

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE C 109 29/10
OPIS PATENTOWY

Nr 31684

Kl. 12 o, 1/01

N. V. Internationale Hydrogeneerings Octrooien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company), Haga

**Sposób wytwarzania lub ulepszania ciekłych lub topliwych węglowodorów,
jak benzyn, rozpuszczalników, olejów do silników Diesla, olejów
paliwowych, olejów smarowych, parafiny, węglowodorów gazowych,
przez katalityczne traktowanie cieplne materiałów węglowych,
zawierających więcej niż 1 atom węgla w cząsteczce**

Zgłoszono 15 listopada 1937

Udzielono 16 kwietnia 1943

Pierwszeństwo: 30 listopada 1936 dla zastrz. 2, 3, 4, 5, 6, 12, 16, 18, 19; 12 lutego 1937 dla zastrz. 20; 24 lutego 1937 dla zastrz. 21; 12 marca 1937 dla zastrz. 1, 7, 9; 3 kwietnia 1937 dla zastrz. 11, 15; 14 kwietnia 1937 dla zastrz. 13, 14, 22; 12 sierpnia 1937 dla zastrz. 8, 17 (Niemcy)

Znane są sposoby wytwarzania lub ulepszania ciekłych lub topliwych węglowodorów, jak benzyn, rozpuszczalników, olejów do silników Diesla, olejów paliwowych, olejów smarowych lub parafin albo węglowodorów gazowych, przez poddawanie materiałów węglowych, zawierających więcej niż jeden atom węgla w cząsteczce, działaniu ciepła powodującemu w cząsteczce materiału wyjściowego albo w części materiału wyjściowego rozerwanie się wiąza-

nia między atomami węgla albo między atomem węgla i innym pierwiastkiem lub wsuwanie asfaltów lub żywic lub też związków powodujących tworzenie się żywic, przy czym proponowano stosowanie katalizatorów utworzonych z mieszanin zawierających dwa lub większą liczbę składników.

Obecnie stwierdzono, że osiąga się specjalne korzyści w tych procesach stosując jako katalizatory materiały utworzone z mieszaniny zawierającej składnik (a),

którym jest jeden lub kilka metali o łagodnych właściwościach uwodorniania i o liczbie porządkowej między 25 i 30 w postaci preparowanego związku siarki, zwłaszcza siarczków, oraz (albo) związków fosforowych, zwłaszcza fosforanów (należy stosować obojętny fosforan cynku), i składnik (b), którym jest jeden lub kilka metali o właściwościach silnego uwodorniania i o liczbie porządkowej co najmniej 42, należących do grup 4 do 7 układu okresowego, lub wanad, chrom, nikiel lub kobalt albo związki tychże, przy czym katalizator zawiera większą ilość wagową składnika (a) niż składnika (b).

Zwykle wynosi stosunek wagowy składnika (a) do składnika (b) zgodnie z wynalazkiem niniejszym co najmniej 51 do 49, a najlepiej między 55 do 45 i 99,5 do 0,5.

Zawartość składnika (b) w katalizatorach według wynalazku niniejszego jest w większości przypadków nie niższa jak trzy części wagowe składnika (b) na 97 części składnika (a). Najlepiej jest, gdy katalizator zawiera od 3 do 40 części wagowych składnika (b) w stosunku do 97 do 60 części wagowych składnika (a). Bardzo często 100 części mieszaniny, składającej się z (a) i (b), zawiera 15 do 30 części, np. 20 części składnika (b). Stosunek składników (a) i (b) dobiera się w każdym przypadku w zależności od traktowanego materiału oraz żądanych wyników i warunków pracy. Najlepsze stosunki i warunki można ustalić próbami wstępnymi.

Metalami o łagodnym działaniu uwodorniającym i o liczbach porządkowych od 25 do 30 są mangan (25), żelazo (26), miedź (29) i cynk (30). Siarczki żelaza, manganu albo cynku są korzystnymi częściami składnika (a). W przypadku, gdy składnik (a) zawiera kilka siarczków metali, stosuje się korzystnie niższe siarczki, np. siarczek żelazawy, siarczek miedziawy albo siarczek manganawy. Można jedna-

kowoż również stosować wyższe siarczki lub wielosiarczki wspomnianych metali, np. siarczek żelazowy, siarczek żelazawo-żelazowy, siarczek miedziowy, siarczek manganowy itd. Innymi związkami siarkowymi wymienionych metali składnika (a), które dają dobre wyniki, są siarczan żelazawy, siarczan miedzi, siarczan cynku, siarczan manganu albo siarczyny, tiosiarczany, merkaptidy tych metali itd. Zwłaszcza tiosole tych metali można stosować w tym zestawieniu. Tiosolami tymi mogą być sole kwasu tiosiarkowego i metali składnika (b) lub innych metali. Wiele z tych związków siarkowych przemienia się na siarczki w warunkach reakcji. Jako fosforany stosuje się zwykle ortofosforany, lecz również i inne fosforany, np. metafosforany, pirofosforany wchodzą w rachubę, o ile to jest dogodne. Innymi związkami fosforowymi, które nadają się do tego celu, są fosfity lub fosforki tych metali.

Metalami o silnych właściwościach uwodorniania, posiadającymi liczbę porządkową 42—92 i należącymi do grupy 4 do 7 układu okresowego oraz wchodzącymi w skład składnika (b), są molibden (42), cyna (50), wolfram (74), ren (75) i uran (92). Metale te lub ich związki są korzystnymi częściami składnika (b).

Najkorzystniej jest stosować metale składnika (b) w postaci ich związków, zwłaszcza w postaci tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, tiokwasów lub ich soli, merkaptydów albo innych związków siarkowych, lecz można również uzyskiwać dobre wyniki z haloidkami, selenkami, telurkami, fosforanami, węglanami lub solami kwasów organicznych i tych metali.

W wielu przypadkach obydwa składniki (a) i (b) stosuje się w postaci siarczków. Wspomniane siarczki przygotowuje się do przeprowadzania sposobu niniejszego w różny sposób. Na przykład metale, tlenki, wodorotlenki lub inne odpowiednie

związki metali poddaje się siarkowaniu w warunkach zapewniających dokładną przemianę za pomocą środków siarkujących, jak siarkowodoru, siarki, dwusiarczku węgla, merkaptanów itd. Innym sposobem jest wytrącanie wielosiarczzków z roztworu wodnego, przy czym wspomniane wielosiarczki poddaje się następnie traktowaniu cieplnemu w celu przemiany na niższe siarczki. Również nadają się siarczki otrzymane przez rozkład cieplny odpowiednich tiosoli. Korzystnie jest poddać siarczki działaniu środków siarkujących w celu usunięcia z nich ostatnich śladów tlenu.

Jest rzeczą pożądaną, ażeby poszczególne składniki katalizatora były dokładnie zmieszane ze sobą.

Mieszanie składników katalizatora przeprowadza się różnymi sposobami, np. mechanicznie. Składniki (a) i (b) przygotowuje się oddzielnie i następnie miesza.

Często korzystnie jest uskutecznić dokładnie mieszanie składników (a) i (b) wprost przy chemicznym wytwarzaniu katalizatorów, np. przez równoczesną chemiczną przemianę mieszaniny lub związków składników (a) i (b) lub produktów wyjściowych do wyrobu tychże. Również kilka różnych związków składnika (a) i (lub) (b) albo innych katalizatorów, zawierających mieszaniny składników silnie i łagodnie uwodorniających, można wytwarzać za pomocą wspomnianej równoczesnej przemiany. Na przykład stopy, zawierające metale składników (a) i (b) w odpowiednich stosunkach w postaci dobrze rozdrobnionej, np. w postaci proszku, opiłek lub wiórków, można siarkować w energicznych warunkach w celu wytworzenia siarczzków. W ten sposób proszek, opiłki lub wiórki stali molibdenowej lub wolframowej można przemieniać na cenne siarczki mieszane, stosowane według wynalazku niniejszego.

Ponadto sole lub metale składnika (a)

z kwasem tiosiarkowym metalu składnika (b) można rozkładać z wytwarzaniem mieszanin siarczkwów, lecz w tych przypadkach miesza się z reguły dalsze ilości składnika lub produktu wyjściowego składnika (a) w czasie rozkładu lub po rozkładzie tiosoli w celu wytworzenia katalizatora stosowanego według wynalazku niniejszego.

Przy wytwarzaniu wspomnianych katalizatorów za pomocą równoczesnej chemicznej przemiany produktów wyjściowych korzystnie jest stosować jako materiał wyjściowy mieszaninę roztworów odpowiednich soli metali i otrzymywać mieszaniny katalizatorów zgodnie z wynalazkiem niniejszym lub mieszaniny półproduktów przez zwykłe wytrącanie. Miesza się np. roztwory siarczanów, chlorków, azotanów lub octanów żelaza, manganu, cynku lub miedzi — jako materiały wyjściowe do wyrobu łagodnie uwodorniającego składnika (a) — w odpowiednim stosunku z roztworami materiałów wyjściowych do wyrobu silnie uwodorniającego składnika (b), np. z roztworami soli niklu lub kobaltu lub też tiosoli albo haloidków metali składnika (b) lub roztworem amonowych albo potasowcowych soli kwasów wywodzących się z metali składnika (b), jak np. kwasem chromowym lub kwasem molibdenowym, i wytrąca się z tej mieszaniny pożądaną mieszaninę. Również można rozpuszczać mieszaniny lub materiały wyjściowe do wyrobu składników (a) i (b) w przepisanych stosunkach w odpowiednim rozpuszczalniku i dokładną mieszaninę składników (a) i (b) lub materiałów wyjściowych do wyrobu tych składników zadawać odpowiednim środkiem wytrącającym osad, np. amoniakiem, węglanem amonu, siarczanem amonu, siarkowodorem, kwasem szczawiowym albo solami kwasu szczawowego. Jeżeli to jest rzeczą konieczną, przemienia się tak otrzymany z mieszaniny osad na katalizator stosowany według wynalazku niniejszego przez odpowiednie trakto-

wanie, np. przez siarkowanie. Przed przystąpieniem do przemiany, podczas niej lub po niej można dodawać odpowiednie ilości innych metali lub związków metali.

