

Warszawa, 12 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 13 / 00

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23159.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób prowadzenia reakcyj katalitycznych.

Patent dodatkowy do patentu Nr. 19318.

Zgłoszono 28 grudnia 1934 r.

Udzielono 1 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 11 stycznia 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 8 listopada 1948 r.

W patencie Nr 19318 opisany jest sposób wykonywania reakcyj katalitycznych, zwłaszcza wytwarzania węglowodorów wartościowych przez uwodornianie pod ciśnieniem lub krakowanie materiałów, zawierających węgiel; według tego sposobu jako katalizatory stosuje się siarczki metali, otrzymywane przez rozkład sulfosoli.

Stwierdzono obecnie, że bardzo korzystne działanie wykazują siarczki metali, które otrzymuje się przez przemianę sulfosoli zapomocą związków metali, zwłaszcza związków metali ciężkich, w wod-

nym roztworze lub w obecności rozpuszczalników organicznych.

Sulfosole otrzymuje się w znany sposób, np. przez wprowadzenie siarkowodoru do wodnych roztworów soli lub też przez dodanie odpowiednich siarczków do tych roztworów wodnych. Do wytwarzania katalizatorów stosuje się sulfosole miedzi, cyny, wanadu, antymonu, arsenu, molibdeny, wolframu, chromu, renu lub germanu wraz z wodnymi roztworami lub zawiesinami związków metali, zwłaszcza metali ciężkich 1 — 8 grupy, np. z halogenkami, siarczanami, azotanami, tlenkami,

Przy wytwarzaniu katalizatora rozpuszcza się zarówno sulfosól, jak i związek metalu, w jednym lub dwóch z wymienionych rozpuszczalników, całkowicie lub częściowo, w temperaturze zwykłej lub podwyższonej. Następnie obydwa roztwory względnie obie zawiesiny łączy się ze sobą, mieszając i przepuszczając przez nie lotny związek siarki, zwłaszcza siarkowodór lub siarczek węgla, w temperaturze zwykłej lub podwyższonej i pod ciśnieniem zwykłym lub podwyższonym. Wytrąca się przytem siarczek dwu lub większej liczby metali. Naprzykład przez połączenie dwóch roztworów, z których jeden zawiera sulfowolframian amonu, rozpuszczony w cykloheksyloaminie, a drugi — chlorek kobaltu, rozpuszczony w acetonie, wytrąca się siarczek kobaltowo-wolframowy. Można również łączyć ze sobą roztwory lub zawiesiny, zawierające całkowicie lub częściowo rozpuszczone względnie w zawiesinie więcej niż dwa związki metali lub sulfosole.

Powstałe siarczki można suszyć i dodatkowo traktować gazami, np. wodorem, lotnymi związkami siarki w wyższej temperaturze pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym.

Wytrącanie siarczku można skutecznie również w obecności nośnika takiego, jak np. węgiel aktywny, aktywny kwas

krzemowy, glina aktywna, bentonit, ziemia florydzka, bauksyt, pumeks, magnezyt, magnezja, tlenek chromu i t. d. Siarczek może być umieszczony na nośniku również dopiero po wytrąceniu. Katalizatory można również stosować w mieszaninie z innymi ciałami katalitycznymi, np. z trudno redukującymi się tlenkami metali, np. tlenkiem cynku, tytanu, gliną.

Omawiane katalizatory stosuje się przy wytwarzaniu węglowodorów wartościowych przez uwodornianie pod ciśnieniem surowców, zawierających węgiel, takich, jak węgiel, smoły, oleje mineralne albo produkty ich destylacji lub przemiany. Katalizator można przytem umieścić na stałe w naczyniu reakcyjnym lub też dodawać go w stanie rozdrobnionym w niewielkiej ilości do traktowanego materiału wyjściowego. Katalizator nadaje się również do krakowania ciekłych materiałów, zawierających węgiel, lub do odwodorniania węglowodorów albo ich pochodnych.

Katalizatory, otrzymane w powyżej opisanym sposobie, nadają się również do przeprowadzania i innych reakcji katalitycznych, np. do oczyszczania gazów, do otrzymywania metanolu lub węglowodorów z tlenku węgla i wodoru, do otrzymywania siarkowodoru z pierwiastków, do otrzymywania wodoru lub produktów polimeryzacji z gazów odlotowych przy uwodornianiu pod ciśnieniem albo z gazów, wydzielających się przy krakowaniu.

Przykład I. Świeżo przygotowany roztwór $\frac{1}{2}$ mola czterochlorku tytanu w benzenie dodaje się stopniowo do roztworu jednego mola sulfowolframianu amonu w cykloheksyloaminie, przyczem całość studzi się wodą. Wytrącony brunatny osad odsącza się i uwalnia od zawartego jeszcze w nim rozpuszczalnika przez wylugowanie niżej wrzącami rozpuszczalnikami, np. acetonem lub alkoholem, poczem poddaje dodatkowemu traktowaniu su-

chym wodorem z domieszką siarkowodoru w temperaturze 300° — 400°C.

Szaro-czarną masę, otrzymaną w ten sposób, kształtuje się następnie pod ciśnieniem w prasie hydraulicznej lub w tablet-karce.

Katalizator umieszcza się na stałe w rurze ciśnieniowej i ogrzewa do 410°C w strumieniu wodoru pod ciśnieniem 200 atm. Jeżeli w tej samej temperaturze i pod tem samem ciśnieniem przeprowadza się nad katalizatorem razem z wodorem pary oleju gazowego (o granicach wrzenia 200° — 350°), otrzymanego przy krakowaniu niemieckiego oleju ziemnego, wówczas otrzymuje się w jednym procesie roboczym produkt, zawierający 70% benzyny, którą można bez dodatkowego rafinowania stosować bezpośrednio w silnikach, oraz 30% oleju świetlnego.

Przykład II. 1 mol wodnego roztworu chlorku kobaltu łączy się z przygotowanym na zimno 1 molem 5%-owego wodnego roztworu sulfowolframanu amonu. Wytrącony czarny związek odsącza się, przemywa wodą, suszy w atmosferze azotu, a następnie traktuje w temperaturze 350° — 360°C strumieniem suchego wodoru.

Katalizator, ukształtowany zapomocą

prasy, umieszcza się na stałe w piecu ciśnieniowym i w temperaturze 430°C przeprowadza nad nim olej średni, otrzymany przez uwodornienie pod ciśnieniem środkowo-niemieckiego węgla brunatnego, w postaci pary razem z wodorem pod ciśnieniem 250 atm. W ten sposób otrzymuje się produkt, zawierający 60% benzyny, wolnej od fenoli. Pozostałe 40% produktu razem ze świeżym olejem średnim przeprowadza się ponownie nad katalizatorem i przetwarza w benzynę.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób prowadzenia reakcyj katalitycznych zapomocą katalizatorów, otrzymywanych przez rozkład sulfosoli, według patentu Nr 19 318, znamienny tem, że rozkład sulfosoli uskutecznia się zapomocą związków metali, zwłaszcza związków metali ciężkich, w roztworze wodnym, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika organicznego .

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