczepianie materiałów wyjściowych z przyłączeniem wodoru lub przeprowadzanie węglowodorów alifatycznych w węglowodory aromatyczne albo przy rafinacji produktów wyjściowych, np. benzolu surowego i oleju świetlnego. Z pomocą tych katalizatorów można również przeprowadzać inne reakcje katalityczne, np. krakowanie węglowodorów, oczyszczanie gazów, wytwarzanie węglowodorów z tlenku węgla i wodoru, wytwarzanie siarkowodoru z pierwiastków, uwodornianie nienasyconych i aromatycznych węglowodorów, odwodornianie węglowodorów, wytwarzanie wodoru oraz wytwarzanie produktów polimeryzacji z gazów, wydzielających się przy uwodornianiu pod ciśnieniem albo krakowaniu.

Powyższe katalizatory nadają się zwłaszcza przy uwodornianiu produktów wyjściowych, zawierających siarkę, lecz ubogich w tlen. Przy materiałach, zawierających dużo tlenu (np. fenolach), korzystnie jest w pewnych warunkach dodawać do gazu albo do materiałów traktowanych związków siarki, lotnych lub ciekłych z zwykłej temperaturze, np. siarkowodoru, dwusiarczku węgla i t. d.

Sposób niniejszy daje przy uwodornianiu węgla, smoły i olejów mineralnych lepszą wydajność uszlachetnianego materiału, niż sposób według patentu Nr 19 318. Katalizator powyższy ma ponadto tę zaletę, iż uwodornianie można przeprowadzać w temperaturze niższej, np. od 50° do 70°C, niż przy użyciu siarczków znanego pochodzenia, dzięki czemu unika się w znacznym stopniu tworzenia się węglowodorów gazowych. Uzyskane oleje średnie i produkty wyżej wrzące są bogate w wodór i można je przerabiać na oleje świetlne, oleje do silników Diesla lub oleje smarowe. Można je również poddać krakowaniu albo skierować ponownie do naczynia reakcyjnego, przy czem można je, dzięki wysokiej zawartości

wodoru, rozszczepiać na cenne, miskowrzające produkty.

Przykład I. Przez frakcjonowaną destylację z parą wodną w próżni amerykańskiego oleju surowego, zawierającego 2% żywicy i 4% asfaltu, otrzymuje się frakcję, wrzącą powyżej 325°C, wolną od asfaltu, o ciężarze właściwym 0.922. Powyższą frakcję prowadzi się w temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 200 atm, razem z wodorem, nad siarczką kobaltu, umieszczoną w naczyniu reakcyjnym. Uzyskuje się olej smarowy o korzystnej krzywej lepkości i o małej pozostałości kokсования.

Użyty siarczek kobaltu uzyskano przez działanie siarkowodoru na wodny roztwór soli kobaltu. Osad odsączono i traktowano siarkowodorem w temperaturze 350°C.

Podobne wyniki uzyskuje się przy stosowaniu siarczku wanadu, siarczku molibdeny, siarczku chromu, siarczku niklu, które traktuje się przez kilka godzin w temperaturze 350° — 400°C, bez dostępu powietrza, siarkowodorem lub związkiem siarki, zawierającym węgiel, i natychmiast stosuje do powyższej reakcji.

Przykład II. Kwas wolframowy, uwodniony, przeprowadza się w parawolframian amonu przez rozpuszczenie w 4%-owym amonjaku i krystalizację. Następnie suszy się go i stopniowo ogrzewa z suchym siarkowodorem pod ciśnieniem 5 atm, bez dostępu powietrza, do 340°C, pozostawia się go w tej temperaturze około 12 godzin i następnie ogrzewa do 410°C. Reakcja w powyższej temperaturze przebiega w ciągu 24 — 36 godzin. Po ochłodzeniu i rozprężeniu rozdrabnia się wytworzony dwusiarczek wolframu i prasuje na kawałki pod ciśnieniem hydraulicznym 200 atm. Uzyskany w ten sposób katalizator umieszcza się w piecu, wytrzymałym na wysokie ciśnienie, i ogrzewa w strumieniu wodoru pod ciśnieniem 200 atm, w temperaturze 430°C. Następnie, w niezmienionych warunkach, przepuszcza się nad nim wodór razem z parami oleju

średniego, wrzącego między 200° a 325°C , a uzyskanego przez uwodornianie pod ciśnieniem mazi, otrzymanej przez wytłewanie węgla brunatnego. Po ochłodzeniu par uzyskuje się klarowny produkt, zawierający 75% składników, wrzących poniżej 180°C , które można stosować jako paliwo do silników. Pozostałe 25% powyższego produktu można przerabiać na olej świetlny, stosować jako olej do silników Diesla albo skierować ponownie do pieca i przemieniać w benzynę.

Według opisanego sposobu można przerabiać 1 — 1,5 kg produktu wyjściowego na litr katalizatora na godzinę; przy użyciu oleju gazowego można obciążenie podnieść do 2 — 3 kg na 1 litr katalizatora na godzinę, natomiast przy stosowaniu oleju średniego ze smoły węgla kamiennego pracuje się z obciążeniem 0,5 — 1 kg na litr katalizatora na godzinę. Jeśli użyty materiał wyjściowy zawiera małe ilości składników, wrzących powyżej 325°C , zwłaszcza ubogie w wodór produkty, np. pyreny i tym podobne, najlepiej jest stosować bardzo małe obciążenia, np. 0,3 — 0,7 kg na litr katalizatora na godzinę.