Dobry katalizator otrzymuje się np. mieszając roztwór siarczanu żelazawego z odpowiednią ilością tiomolibdenianu amonu w takiej ilości siarczku amonu, jaka jest potrzebna do wytrącenia żelaza, przez co otrzymuje się osad utworzony z mieszaniny siarczku żelaza i tiomolibdenianu żelaza. Tak otrzymany osad można ewentualnie siarkować w dalszym ciągu.

W podobny sposób do roztworu chloru żelazowego dodaje się roztworu wolframanu amonu w takim nadmiarze amoniaku, aby wystarczył do wytrącenia żelaza. W ten sposób otrzymuje się mieszaninę wodorotlenku żelaza i wolframanu żelaza, którą przemienia się następnie za pomocą roztworu siarczku amonu albo siarkowodoru w wyższej temperaturze na mieszaninę siarczków.

Również przez dodawanie siarczku amonu do roztworów, zawierających z jednej strony sole żelaza, cynku, manganu lub miedzi, a z drugiej strony — sole niklu lub kobaltu w odpowiednich stosunkach, można otrzymywać katalizatory według wynalazku niniejszego.

Inny sposób wytwarzania katalizatorów mieszanych polega na dokładnym mieszanii w przepisanej ilości siarczku metalu należącego do grupy składnika (a) z mieszaniną silnie uwodorniających siarczków metali należących do grupy składnika (b), którą otrzymano przez siarkowanie odpowiednich metali lub związków metali w znany sposób. Tak otrzymany katalizator posiada często większą aktywność niż produkt otrzymany przez zwykłe zmieszanie tych samych składników katalizatora w tych samych stosunkach ilościowych.

Inny sposób wytwarzania bardzo aktywnych katalizatorów zgodnie z wynalazkiem niniejszym polega na przesycaniu siarcz-

ku metalu należącego do grupy słabo uwodorniającej składnika (a) roztworem silnie uwodorniającego składnika (b) lub produktu wyjściowego, stosowanego do wyrobu tego składnika (b).

Katalizatory takie można otrzymywać np. przez nasycanie siarczków żelaza, cynku, manganu lub miedzi albo mieszanin zawierających te siarczki roztworami składnika (b) lub półproduktu tego składnika w odpowiednich stosunkach, jak tiosolami lub haloidkami metali grupy 6 układu okresowego pierwiastków albo solami amonowymi lub potasowcowymi kwasów lub tiokwasów wywodzących się z tych metali lub roztworami związków niklu lub kobaltu, jak np. ich chlorkami, azotanami, octanami albo siarczanami. Nasycanie to można przeprowadzać przez zanurzanie siarczków składnika (a) w roztworze składnika (b) albo przez spryskiwanie tym roztworem. Zamiast składnika (b) można użyć półproduktu, z którego otrzymuje się składnik (b). Katalizator suszy się następnie i, o ile jest to rzeczą konieczną, siarkuje za pomocą gazowego lub lotnego związku siarki albo za pomocą par siarki w podwyższonej temperaturze i (najlepiej) pod zwiększonym ciśnieniem. Korzystnie jest również doprowadzić do składnika (a) potrzebną mieszaninę składnika (b) przez zetknięcie składnika (a) z koloidalnym roztworem składnika (b), z którego składnik (a) absorbuje składnik (b), albo składnik (a) styka się z prawdziwym roztworem składnika (b), z którego składnik (b) wytrąca się na składniku (a) albo w którym składnik (b) przeprowadza się w stan koloidalny i z tego stanu zostaje zaabsorbowany przez składnik (a).

Wspomniane sposoby wytwarzania mieszanin katalizatorów można również zastosować do wyrobu innych katalizatorów zawierających łagodnie uwodorniające składniki z dodatkiem mniejszej ilości składników silnie uwodorniających.

Mieszane katalizatory zgodnie z niniejszym wynalazkiem można również otrzymywać przez zwykłą krystalizację.

Jako przykład chemicznego składnika (a) z składnikiem (b), stosowanego bezpośrednio jako katalizator zgodnie z wynalazkiem niniejszym, można przytoczyć sole metali (a) z tiokwasami metali (b), np. tiowolframian żelaza, tiomolibdenian cynku, które można uważać jako związki siarczków odpowiednich metali. Jak już

wspomniano, zawierają jednakże wspomniane tiosole zwykle za małą ilość składnika (a) do celów zgodnie z wynalazkiem niniejszym i z tego powodu trzeba dodawać do nich odpowiednią ilość składnika (a).

Jako przykłady dobrych mieszanin katalitycznych, nadających się do stosowania zgodnie z wynalazkiem niniejszym, można przytoczyć

99 części siarczku żelazawego	+	1 część dwusiarczku wolframu,
90 „ siarczku żelazawego	+	10 „ dwusiarczku wolframu,
80 „ siarczku żelazawego	+	20 „ dwusiarczku wolframu,
75 „ siarczku żelazawego	+	25 „ dwusiarczku wolframu,
55 „ siarczku żelazawego	+	45 „ dwusiarczku wolframu,
85 „ siarczku żelazawego	+	15 „ dwusiarczku molibdenu,
75 „ siarczku żelazawego	+	25 „ dwusiarczku molibdenu,
55 „ siarczku żelazawego	+	45 „ dwusiarczku molibdenu,
85 „ siarczku żelazawego	+	15 „ mieszaniny siarczku niklowego i dwusiarczku wolframu,
85 „ siarczku manganu	+	15 „ dwusiarczku molibdenu,
85 „ siarczku manganu	+	15 „ dwusiarczku wolframu,
75 „ siarczku manganu	+	25 „ dwusiarczku wolframu,
75 „ siarczku manganu	+	25 „ dwusiarczku molibdenu,
70 „ siarczku cynku	+	30 „ dwusiarczku wolframu,
70 „ siarczku cynku	+	30 „ dwusiarczku molibdenu,
60 „ siarczku cynku	+	40 „ dwusiarczku wolframu,
60 „ siarczku cynku	+	40 „ dwusiarczku molibdenu,
80 „ siarczku żelazawego	+	20 „ siarczku kobaltawego,
80 „ siarczku żelazawego	+	20 „ siarczku niklu,
75 „ siarczku żelazawego	+	25 „ siarczku renu,
95 „ siarczku żelazawego	+	5 „ siarczku renu,
55 — 75 „ siarczku żelazawego	+	45 — 25 „ siarczku wanadu,
60 „ fosforanu miedzi oraz fosforanu cynku w stosunku molekularnym	+	40 „ dwusiarczku molibdenu,
60 „ fosforanu miedzi	+	40 „ dwusiarczku wolframu,
70 „ fosforanu żelaza	+	30 „ molibdenianu amonu,
60 „ fosforanu żelaza	+	40 „ molibdenianu amonu,
90 „ siarczku żelazawego	+	10 „ kwasu molibdenowego,
70 „ siarczku żelazawego	+	30 „ kwasu wolframowego,
80 „ siarczku żelazawego	+	20 „ fosforomolibdenianu amonu.

Siarkowany stop składający się z 22,7 części wolframu oraz 0,5 części molibdenu, 1,1 części niklu, 1,4 części wana-du i żelaza jako reszty do 100 części.

Siarkowany stop składający się z 6 do 7 części chromu, 0,5 części molibdenu oraz żelaza jako pozostałej reszty do 100 części.

Często stosuje się wspomniane katalizatory składające się zasadniczo całkowicie tylko z mieszaniny składnika (a) i składnika (b) w przytoczonych stosunkach ilościowych (katalizator stężony). Jednakże często korzystnie jest stosować powyższe katalizatory osadzone na nośnikach albo zmieszane z nośnikami (rozcieńczone katalizatory), np. na węglu aktywnym, ziemi bielącej, jak ziemi „Terrana”, „Fullera”, „Floryda”, albo ziemi okrzemkowej. Korzystnie jest nośniki aktywować przez odpowiednie traktowanie wstępne. Traktowany wstępnie węgiel aktywny jest dobrym nośnikiem katalizatora według wynalazku niniejszego, zwłaszcza węgiel aktywowany parą wodną, np. koks z węgla brunatnego, traktowany kwasem siarkowym i parą. Nośniki krzemionkowe, jak ziemie bielące, aktywuje się za pomocą fluorowodoru lub fluoru.

Często korzystnie jest traktować nośniki przed osadzeniem katalizatorów albo po nim innymi kwasami, np. chlorowodorem, kwasem azotowym, kwasem fosforowym, kwasem borowym lub podobnym, albo gazami, jak wodorem, lotnymi związkami siarki pozbawionymi tlenu, chlorowcami, tlenkami węgla, fosforkami wodoru i podobnymi, najlepiej w podwyższonej temperaturze i, o ile jest to rzeczą pożądaną, pod ciśnieniem.

Katalizator osadza się na nośniku przez wytrącanie, absorpcję z roztworu koloidalnego albo z roztworu koloidalnego wytworzonego doraźnie lub drogą przesycania tym roztworem i następnego wysuszania albo innymi sposobami. Części składników

(a) i (b) lub ich produkty pośrednie osadza się na nośniku równocześnie lub kolejno. W razie potrzeby dokonywa się przemiany chemicznej, jak np. zamiany na siarczki.

Jako przykłady rozcieńczonych katalizatorów według niniejszego wynalazku można przytoczyć 80 części węgla aktywnego + 12 części siarczku żelazawego + 8 części dwusiarczku wolframu; 80 części ziemi bielącej + 16 części siarczku żelazawego + 4 części kwasu chromowego. Katalizator może również zawierać inne składniki oprócz składników (a) i (b) wziętych w ustalonym stosunku ilościowym. Można np. stosować dodatkowo inne katalizatory, np. metale lub związki metali.

Jeżeli prócz wymienionych składowych (a) i (b) są obecne w katalizatorze nośniki oraz (lub) inne składniki, korzystną jest rzeczą, ażeby suma składników (a) i (b) nie wynosiła mniej niż 10% ogólnej ilości katalizatora. Na przykład, jeżeli stosuje się materiały nośne, to ich ilość wynosi od 20 do 90% wagowych, zwłaszcza 40 do 85%, a najlepiej 50 do 80%. W katalizatorach zawierających prócz składników (a) i (b) również inne składniki lub materiały nośne zawartość składnika (b) nie powinna wynosić mniej niż 0,5% wagowych całkowitej ilości katalizatora.

Można również stosować metaloidy, jak siarkę i chlorowce, np. jod, brom lub chlor, albo związki tychże, np. związki chlorowcowodorowe lub związki amonu albo węgla z tymi metaloidami, przy czym stosuje się je w odpowiednim stosunku ilościowym, zależnym od wyników oczekiwanych, w połączeniu lub w mieszaninie ze wspomnianą mieszaniną składników (a) i (b).

W zależności od potrzeby umieszcza się katalizator nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej albo rozpuszcza się go w materiale traktowanym przed ogrzewaniem, podczas tego zabiegu lub po nim lub też w czasie samej reakcji. Ilość rozproszo-

nego katalizatora waha się w zależności od potrzeby, np. do 30% wagowych, zwłaszcza od 1 do 10%.

Nieruchomo umieszczony katalizator stosuje się w postaci kawałków lub nieregularnych kształtek, najlepiej w postaci kształtek. Można stosować katalizator w postaci kostek, cylindrów, kulek, pierścieni, gwiazd, pryzmatów, siatek, kształtek rowkowanych itd. Kształtki otrzymuje się przez stłaczanie. Wspomniane katalizatory rozmieszcza się nierównomiernie albo równomiernie w przestrzeni reakcyjnej, ewentualnie umieszcza na siatkach lub innych przegrodach.

Materiał gruby lub drobnoziarnisty można również umieszczać na tkaninach z drutu, na kratkach itd.

Katalizatory mieszane można stosować również w postaci roztworów prawdziwych lub koloidalnych i ewentualnie można nasycać nimi stałe materiały węglowe.

Jedną z najbardziej korzystnych cech katalizatorów według wynalazku niniejszego jest ich duża odporność na zmniejszanie się ich aktywności podczas cieplnego traktowania wodorem albo przy rozszczepianiu materiałów węglowych, zawierających lub wytwarzających substancje asfaltowe i żywiczne.

Dalsza korzyść przy stosowaniu katalizatorów według wynalazku niniejszego polega na tym, że benzyny otrzymane na drodze cieplnego traktowania w obecności tych katalizatorów posiadają wysoką liczbę oktanową, oraz na tym, że w obecności tych katalizatorów tworzą się węglowodory aromatyczne względnie zachowuje się charakter aromatyczny materiałów wyjściowych.

Ponadto katalizatory mieszane, otrzymane według wynalazku niniejszego, są tańsze, aniżeli katalizatory utworzone tylko ze składnika (b). W wielu krajach składnik (a), którego katalizator według wynalazku zawiera przeważającą ilość, jest

łatwiej dostępny niż składnik (b), wskutek czego było niespodzianką i objawem bardzo pożądanym, że przy użyciu katalizatorów tych otrzymuje się takie same lub lepsze wyniki, aniżeli przy użyciu katalizatorów utworzonych tylko ze składnika (b). Przeważnie katalizatory według wynalazku niniejszego są lepsze niż katalizatory utworzone tylko ze składnika (a) lub tylko ze składnika (b) albo mieszanin obu składników (a) i (b), jednak zestawionych w stosunku innym niż wyżej przytoczony.

Poniżej podaje się przykłady postępowania według wynalazku niniejszego.

Traktowanie cieplne przeprowadza się zwykle w zakresie temperatur od 180 do 700° C, jak np. 250 do 650° C, a najlepiej od 300 do 600° C. Przeważnie jednak stosuje się temperatury od 400 do 500° C.

W poszczególnych przypadkach stosuje się odpowiednio do tego przypadku ciśnienie. A zatem można stosować ciśnienie atmosferyczne lub ciśnienie wyższe, np. 20, 50, 300, 500, 800, 1000 atm lub wyższe. W pewnych przypadkach wyjątkowych korzystnie jest stosować ciśnienie mniejsze od atmosferycznego.

Traktowanie cieplne według wynalazku niniejszego, przy którym otrzymuje się zwłaszcza duże korzyści, przeprowadza się z dodatkiem wodoru lub gazów zawierających dostateczną ilość wolnego wodoru.

Wspomniane traktowanie cieplne i wodorem lub gazami zawierającymi wodór przeprowadza się zwykle w temperaturach leżących między 250 i 650° C, a przeważnie między 380 i 550° C. Ciśnienie stosuje się zwykle powyżej 20 atm, a przeważnie większe od 50 atm. W pewnych reakcjach stosuje się ciśnienie nieco wyższe od atmosferycznego, np. 10 atm. Na ogół jednakże wchodzi w rachubę ciśnienia 100, 200, 300, 500, 700 atm, a w pewnych przypadkach nawet 1000 atm.

Ilość wodoru w przestrzeni reakcyjnej i w ogrzanych częściach urządzenia połą-

czonego z tą przestrzenią reakcyjną waha się znacznie w zależności od danego materiału wyjściowego oraz od spodziewanych wyników. Zwykle stosuje się 500, 600, 1000, 2000 m³ lub więcej wodoru (licząc w warunkach normalnych co do temperatury i ciśnienia) na jedną tonę materiału węglowego. Najmniejsza ilość wodoru na jedną tonę materiału węglowego wynosi około 100 m³ wodoru, a w wielu przypadkach stosuje się 3000, 4000, 6000 lub 8000 m³ albo więcej wodoru.

Korzystnie jest postępować w ten sposób, iż stale wprowadza się świeży materiał węglowy do przestrzeni reakcyjnej i stale odprowadza produkty wytworzone. Ewentualnie można stosować kilka naczyń reakcyjnych, w których utrzymuje się różne warunki co do temperatury albo ciśnienia i w których można również stosować różne katalizatory. Dostatecznie przemienione produkty reakcji można usuwać za każdym z poszczególnych naczyń reakcyjnych. Materiały, które nie zostały dostatecznie przemienione, wprowadza się ponownie albo traktuje w dalszym naczyniu reakcyjnym, np. produkty o wyższym punkcie wrzenia niż benzyna wprowadza się ponownie do urządzenia, w którym uwodornia się olej średni.

Gazy uwodorniające mogą być utworzone z samego wodoru albo mieszanin zawierających wodór, np. mieszaniny wodoru i azotu lub gazu wodnego albo wodoru zmieszanego z dwutlenkiem węgla, siarkowodoru, pary wodnej lub metanu lub innych węglowodorów w odpowiednich ilościach. Gazy stosuje się w obiegu kołowym, a ich skład reguluje się zależnie od potrzeby.

Ilość przerabianego materiału wynosi zwykle od 0,2 do 1,5 kg na litr przestrzeni reakcyjnej na godzinę, lecz można również stosować inne ilości zależnie od warunków pracy.

Znaczne korzyści otrzymuje się według

wynalazku niniejszego przy uwodornianiu rozkładowym takich materiałów węglowych, jak węgle różnych gatunków, włącznie z węglami bitumicznymi i lignitami; innych materiałów węglowych, jak torfu, łupków i drzewa, lecz specjalnie przy uwodornianiu rozkładowym ciekłych lub topliwych materiałów węglowych, jak olejów mineralnych, smół i produktów destylacji, przemiany i ługowania takich stałych, ciekłych lub topliwych materiałów węglowych. Uwodornianie rozkładowe stosuje się w celu wytwarzania węglowodorów różnego rodzaju, jak paliwa do silników, a zwłaszcza paliwa o dobrych właściwościach przeciwstukowych, solwentnafty, olejów średnich, nafty, olejów do silników Diesla, olejów służących jako paliwo, olejów smarowych i tworzących się równocześnie produktów ubocznych.

Sposób według wynalazku niniejszego można również zastosować do krakowania, np. oleju średniego, oleju gazowego lub oleju ciężkiego. Katalizatory rozpuszcza się w materiale wyjściowym albo umieszcza nieruchomo w przestrzeni krakowania. Jako środki ogrzewające lub ochronne można wprowadzać gazy. A zatem można wprowadzać ponownie gazy krakingowe albo dodawać gorących gazów naturalnych lub rafinacyjnych albo pary wodnej. Dodatek małych ilości wodoru działa również korzystnie. Ciśnienie stosuje się atmosferyczne albo wynoszące 20, 50, 70, 100 atm lub wyższe.