Przykład III. Wanadynian amonu ogrzewa się stopniowo w strumieniu siarkowodoru pod ciśnieniem 10 atm do 340°C , utrzymuje około 12 godzin w tej temperaturze, następnie podwyższa się temperaturę do 410°C i utrzymuje w tej temperaturze jeszcze 24 godziny. Po ostygnięciu prasuje się katalizator, rozdrabia go na kawałki i umieszcza w piecu, wytrzymałym na wysokie ciśnienie. Ponad katalizatorem, wytworzonym w ten sposób, przepuszcza się w temperaturze 330°C , pod ciśnieniem 200 atm wodoru, produkt, wrzący w temperaturze 200° — 275°C , uzyskany z niemieckiego oleju skalnego, pozbawionego lekkich składników i traktowanego katalitycznie w fazie ciekłej. Uzyskuje się benzynę, która dzięki zawartości składników aromatycz-

nych stanowi paliwo niestukające do silników.

Przykład IV. W piecu, wytrzymałym na wysokie ciśnienie, umieszcza się uwodniony kwas wolframowy, sprasowany pod ciśnieniem 150 atm na odpowiednie kawałki. Przez katalizator przepuszcza się siarkowodór pod ciśnieniem, niższym niż 15 atm, dłuższy czas w temperaturze 340°C i około 24 godzin w temperaturze 410°C . Następnie wypełnia się piec gazem świetlnym pod ciśnieniem 100 atm i pompuje się go w obiegu kołowym. Do gazu wprowadza się surowy benzol, prowadzi mieszaninę gazu i cieczy do parownika, w którym odparowuje się praktycznie wszystkie składniki, wchodzące w skład benzolu do silników. Z parownika usuwa się stale około 3% oleju, dającego przy destylacji około 70% składników, które ponownie dodaje się do benzolu surowego lub stosuje do innych celów. Wyparowany benzol surowy prowadzi się razem z gazem świetlnym do pieca, wytrzymałego na wysokie ciśnienie, w którym panuje temperatura 320°C . 2 — 3 kg surowego benzolu przypada na litr katalizatora na godzinę przy ciśnieniu cząstkowym wodoru 30 — 40 atm. Gazy i pary, uchodzące z pieca reakcyjnego, wydzielają przy ochłodzeniu produkt, który po zwykłym przemyciu ługiem daje benzol do silników, nadający się wprost do użytku. Nienasycone węglowodory, zawarte w gazie, przeprowadza się podczas reakcji w węglowodory nasycone.

Przykład V. Krystaliczny wolframian amonu ogrzewa się stopniowo w strumieniu siarkowodoru, pod ciśnieniem 10 atm, w ciągu 24 godzin i w tej temperaturze traktuje jeszcze 10 godzin siarkowodorem. Ponad katalizatorem, otrzymanym w ten sposób, prowadzi się w temperaturze 340°C surowy naftalen razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm. Pary i gazy, uchodzące z pieca, dają po ochłodzeniu produkt, skła-

dający się z 80% dekahydronaftalenu i 20% tetrahydronaftalenu.

Przykład VI. Z amerykańskiego oleju surowego uzyskuje się przez destylację frakcjonowaną z parą wodną w próżni frakcję, wrzącą powyżej 325°C, wolną od asfaltu, o ciężarze właściwym 0.922. Powyższą frakcję prowadzi się w temperaturze 390°C i pod ciśnieniem 200 atm razem z wodorem nad katalizatorem, umieszczonym w naczyniu reakcyjnym, uzyskanym przez traktowanie wolframu siarką w temperaturze 500°C w naczyniu zamkniętym bez dostępu tlenu, pod ciśnieniem 2 atm i redukcję pod zwykłym ciśnieniem wodorem, w temperaturze około 400°C. Najlepiej stosować 2 kg oleju na litr katalizatora na godzinę. W procesie ciągłym uzyskuje się olej smarowy o korzystnej krzywej lepkości i małej pozostałości koksovania.

Przykład VII. Paramolibdenian amonu ogrzewa się stopniowo z suchym siarkowodorem pod ciśnieniem 10 atm do 340°C, utrzymuje w tej temperaturze około 10 godzin, następnie ogrzewa do 410°C i utrzymuje w tej temperaturze 36 — 48 godzin. Katalizator, otrzymany w ten sposób, formuje się w kawałki, umieszcza w rurze, wytrzymałej na ciśnienie, i ogrzewa w strumieniu wodoru pod ciśnieniem 200 atm do 430°C. W powyższej temperaturze prowadzi się (ponad katalizatorem) pod ciśnieniem 200 atm pary amerykańskiego oleju

gazowego razem z wodorem. Przy ochładzaniu par uzyskuje się bezbarwny produkt, zawierający 85 — 90% składników, wrzących poniżej temperatury 180°C. Pozostałe 15% można stosować jako olej gazowy.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego uwodorniania pod ciśnieniem materiałów, zawierających węgiel, lub krakowania w obecności katalizatorów, zawierających siarczki metali ciężkich z wyjątkiem siarczku żelaza, zwłaszcza siarczki metali ciężkich 5 i 6 grupy układu periodycznego, ewentualnie razem z innymi katalizatorami, nie wydzielającymi tlenu podczas użycia, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się siarczki metali, wytworzone przez traktowanie metali lub ich związków siarką lub lotnymi związkami siarki, zawierającymi węgiel, albo siarkowodorem, ewentualnie razem z małą ilością wodoru albo innych gazów, nie biorących udziału w reakcji albo biorących tylko nieznaczny udział w reakcji, w podwyższonej temperaturze, najlepiej powyżej 300°C i pod zwiększonym ciśnieniem.

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