Wynalazek niniejszy nadaje się zwłaszcza do wyrobu cennych węglowodorów przez traktowanie cieplne, zwłaszcza w obecności wodoru, np. do uwodorniania rozkładowego lub krakowania materiałów węglowych, zawierających asfalt, jak np. produktów otrzymywanych drogą ługowania pod ciśnieniem węgla lub torfu, ponadto smół, surowych olejów asfaltowych oraz pozostałości bogatych w asfalty, otrzymywanych podczas krakowania lub uwodor-

niania pod ciśnieniem. Przy traktowaniu cieplnym — nawet z dodatkiem wodoru — asfaltów lub materiałów zawierających ponad 5% asfaltu, zwłaszcza o ile stosuje się katalizatory umieszczone nieruchomo w naczyniu reakcyjnym, ujawniały się często przeszkody, np. tworzyły się osady na katalizatorach albo zatykały się naczynia reakcyjne lub przewody, tak iż w tych przypadkach postępowanie ciągle było trudne do przeprowadzania. Przy zastosowaniu mieszanych katalizatorów według wynalazku niniejszego możliwe jest postępowanie ciągle bez przeszkód. Stosując takie materiały wyjściowe, które zawierają asfalt, korzystnie jest przy traktowaniu ich wodorem lub gazami zawierającymi wodór stosować ciśnienia wyższe od 300 atm, np. 400 do 800 atm, a nawet, o ile jest to rzeczą pożądaną, do 1000 atm albo wyższe. Przy tym postępowaniu stosuje się temperatury powyżej 430° C, zwłaszcza 450 — 550°, np. 475 — 500°, przy czym korzystnie jest przerabiać duże ilości materiału naraz w celu uniknięcia rozkładu. Powyższe traktowanie cieplne materiałów wyjściowych, zawierających asfalt, przeprowadza się najlepiej w kilku obiegach. Przy takim postępowaniu wskazane jest pracować z takim materiałem wyjściowym oraz w takich warunkach, aby w pierwszym okresie traktowania cieplnego otrzymać produkt zawierający w zależności od zawartości asfaltu w materiale wyjściowym około 35 — 60% olejów węglowodorowych, wrzących poniżej 325°. Dalszą przemianę przeprowadza się drogą wprowadzania ponownie materiałów wrzących powyżej 325° C lub drogą traktowania podczas jednego lub kilku dalszych zabiegów. Do tego celu stosuje się wzrastające temperatury i ciśnienia, o ile to jest rzeczą konieczną. Jako mieszaniny katalityczne do traktowania cieplnego materiałów wyjściowych, bogatych w asfalt lub powodujących tworzenie się asfaltu, nadają się zwłaszcza te

katalizatory, w których zarówno słabiej uwodorniający składnik (a), jak również silnie uwodorniający składnik (b) są siarczkami lub tiosolami wspomnianych metali, albo w których składnik (a) jest utworzony z jednego lub kilku siarczków metali, podczas gdy składnik (b) zawiera jeden lub kilka tlenków metali. Przerabiając materiały wyjściowe, zawierające asfalt, nie psuje się aktywności tych katalizatorów względnie psuje tylko w nieznacznym stopniu przez asfaltowe lub żywiczne substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym, a ponadto wytwarza się przy tym bardzo mało gazów, dzięki czemu ilość otrzymywanych cennych produktów zawierających niestukające paliwa o dużej zawartości nisko wrzących węglowodorów aromatycznych jest duża. Podczas traktowania cieplnego za pomocą wodoru albo podczas krakowania materiałów wyjściowych, bogatych w asfalt, nie powinien stosunek ilościowy silnie uwodorniającego działającego składnika (b) wynosić mniej niż 10 części na 90 części wagowych słabiej uwodorniającego składnika (a).

Podczas wytwarzania z produktów ługowania węgla przez rozkładowe uwodornianie w obecności katalizatorów zgodnie z wynalazkiem niniejszym nisko wrzących produktów dodaje się część produktów nielotnych, odprowadzanych z naczynia reakcyjnego, do świeżego ładunku materiału wyjściowego, a z pozostałej części wytwarza się przez usuwanie stałych składników dobry olej służący jako paliwo. Składników produktu uchodzącego w postaci par, które posiadają wyższy punkt wrzenia niż benzyna, dodaje się najlepiej do tego oleju używanego jako paliwa.

Wynalazek niniejszy nadaje się zwłaszcza do wyrobu drogą cieplnego traktowania materiałów węglowych paliw silnikowych niestukających lub przeciwstukowych, albo do wyrobu mieszanin węglo-

wodorowych, bogatych w związki aromatyczne.

Zwłaszcza dobre wyniki otrzymuje się za pomocą wspomnianych katalizatorów używając przy rozkładowym uwodornianiu aromatyzującym olejów węglowodorowych, np. olejów średnich lub stukających benzyn. Również przy wyrobie niestukających paliw okazały się katalizatory według wynalazku niniejszego bardzo korzystne.

Cenne właściwości katalizatorów według wynalazku niniejszego uwidoczniają się również przy użyciu ich do odwodorniania. Jako materiały wyjściowe do odwodorniania wchodzi w rachubę przede wszystkim benzyna lub frakcje tychże, lecz również i wyżej wrzące frakcje olejów mineralnych, smoły lub produkty otrzymane drogą ługowania pod ciśnieniem albo uwodorniania rozkładowego węgla, np. oleje średnie lub oleje ciężkie. Również z korzyścią można stosować katalizatory według wynalazku, zwłaszcza mieszaniny siarczków w przepisanych stosunkach, do odwodorniania węglowodorów hydroaromatycznych, np. hydrotoluenów, hydronaftalenów lub wyżej uwodornionych związków cyklicznych, jakie otrzymuje się przy uwodornianiu węgla lub smoł (zwłaszcza węgla bitumicznych) w odpowiednich warunkach.

Wspomniane odwodornianie można przeprowadzać w fazie ciekłej lub gazowej w temperaturach od 200 do 700° C, ewentualnie w obecności pary lub gazów, jak azotu, dwutlenku węgla, lecz zwłaszcza w obecności wodoru. Przeprowadza się to odwodornianie pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym, najlepiej jednakże pod ciśnieniem podwyższonym, np. 20, 50, 200 atm lub wyższym. Katalizator umieszcza się przy tym nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej albo dodaje go do materiału wyjściowego w stanie miążko rozdrobnionym. Dalszym bardzo ko-

rzystnym zastosowaniem wynalazku niniejszego jest wyrób węglowodorów aromatycznych lub mieszanin węglowodorów bogatych w związki aromatyczne przez destylację lub izomeryzację w podwyższonych temperaturach materiałów węglowych, najlepiej w obecności wodoru. Podczas tej izomeryzacji przemieniają się węglowodory o prostych łańcuchach na węglowodory o łańcuchach rozgałęzionych. Dealkylację alkoholi przeprowadza się w podobny sposób, jak poprzednio opisane odwodornianie, dzięki czemu łańcuchy boczne zostają oderwane od wyższych homologów benzenu albo związków wielordzeniowych. Wspomniane katalizatory można również stosować do odczepiania końcowych rodników lub rodników znajdujących się tuż przy końcu cząsteczek węglowodorów o długim łańcuchu otwartym, przy czym w tych przypadkach również korzystnie jest dodawać wodoru. Podczas tej dealkylacji i izomeryzacji korzystnie jest stosować składnik (b) złożony z tlenków metali. Często występuje kilka takich reakcji obok siebie.

Okazało się, że korzystnie jest stosować jako materiały wyjściowe do wytwarzania nisko wrzących węglowodorów aromatycznych lub niestukających benzyn zgodnie z wynalazkiem niniejszym materiały ubogie w wodór, otrzymane na drodze wydzielania z mieszaniny składającej się ze składników bogatych w wodór i składników ubogich w wodór za pomocą rozpuszczalników selektywnych, jak dwutlenku siarki, aniliny, upłynnionych węglowodorów i wielu innych.

Wynalazek niniejszy nadaje się również do takich procesów, jak przemiana krezoli na fenole za pomocą gazów uwodorniających, przy czym główna reakcja następuje według równania



Dalszym zastosowaniem wynalazku niniejszego jest redukcja fenoli na odpowiednie węglowodory aromatyczne.

W celu redukcji wodorotlenowych grup fenoli prowadzi się materiały wyjściowe, np. surowy krezol albo frakcje smoły zawierające fenole, nad katalizatorami, zwłaszcza siarczkami, najlepiej w fazie gazowej razem z wodorem pod ciśnieniem 20 atm lub wyższym, najlepiej 100 do 200 atm lub wyższym, w temperaturach od 350 do 500° C lub wyższych, zwykle od 400 do 475° C. W ten sposób otrzymuje się oleje obojętne, zawierające 70 do 90% węglowodorów aromatycznych, jak benzen i toluenu. W podobny sposób można otrzymywać węglowodory z organicznych związków siarki, azotu i chloru.

Można również korzystać podczas jednego i tego samego zabiegu z różnych swych właściwości katalizatora stężonego, stosowanego zgodnie z wynalazkiem niniejszym, oraz katalizatora osadzonego na materiale nośnym rozszczepiając materiał wyjściowy w obecności tych mieszanin katalitycznych, osadzonych na nośnikach, i przeprowadzając przed tym rozszczepianiem lub po nim traktowanie cieplne w obecności mieszanin katalitycznych bez nośnika, przy czym traktowaniu temu poddaje się w zależności od okoliczności materiał wyjściowy albo otrzymane produkty. W ten sposób uzyskuje się korzyści wynikające z zastosowania nośników, to znaczy osiągnięcie daleko posuniętego rozszczepienia na składniki nisko wrzące, oraz korzyść wynikającą z postępowania bez nośników, polegającą na praktycznie biorąc całkowitym usunięciu fenoli.

Produkty wytworzone w okresie rozszczepiania wspomnianego sposobu wielostopniowego uwalnia się przed dalszą przeróbką od węglowodorów wrzących w granicach wrzenia benzyn. Jeżeli w drugim zabiegu pracuje się bez materiałów nośnych, to korzystnie jest usunąć z pro-

duktów, otrzymanych w pierwszym zabiegu, przed dalszą przeróbką tylko składniki wrzące poniżej 160 lub 180° C w celu osiągnięcia redukcji wszystkich fenoli zawartych w olejach lekkich, wrzących powyżej tych temperatur.

Oleje nieprzemienione w benzynie w drugim zabiegu wprowadza się ponownie w celu dalszego rozszczepiania, to znaczy do pierwszego lub drugiego zabiegu. Na ogół korzystniej jest wprowadzać je z powrotem do tych zabiegów, w których stosuje się materiały nośne, ponieważ oleje wprowadzane z powrotem są już pozbawione fenoli i są silniej rozszczepiane w tym okresie. Oba rodzaje katalizatorów można, jeśli jest to rzeczą pożądaną, umieszczać nieruchomo jeden za drugim w naczyniu reakcyjnym. Rozszczepianie podczas obu zabiegów przeprowadza się najlepiej w obecności wodoru, najkorzystniej pod zwiększonym ciśnieniem, np. 20, 50, 300 atm lub wyższym, i w temperaturach leżących między 350 i 600° C, zwłaszcza między 400 i 550° C. Ciśnienie, temperatura i ilość przerabianego materiału mogą być podczas obu zabiegów takie same lub różne.

W wielu przypadkach korzystnie jest poddać materiał wyjściowy przed traktowaniem według wynalazku niniejszego, to znaczy przed pierwszym zabiegiem opisanym w poprzednich ustępach, wstępnemu uwodornieniu w obecności katalizatorów silnie uwodorniających, np. w obecności samego dwusiarczku wolframu, w celu usunięcia dwuolefin, asfaltów lub substancji podobnych. Dzięki temu można stosować mniejsze naczynie reakcyjne niż w następnym postępowaniu głównym. Temperaturę przy uwodornianiu wstępnym utrzymuje się zwykle niższą, np. od 200 do 350° C.

W ten sposób otrzymuje się z dużą wydajnością benzyny, bogate w związki aromatyczne, jak benzen, toluen, etylobenzen,

ksylen i ich wyższe homologi. Można je uzyskiwać z mieszanin najlepiej po wzbogaceniu drogą destylacji frakcyjnej za pomocą rozpuszczalników selektywnych albo drogą destylacji azeotropowej. W tym celu dodaje się węglowodorów upłynnionych, jak np. etanu lub propanu, do rozpuszczalników selektywnych, albo aromatyczne węglowodory łączy się z rozpuszczalnikami selektywnymi i następnie traktuje się roztwór w celu dalszej rektyfikacji węglowodorami, które są w warunkach normalnych gazami.

Wynalazek niniejszy daje również duże korzyści przy rafinowaniu za pomocą wodoru zanieczyszczonych węglowodorów ciekłych i topliwych. Takie rafinowanie obejmuje również przemianę drogą uwodorniania składników tworzących gumy lub żywice. Tego rodzaju postępowanie określa się często jako rafinowanie za pomocą wodoru.

Takie oczyszczanie (rafinowanie) wodorem przeprowadza się zwykle w temperaturach leżących od 300 do 500° i często z zastosowaniem wodoru pod wysokim ciśnieniem w takich warunkach, aby zasadniczo nie nastąpiło rozszczepianie.

Podczas rafinowania za pomocą wodoru stosuje się jako materiały wyjściowe surowe oleje smarowe lub frakcje zawierające te oleje lub też inne mieszaniny zawierające tlen, azot lub związki siarki albo związki nienasycone, skłonne do tworzenia żywic wskutek polimeryzacji, jak surową benzynę, np. benzynę pochodzącą z krakowania albo benzynę otrzymaną drogą odgazowywania w niskich temperaturach, ponadto surowy benzen, oleje mineralne, smoły i oleje średnie lub oleje ciężkie, otrzymane z tychże, ponadto surową parafinę, воск montanowy, używany olej smarowy, surowy naftalen oraz inne wielordzeniowe lub zanieczyszczone węglowodory. Na ogół powinien być materiał wyjściowy wolny od asfaltów albo

zawierać je w nieznacznej ilości. Nie powinien on z reguły zawierać więcej niż 5% asfaltu.

Podczas rafinowania za pomocą wodoru według wynalazku niniejszego prowadzi się materiały wyjściowe razem z wodorem zwykle pod ciśnieniem wyższym od 50 atm, np. 150 do 600 atm, lub jeszcze wyższym, np. 1000 atm, w temperaturze od 300 do 450° C nad katalizatorem według wynalazku niniejszego, przy czym warunki, a zwłaszcza ilości przerabianego materiału reguluje się tak, aby w praktyce następowało tylko nieznaczne rozszczepianie cząsteczek. W pewnych przypadkach przy rafinowaniu surowego benzenu za pomocą wodoru stosuje się ciśnienia niższe, np. około 40 atm. Krzywa wrzenia produktu w porównaniu z krzywą wrzenia materiału wyjściowego zostaje jednakże w pewnych przypadkach obniżona, np. jeżeli jako zanieczyszczenia obecne są fenole, przez to, że fenole zostają zredukowane na odpowiednie węglowodory aromatyczne. Podczas rafinowania produktów o wyższym punkcie wrzenia, jak olejów smarowych i podobnych, nie da się uniknąć zwykle nieзначnego rozszczepiania. Należy przestrzegać, aby warunki reakcji były dobrane tak, żeby ilość niskowrzących produktów była mniejsza od 20%, zwłaszcza produktów wrzących poniżej 325° C.

Przy rafinowaniu za pomocą wodoru zwykle umieszcza się katalizator w naczyniu reakcyjnym nieruchomo. Można go jednakże dodać w stanie doskonale rozdrobnionym oraz w znacznym stężeniu, np. powyżej 5% w stosunku do materiału wyjściowego.

Przy stosowaniu materiałów wyjściowych o wysokim punkcie wrzenia albo o dużej zawartości asfaltów wskazane jest nieraz dodać rozpuszczalników, jak uwodornionych związków wielordzeniowych, np. czterohydronaftalenu lub dekahydro-

naftalenu, olejów średnich ze smoły i podobnych.

Rafinowanie za pomocą wodoru w obecności katalizatorów zgodnie z wynalazkiem niniejszym stosuje się z korzyścią jako traktowanie wstępne, poprzedzające krakowanie lub uwodornianie rozkładowe, w obecności katalizatorów otrzymanych w myśl wynalazku lub innych katalizatorów, np. dwusiarczku wolframu osadzonego na „Terranie“, ponieważ w ten sposób wydajność procesu otrzymywania ciekłych produktów przy samej konwersji wzrasta, wydajność zaś pod względem produktów gazowych spada i unika się zanieczyszczenia katalizatorów. Benzyny otrzymane przez traktowanie wstępne (rafinowanie za pomocą wodoru) w obecności katalizatorów według wynalazku niniejszego są cennymi materiałami wyjściowymi do tak zwanych procesów przemiany, to znaczy do procesów, w których polepsza się ich liczbę oktanową przez ogrzewanie do wysokich temperatur, albo do aromatyzującego uwodorniania rozkładowego. Oczyszczony wodorem olej średni jest cennym materiałem do przemiany na benzyny, a oczyszczone wodorem oleje ciężkie nadają się do wytwarzania olejów smarowych oraz (lub) do przemiany drogą krakowania lub uwodorniania rozkładowego na oleje średnie lub benzyny. Okazało się, iż korzystnie jest przerabiać oleje średnie, np. otrzymane drogą uwodorniania węgla i rafinowane za pomocą wodoru według wynalazku niniejszego w temperaturach od 420 do 440° C, w ilości 35 do 45% w stosunku do benzyny i rozkładać produkty reakcji wrzącej wyżej niż benzyny na benzynę, najlepiej w obecności katalizatorów według wynalazku niniejszego, osadzonych na materiałach nośnych.

Również nadaje się wynalazek niniejszy z korzyścią do ulepszania lub wytwarzania drogą rafinowania za pomocą wodoru

węglowodorów wyżej wrzących, jak olejów smarowych.

Wynalazek niniejszy nadaje się również do cieplnego traktowania węglowodorów bogatych w wodór za pomocą węglowodorów lub substancji bitumicznych, ubogich w wodór, np. podczas przemiany paliw o poślednich właściwościach przeciwstukowych na paliwa o dobrych właściwościach, jak np. benzyn otrzymywanych podczas przemiany tlenków węgla za pomocą wodoru, ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, za pomocą małych ilości smoły, produktów otrzymywanych podczas ługowania pod ciśnieniem i podobnych.

Katalizatory według wynalazku niniejszego można stosować do ługowania węgla pod ciśnieniem przy zastosowaniu wodoru lub bez niego.

Również można katalizatory te stosować do cieplnego traktowania materiałów węglowych, jak np. olejów węglowodorowych, za pomocą węglowodorów gazowych, jak butanu, propanu itd.

Katalizatory powyższe można również stosować do wytwarzania cennych węglowodorów z ciekłych, półstałych lub topliwych materiałów węglowych, nadających się do destylacji i zawierających związki asfaltowe, przy czym wspomniane materiały wyjściowe, zwłaszcza takie, jakich nie poddawano traktowaniu cieplnemu powyżej 800° C, zwłaszcza produkty destylacji rozkładowej stałych materiałów węglowych, traktuje się w fazie ciekłej za pomocą gazów uwodorniających w obecności wspomnianych katalizatorów, stosowanych w dużym stężeniu, z przepływem od 0,2 do 1,5 kg, najlepiej 0,3 do 0,8 kg na godzinę na jeden litr przestrzeni reakcyjnej, pod ciśnieniem co najmniej 50 atm i w temperaturze od 270 do 420° C, najlepiej poniżej 400° C, a zwłaszcza stosując katalizatory silnie uwodorniające tak, aby temperatura podczas głównego zabiegu trak-

owania nie leżała wyżej 380°C , a sam zabieg prowadzony był najlepiej w temperaturze od 300 do 380°C , przy czym wspomniane warunki należy uzgodnić tak, aby zawartość substancji asfaltowych, zwłaszcza asfaltów prawdziwych, zmniejszyć przy postępowaniu ciągłym co najmniej o 90% , wytworzyć na nowo mniej niż 5% , najlepiej mniej niż $2,5\%$ węglowodorów gazowych w odniesieniu do węgla zawartego w materiale wyjściowym oraz wytworzyć mniej niż 20% produktów wrzących poniżej 350°C , po czym można stosować energiczniejsze warunki reakcji.

Przykład I. Olej średni, wrzący w zakresie temperatur od 200 do 325°C , otrzymany przez uwodornianie rozkładowe węgla bitumicznego, prowadzi się w 495°C razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm nad katalizatorem utworzonym z dokładnej mieszaniny zawierającej 90 części siarczku żelazawego i 10 części dwusiarczku wolframu. Przepływ wynosi do $0,5\text{ kg}$ na jeden litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę.

Otrzymuje się przy tym produkt zawierający 40% benzyny i 60% oleju średniego. Olej ten wprowadza się ponownie do naczynia reakcyjnego. Benzyna nie zawiera fenolu i siarki, posiada liczbę oktanową 89 i jest doskonałym paliwem do silników o dobrych właściwościach przeciwstukowych, tak że można ją również stosować do polepszania innych benzyn. Przy destylacji można z tej benzyny otrzymać 12% toluenu.

Przykład II. Olej średni, otrzymany drogą rozkładowego uwodorniania węgla brunatnego ze środkowych Niemiec, przeprowadza się razem z wodorem w temperaturze 500°C i pod ciśnieniem 220 atm nad katalizatorem utworzonym z dokładnej mieszaniny złożonej z 85 części siarczku manganu i 15 części dwusiarczku molibdenu. Przepływ wynosi $0,5\text{ kg}$ na jeden litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę.

Tak otrzymany produkt zawiera 50% benzyny o liczbie oktanowej 75 i nadaje się między innymi do silników samolotowych o dużym stopniu sprężenia.

Przykład III. Surowy benzol ciężki prowadzi się najpierw w celu rafinowania nad kawałkami prasowanego dwusiarczku wolframu w temperaturze 200°C pod ciśnieniem 200 atm razem z wodorem i następnie w temperaturze 490°C nad katalizatorem utworzonym z dokładnej mieszaniny zawierającej 90 części siarczku żelazawego i 10 części dwusiarczku wolframu. Przepływ wynosi $0,75\text{ kg}$ na jeden litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę.

W ten sposób otrzymuje się produkt zawierający 60% składników wrzących do 185°C , 5% benzenu, 15% toluenu i 15% ksylenu. Reszta składa się z wyżej wrzących węglowodorów aromatycznych, nadających się dobrze jako rozpuszczalniki do lakierów albo jako środki przeciwstukowe do benzyn.

Przykład IV. Nad katalizatorem, umieszczonym nieruchomo w naczyniu reakcyjnym i utworzonym z dokładnej mieszaniny złożonej z 85 części siarczku żelazawego i 15 części kwasu molibdenowego, prowadzi się olej średni, otrzymany drogą rozkładowego uwodorniania węgla bitumicznego, łącznie z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 500°C . Otrzymuje się produkt, który składa się w 37% z benzyny, która składa się w połowie z węglowodorów aromatycznych i posiada liczbę oktanową 86 . Olej średni, który nie został przemieniony na benzynę, wprowadza się ponownie do naczynia reakcyjnego.

Przykład V. Olej średni, wrzący w zakresie temperatur od 200 do 325°C i otrzymany drogą rozkładowego uwodorniania węgla bitumicznego, ogrzewa się w węzownicy, uwodornia wstępnie w naczyniu wytrzymałym na wysokie ciśnienie w temperaturze 240°C i pod ciśnieniem 250 atm

w obecności dwusiarczku wolframu i poddaje rozszczepiającemu uwodornianiu rozkładowemu w naczyniu reakcyjnym, którego pojemność jest cztery razy większa niż naczynia pierwszego, przy czym temperatura w tym drugim naczyniu wynosi 502°C, a ciśnienie utrzymuje się takie samo, jak przy uwodornianiu wstępnym. Katalizator stosowany podczas drugiego zabiegu postępowania jest utworzony z 80 części węgla aktywnego, aktywowanego dodatkowo drogą traktowania parą wodną w temperaturze 800°C, na którym osadzono dokładną mieszaninę składającą się z 12 części siarczku żelazawego i 8 części dwusiarczku wolframu. Przepływ wynosi 0,5 kg oleju średniego na jeden litr przestrzeni reakcyjnej na godzinę.

Otrzymuje się produkt składający się z 60% benzyny (koniec destylacji—200°C) i 40% oleju średniego. Z benzyny można wyodrębnić 8,5% benzenu i 11% toluenu.

Przykład VI. 85 części siarczku żelazawego miesza się dokładnie z 15 częściami

mi dwusiarczku wolframu i sprasowuje na kuleczki. Prowadząc pary surowego krezolu z węgla bitumicznego nad tym katalizatorem w temperaturze 450°C pod ciśnieniem 200 atm otrzymuje się produkt składający się w 99% z oleju obojętnego. W oleju obojętnym znajduje się 66% węglowodorów aromatycznych, głównie toluen. Zamiast wspomnianego katalizatora można stosować dokładną mieszaninę siarczku żelaza i dwusiarczku wolframu otrzymaną przez poddanie mieszaniny składającej się z 87 części tlenku żelaza i 13 części dwusiarczku wolframu działaniu siarkowodoru w 400°C.

W poniższej tabeli zestawione są w celu porównania wyniki otrzymane w ten sposób z wynikami otrzymanymi w tych samych warunkach, lecz 1) z samym dwusiarczkiem wolframu, 2) z samym siarczkiem żelazawym (FeS) i 3) z mieszaniną składającą się z 85% dwusiarczku wolframu i 15% siarczku żelazawego (FeS).

Katalizator	WS_2	FeS	85% WS_2 15% FeS	15% WS_2 85% FeS
Procent obojętnego oleju	100	80	98	99
Zawartość węglowodorów aromatycznych w obojętnym oleju %	3	27	5	66

Z tego porównania widać silne swoje działanie mieszaniny katalitycznej według wynalazku w kierunku wytwarzania węglowodorów aromatycznych.

Przykład VII. Tlenek żelaza miesza się dokładnie z 1% metalicznego wolframu i mieszaninę przemienia się na siarczki przepuszczając siarkowódor w temperaturze 380°C. Stosując powyższy katalizator do traktowania surowego krezolu, pochodzącego z węgla bitumicznego, w tych samych warunkach jak w przykładzie VI, otrzymuje się produkt zawierający 97%

oleju obojętnego, który zawiera 50% węglowodorów aromatycznych. Stosując siarczki żelazawy, otrzymany drogą siarkowodorowania tlenku żelaza, bez dodatku wolframu, otrzymuje się produkt — olej obojętny o zawartości 27% węglowodorów aromatycznych.

Przykład VIII. Stal specjalną, zawierającą 22,7% wolframu, 0,5% molibdenu, 1,1% niklu, 1,4% wanadu, rozdrabnia się na drobne wiórki i traktuje siarkowodem w temperaturze 450°C. Surowe ksylenole, otrzymane z produktu upłynniania

węgla bitumicznego, prowadzi się nad siarkowanym katalizatorem razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 450°C. Produkt końcowy składa się w 90% z olejów obojętnych, które zawierają 65% węglowodorów aromatycznych.

Przykład IX. Katalizator składający się z 80% siarczku żelazawego i 20% kwasu wolframowego umieszcza się nieruchomo w rurze wytrzymałej na wysokie ciśnienie i ogrzewa do 490°C. Prowadząc nad tym katalizatorem pary surowego krezolu razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm otrzymuje się produkt, który składa się w 95% z oleju obojętnego, zawierającego 60% węglowodorów aromatycznych.

Przykład X. Olej średni, wrzący w zakresie temperatur od 200 do 325°C i otrzymany drogą uwodorniania węgla bitumicznego, ogrzewa się w wężownicy, uwodornia wstępnie w temperaturze 350°C pod ciśnieniem 260 atm w obecności dwusiarczku wolframu i poddaje uwodornianiu rozkładowemu w naczyniu reakcyjnym o pojemności czterokrotnie większej niż pojemność pierwszego naczynia w temperaturze 502°C pod tym samym ciśnieniem, jakie stosuje się w czasie uwodorniania wstępnego. Podczas tego uwodorniania rozkładowego stosuje się jako katalizator mieszaninę składającą się z 80 części siarczku żelazawego i 20 części dwusiarczku wolframu. Tak otrzymany produkt zawiera 30% benzyny (o końcowym punkcie wrzenia podczas destylacji 200°C). Produkt ten destyluje się, a pozostały olej poddaje uwodornianiu w drugim naczyniu reakcyjnym w temperaturze 505°C i pod ciśnieniem 260 atm. W czasie tego ostatniego traktowania stosuje się katalizator utworzony z 80 części węgla aktywnego, preparowanego drogą traktowania koksu z węgla brunatnego za pomocą pary w temperaturze 800°C, na którym osadzono dokładną mieszaninę składającą się z 12 części siarczku żelazawego i 8 części siarczku

molibdenu. Otrzymany produkt zawiera 56% benzyny (o końcowym punkcie wrzenia podczas destylacji 200°C). Nieprzemieniony olej średni wprowadza się ponownie do drugiego zabiegu uwodorniania.

Benzyny otrzymane w obu zabiegach miesza się ze sobą i węglowodory aromatyczne łączy mieszaniną ciekłego dwutlenku siarki i propanu w temperaturze 80°C poniżej zera. Węglowodory aromatyczne, otrzymane w ten sposób, frakcjonuje się drogą destylacji, otrzymując 8 części benzenu i 11 części toluenu na 100 części benzyny.

Przykład XI. Olej średni, wrzący w zakresie temperatur od 200 do 325°C i otrzymany drogą uwodorniania rozkładowego węgla bitumicznego, nagrzewa się w wężownicy i poddaje wstępnemu uwodornieniu wodorem w naczyniu wytrzymałym na wysokie ciśnienie w obecności dwusiarczku wolframu w temperaturze 225°C pod ciśnieniem 250 atm. Otrzymane produkty prowadzi się następnie do drugiego naczynia wytrzymałego na wysokie ciśnienie, w którym traktuje się te produkty w temperaturze 505°C wodorem pod ciśnieniem 250 atm. Drugie naczynie reakcyjne zawiera nieruchomo umieszczony katalizator utworzony z 80 części węgla aktywnego, otrzymanego na drodze aktywacji parą wodną w temperaturze 800°C, 12 części siarczku żelazawego i 8 części siarczku wolframu. Składniki wrzące do 170°C i niezawierające praktycznie biorąc fenolu oddestylowuje się z otrzymanego produktu. Resztę poddaje się uwodornianiu rozkładowemu podczas drugiego zabiegu w obecności katalizatora, składającego się z mieszaniny 80 części siarczku żelazawego i 20 części dwusiarczku wolframu, w temperaturze 505°C pod ciśnieniem 250 atm. W ten sposób powoduje się dalsze rozszczepienie aż do benzyn oraz praktycznie biorąc całkowitą redukcję fenoli. Benzynę oddestylowuje

się, a olej średni wprowadza ponownie do pierwszego zabiegu.

Frakcje benzynowe, otrzymane podczas obu zabiegów, miesza się ze sobą i łąguje z nich węglowodory aromatyczne mieszaniną ciekłego dwutlenku siarki i propanu w temperaturze 80° C poniżej zera. Tak otrzymane węglowodory frakcjonuje się na drodze destylacji, otrzymując ze 100 części mieszaniny benzynowej 8 części benzenu i 11 części toluenu.

Przykład XII. Olej średni, otrzymany drogą uwodorniania rozkładowego węgla brunatnego, ogrzewa się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w ogrzewaczu, ogrzewanym gazem do temperatury 510°C, i następnie wprowadza się do pionowego naczynia reakcyjnego, podobnego do wieży. Wieża ta jest wypełniona w 80% katalizatorem składającym się z 80 części siarczku żelazowego i 20 części dwusiarczku molibdenu. Pozostałe 20% przestrzeni reakcyjnej, które znajdują się w górnej części wieży, wypełnia się katalizatorem składającym się z 80 części aktywowanej ziemi bielącej, służącej jako materiał nośny, i 12 części siarczku żelazowego oraz 8 części siarczku wolframu. W ten sposób otrzymuje się produkt reakcji składający się w 52% z węglowodorów wrzących do 180°C.

Składniki tego produktu wrzące powyżej 180 lub 200°C wprowadza się ponownie do naczynia reakcyjnego razem ze świeżym materiałem wyjściowym. Otrzymuje się w ten sposób mieszaniny zawierające benzen, toluen i ksylen, których można używać jako paliwa niestukającego do silników i z których można wyodrębnić benzen i homologii benzenu.

Przykład XIII. Pozostałość po krakowaniu, wrzącą powyżej 325°C, otrzymaną z oleju mineralnego i zawierającą 12% asfaltu, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 600 atm i 485° C nad katalizatorem składającym się z 90% siarczku żela-

zawego i 10% dwusiarczku wolframu. Otrzymuje się produkt zawierający 12% benzyn niestukających i 33% oleju do silników Diesela o liczbie cetenowej 50 i punkcie krzepnięcia 20° poniżej zera. Składniki wrzące powyżej 325°C i zawierające mniej niż 1% asfaltu wprowadza się ponownie do naczynia reakcyjnego razem ze świeżym materiałem wyjściowym.

Przykład XIV. Olej średni, wrzący w zakresie temperatur od 200 do 320°C, zawierający 23% fenoli i otrzymany podczas uwodorniania rozkładowego węgla bitumicznego, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 440°C nad katalizatorem, składającym się z dokładnej mieszaniny zawierającej 80% siarczku żelazowego i 20% dwusiarczku wolframu. Otrzymuje się 27% benzyny (głównie uzyskanej drogą redukcji fenoli) o liczbie oktanowej 73. Olej średni, niezawierający praktycznie biorąc fenoli, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm i w temperaturze 407° C nad katalizatorem utworzonym z 10% dwusiarczku wolframu osadzonego na ziemi bielącej „Terrana”, potraktowanej wstępnie kwasem fluorowodorowym. W taki sposób uzyskuje się 70% benzyny o liczbie oktanowej 80. Benzyny otrzymane w obu okresach miesza się ze sobą, przez co otrzymuje się benzynę o liczbie oktanowej 77.

Przykład XV. Smołę, zawierającą 50% składników wrzących do 325°C i otrzymaną drogą gazowania w niskiej temperaturze węgla brunatnego ze środkowych Niemiec, prowadzi się razem z wodorem pod ciśnieniem 600 atm nad katalizatorem składającym się z dokładnej mieszaniny, złożonej z 80% siarczku żelazowego i 20% dwusiarczku wolframu, i umieszczonym nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej, przy czym temperatura przy wejściu do naczynia reakcyjnego wynosi 400°C, a przy wylocie posiadają produkty reakcji 430°C. Otrzymuje się produkt składający się w 65% ze

składników wrzących do 325° C, w 20% z czystej parafiny i w 15% z oleju smarowego o wskaźniku lepkości równym 50.

Przykład XVI. Olej średni, otrzymany drogą uwodorniania w fazie ciekłej pod ciśnieniem pozostałości po krakowaniu, oczyszcza się wodorem przepuszczając go wraz z wodorem pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 350° C nad katalizatorem składającym się z 80% siarczku żelazawego i 20% dwusiarczku wolframu, przy czym ilość przerabianego materiału dobiera się tak, aby nie tworzyła się benzyna. Tak traktowany olej prowadzi się następnie pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 415° C nad katalizatorem zawierającym 10% dwusiarczku wolframu i osadzonym na ziemi bielącej „Terrana” potraktowanej wstępnie fluorowodorem. Tak otrzymana benzyna posiada liczbę oktanową 69,5. Nieprzemieniony lub niedostatecznie przemieniony olej średni wprowadza się ponownie do procesu.

Jeżeli materiał wyjściowy prowadzi się nad wspomnianym katalizatorem bezpośrednio bez traktowania wstępnego zgodnie z wynalazkiem niniejszym, to otrzymuje się tylko połowę tej ilości benzyn w jednostce czasu, a otrzymana benzyna posiada liczbę oktanową równą tylko 62.

Przykład XVII. Węglan niklu i kwas wolframowy w stosunku cząsteczkowym 1 : 2 urabia się z wodą na pastę, suszy, miele i przemienia na mieszaninę siarczków działaniem siarkowodoru w podwyższonej temperaturze. Tak otrzymaną mieszaninę siarczków niklu i wolframu miesza się dokładnie z wytrąconym siarczkiem żelazawym w stosunku 15 : 85 części wagowych, prasuje na kulki i wypełnia nimi naczynie reakcyjne.

Pary benzyny, zawierające 15% fenoli, i pary benzyny, częściowo wolne od fenoli, 31% naftenów i 32% węglowodorów aromatycznych, otrzymanych drogą uwodorniania rozkładowego węgla bitumicznego,

prowadzi się razem z wodorem nad tym katalizatorem w temperaturze 475° C pod ciśnieniem 50 atm. W ten sposób otrzymuje się benzynę, która praktycznie biorąc nie zawiera fenoli, a zawiera 15% naftenów i 59% węglowodorów aromatycznych. Liczba oktanowa produktu wynosi 88 w porównaniu do 80, jaką posiadał materiał wyjściowy.

Przykład XVIII. Siarczek żelaza wytrąca się z roztworu siarczanu żelazowego przez dodanie roztworu siarczku amonu. Osad filtruje się, przemycza i suszy w strumieniu wodoru w ciągu kilku godzin w temperaturze stopniowo podwyższonej do 400° C. 90 części wagowych tak otrzymanego siarczku napawa się roztworem 14 części wagowych tiowolframianu amonu w roztworze siarczku amonu i otrzymany produkt suszy przez kilka godzin w strumieniu wodoru w temperaturze wzrastającej do 400° C. Katalizator przerabia się na odpowiednie kształtki, którymi wypełnia się naczynia reakcyjne, wytrzymałe na wysokie ciśnienie.

Nad tym katalizatorem prowadzi się razem z wodorem pozostałość po krakowaniu, która zawiera 5,3% składników wrzących do 325° C, a w części wrzącej powyżej 325° C — 5% asfaltu, w temperaturze 475° C pod ciśnieniem 600 atm.

Otrzymany produkt zawiera 53% składników wrzących do 325° C i 0,2% asfaltu w pozostałości.

Przykład XIX. 100 litrów oleju średniego, wrzącego w zakresie temperatur od 200 do 325° C zawierającego fenole i otrzymanego na drodze uwodorniania rozkładowego węgla brunatnego ze środków Niemiec, traktuje się — po rozcieńczeniu 100 litrami lekkiej benzyny — 200 litrami upłynnionego dwutlenku siarki w temperaturze 20° poniżej zera. W ten sposób przechodzi 66 litrów oleju średniego do roztworu. Część, która nie przeszła do roztworu, stanowi po usunięciu lekkiej benzyny i ma-

łej ilości rozpuszczonego dwutlenku siarki dobry olej do silników Diesela o liczbie cetenowej 66,5, niewykazujący właściwości nagryzania.

Składniki ubogie w wodór destyluje się po odparowaniu ciekłego dwutlenku siarki, następnie ogrzewa razem z wodorem i poddaje wstępnemu traktowaniu wodorem w małym naczyniu reakcyjnym w temperaturze około 235°C i pod ciśnieniem około 250 atm w obecności dwusiarczku wolframu.

Tak otrzymane produkty poddaje się następnie uwodornianiu rozkładowemu w temperaturze około 502°C i pod ciśnieniem 250 atm w naczyniu reakcyjnym o czterokrotnie większej pojemności niż naczynie pierwsze. Katalizator umieszcza się nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej. Jest on utworzony z mieszaniny 80 części siarczku żelazowego i 20 części dwusiarczku wolframu. Przepływ wynosi 0,75 kg na litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę.

Otrzymuje się produkt składający się w 60% z benzyny i w 40% z oleju średniego. Z benzyny, która praktycznie biorąc nie zawiera fenoli i siarki, a która posiada liczbę oktanową 80,5, można wyodrębnić 9,5% toluenu.

Przykład XX. 100 litrów oleju średniego, wrzącego w zakresie temperatur od 190 do 325°C i otrzymanego drogą krakowania niemieckiego oleju mineralnego pod ciśnieniem, rozcieńcza się 80 litrami benzyny lekkiej i następnie traktuje w 40° poniżej zera 200 litrami ciekłego dwutlenku siarki, przy czym 28 litrów oleju średniego przechodzi do roztworu. Część nierozpuszczona jest bardzo dobrym olejem do silników Diesela i posiada liczbę cetenową 73.

Rozpuszczone składniki ubogie w wodór traktuje się w dalszym ciągu, jak opisano w przykładzie XIX. W ten sposób otrzymuje się produkt zawierający 52% benzyny (o końcu wrzenia 200°C) i 48% oleju średniego.

Benzyna posiada liczbę oktanową 82 i zawiera 9,5% toluenu.

Przykład XXI. Roztwór 33 g tiomolibdenianu amonu w 500 cm³ roztworu siarczku amonu (15%-owego) wlewa się mieszając do wodnego roztworu 250 g siarczanu żelazawego. Czarny osad siarczku żelaza i tiomolibdenianu żelaza oddziela się przez filtrowanie, przemywa, suszy bez dostępu powietrza i ogrzewa do 400°C z wodorem, do którego dodano około 20% siarkowodoru. Po ochłodzeniu sprasowuje się katalizator składający się z 80 części siarczku żelaza i 20 części siarczku molibdena na kulki.

Jeżeli nad tym katalizatorem przepuszcza się pary oleju średniego, otrzymanego z pozostałości po krakowaniu amerykańskiego oleju asfaltowego drogą uwodorniania rozkładowego w fazie ciekłej i posiadającego liczbę cetenową 20, razem z wodorem w temperaturze 440°C pod ciśnieniem 250 atm, to otrzymuje się olej do silników Diesela o liczbie cetenowej 50.

Przykład XXII. Roztwór 20 g kwasu wolframowego w 250 cm³ roztworu 20%-owego amoniaku dodaje się mieszając do wodnego roztworu 246 g krystalicznego chlorku żelaza i następnie dodaje się dalsze ilości roztworu amoniakalnego, aż do zupełnego wytrącenia żelaza. Otrzymany osad składający się z wodorotlenku żelaza i wolframianu żelaza oddziela się drogą sączenia i przemienia na mieszaninę siarczków działaniem siarkowodoru w 400°C.

Jeżeli nad tym katalizatorem prowadzi się pary oleju średniego, wrzącego w zakresie temperatur między 200 i 325°C, który otrzymano na drodze uwodorniania rozkładowego węgla bitumicznego, z dodatkiem wodoru pod ciśnieniem 250 atm w temperaturze 505°C, to otrzymuje się 35% benzyny i 65% oleju średniego, który rozszczepia się w dalszym ciągu w naczyniu reakcyjnym do benzyny. Liczba oktanowa benzyny wynosi 88.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania lub ulepszania ciekłych lub topliwych węglowodorów, jak benzyny, rozpuszczalników, olejów do silników Diesela, olejów paliwowych, olejów smarowych, parafiny albo węglowodorów gazowych, drogą poddawania materiałów węglowych, zawierających więcej niż 1 atom węgla w cząsteczce, traktowaniu cieplnemu w temperaturze od 180° do 700°C, zwłaszcza 250° do 650°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym, np. 20, 50, 300, 800 lub 1 000 atm albo wyższym, powodującemu w cząsteczce materiału wyjściowego albo w części wyjściowego materiału węglowego rozerwanie wiązań między atomami węgla albo wiązań między węglem i innymi pierwiastkami lub usuwanie asfaltów albo żywic lub związków powodujących tworzenie się tychże, znamieny tym, że reakcje przeprowadza się w obecności katalizatorów, składających się z mieszaniny oraz (lub) związków chemicznych składnika (a), zawierającego jeden lub kilka metali o liczbie porządkowej od 25 do 30 i o łagodnym działaniu uwodorniającym, w postaci związków siarki, zwłaszcza siarczków lub związku fosforu, zwłaszcza fosforanu (np. obojętnego fosforanu cynku) i składnika (b), zawierającego jeden lub kilka metali o liczbie porządkowej co najmniej 42 grupy czwartej do siódmej układu okresowego pierwiastków i o działaniu silnie uwodorniającym, lub wanad, chrom, nikiel, kobalt albo związki tych metali, przy czym zawartość składnika (a) w katalizatorze jest większa niż zawartość składnika (b).

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w którym stosunek wagowy składnika (a) do składnika (b) wynosi co najmniej 51 do 49.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w którym stosunek wagowy składnika (a)

do składnika (b) leży między 55 : 45 i 99,5 : 0,5.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego poszczególne składniki są ściśle zmieszane ze sobą.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że stosuje się katalizator zawierający niższy siarczek metalu składnika (a), jeżeli są już dwa siarczki takiego metalu lub większa ich liczba.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że niższym siarczkiem jest siarczek żelazawy.

7. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stosuje się katalizator, którego składnik (a) zawiera siarczan żelazawy, siarczan miedzi, siarczan cynku, siarczan manganu albo siarczyny, tiosiarczany, merkaptidy lub tiosole tych metali.

8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w którym tiosiolem składnika (a) jest sól żelaza, cynku, manganu lub miedzi i tiokwasu utworzonego z metalu składnika (b).

9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w którym składnikiem (b) są tlenki, wodorotlenki, siarczki, siarczany, tiokwasy lub sole tychże, merkaptidy lub inne związki siarki, związki chlorowcowe, selenki, telurki, fosforany, węglany lub sole kwasów organicznych, molibdenu, cyny, wolframu, renu, uranu, chromu, niklu lub kobaltu.

10. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że oba składniki (a) i (b) stosuje się w postaci uprzednio przygotowanych siarczków.

11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że stosuje się katalizator, w skład którego wchodzi składnik (a) — siarczki metalu i składnik (b) — tlenek metalu.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że stosuje się katalizator składający się zasadniczo całkowicie z miesza-

niny składników (a) i (b) w stosunkach podanych w zastrz. 1 (katalizator stężony).

13. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamienny tym, że stosuje się katalizator osadzony na materiale nośnym albo zmieszany z tym materiałem (katalizator rozcieńczony).

14. Sposób według zastrz. 13, znamienny tym, że jako materiał nośny stosuje się węgiel aktywny.

15. Sposób według zastrz. 1 — 14, znamienny tym, że stosuje się siarkę jako taką w postaci jej związków lub chlorowce, związki amonu lub związki węglowe tychże w odpowiednich stosunkach, dobranych w zależności od spodziewanych wyników, w połączeniu z mieszaniną albo razem z mieszaniną składników (a) i (b).

16. Sposób według zastrz. 1 — 15, znamienny tym, że katalizator umieszcza się nieruchomo w przestrzeni reakcyjnej.

17. Sposób według zastrz. 1 — 16, znamienny tym, że stosuje się katalizator w postaci kawałków o kształcie nieregularnym albo w postaci małych sześcianów, kulek, cylindrów, pierścieni, gwiazd, słupów, sit, kształtek żłobkowanych.

18. Sposób według zastrz. 1 — 17, znamienny tym, że postępowanie prowadzi się z dodatkiem wodoru lub gazu zawierającego dostateczną ilość wolnego wodoru w temperaturach od 250 do 650° C i pod ciśnieniem wyższym od 50 atm.

19. Sposób według zastrz. 1 — 18, znamienny tym, że pracuje się w obecności katalizatora, w którym stosunek silnie uwodorniającego składnika (b) wynosi co

najmniej 10 części na 90 części wagowych łagodnie uwodorniającego składnika (a).

20. Sposób według zastrz. 1 — 19, znamienny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się składniki ubogie w wodór, otrzymane przez wydzielanie z mieszaniny, składającej się ze składników bogatych w wodór i składników ubogich w wodór, przy pomocy rozpuszczalników selektywnych.

21. Sposób według zastrz. 1 — 18, znamienny tym, że rozkład materiałów wyjściowych uskutecznia się w obecności mieszanin katalizatorów na materiałach nośnych, przy czym przed rozkładem poddaje się traktowaniu cieplnemu w obecności wspomnianych mieszanin katalizatorów bez materiałów nośnych, przy czym to ciepłe traktowanie przeprowadza się w zależności od okoliczności na materiałach wyjściowych albo na produktach wytworzonych.

22. Sposób według zastrz. 1 — 18, znamienny tym, że wpięrw poddaje się materiały wyjściowe uwodornianiu wstępnemu w obecności katalizatorów silnie uwodorniających, jak samego dwusiarczku wolframu, zanim podda się je właściwemu traktowaniu cieplnemu.

N. V. Internationale
Hydrogeneerings
Octrooien Maatschappij
(International Hydrogenation
Patents Company)
Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy