

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32078

Kl. 23 b, 1/04

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n/M.

C¹⁰ g. 11/02

Sposób rozszczepiania lub uwodorniania pod ciśnieniem materiałów zawierających węgiel

Zgłoszono 5 sierpnia 1938

Udzielono 3 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 9 sierpnia 1937 dla zastrz. 1; 12 sierpnia 1937 dla zastrz. 3, 4; 16 sierpnia 1937 dla zastrz. 7; 26 lutego 1938 dla zastrz. 5; 28 lutego 1938 dla zastrz. 6; 9 maja 1938 dla zastrz. 2 (Niemcy)

Stwierdzono, że przy rozszczepianiu olejów węglowodorowych i uwodornianiu pod ciśnieniem węgla, smoły i olejów mineralnych uzyskuje się szczególnie dobre wyniki, jeżeli zastosuje się katalizatory, otrzymywane przez strącanie związków metali z odpowiednich roztworów ich soli, które uprzednio zmieszano z wilgotnym żelazem krzemionkowym.

Żel krzemionkowy wytwarza się z roztworów soli, zawierających krzem, przez dodawanie odpowiednich środków strącających, np. z roztworu szkła wodnego przez dodawanie kwasu. Żel krzemionkowy, otrzymany w ten sposób, miesza się z roz-

tworem jednej lub kilku soli metali 2—8-mej grupy układu okresowego. Do tego celu nadają się zwłaszcza sole magnezu, a obok nich sole wapniowców, tytanu, cyny, cynku, metali 5 i 6-ej grupy układu okresowego lub grupy żelaza. Po zmieszaniu żelaz z roztworem soli dodaje się środka strącającego, np. amoniaku, węglanu amonu, siarczku amonu lub ługów potasowych. Środka strącającego można dodawać do żelaz również i przed dodawaniem roztworu soli metali. Przed zmieszaniem roztworu soli metali lub środka strącającego z żelaz niekoniecznie należy usunąć z żelaz wodną ciecz.

Bardzo odpowiednie mieszaniny katalizatorów otrzymuje się wówczas, gdy roztwory soli, z których daje się strącać żel krzemionkowy, miesza się z roztworem jednej lub wielu soli metali unikając przy tym strącania, a następnie dodaje się jednego lub kilku środków strącających, przez co strąca się zarówno żel, jak i żądany związek metalu. Strącaniu się osadu przy mieszanii roztworów wyjściowych zapobiega się w sposób znany, np. przez dodawanie kwasu, takiego jak rozcieńczony kwas solny. Żel i osad związku metalu można strącać za pomocą tego samego lub za pomocą rozmaitych środków strącających. W przypadku użycia rozmaitych środków strącających najpierw dodaje się środka powodującego utworzenie się żelu, a następnie środka służącego do strącania związku metalu.

Żel wraz ze strąconym na nim związkiem metalu oddziela się od rozpuszczalnika, przemywa i suszy. W ten sposób otrzymuje się katalizator, w którym związek metalu znajduje się w stanie znacznego rozdrobnienia. Przez zwykłe zmieszanie żelu z uprzednio strąconym związkiem metalu nie można nawet przy najdokładniejszym zmieszaniu otrzymać katalizatora o takiej samej aktywności.

Zełe zawierające związki metali, uwolnione od rozpuszczalnika, można przed użyciem ich ogrzewać do wysokiej temperatury, np. 450—800°C, ewentualnie w obecności gazów o działaniu redukującym.

Można również żel krzemionkowy mieszać w stanie wilgotnym z roztworem soli metali i mieszaninę odparowywać do sucha, a następnie ogrzewać ją dalej do temperatur takich, jak 250°C, ewentualnie do jeszcze wyższych, np. 300—400°C, aby sole metali, zawarte w żelu, przeprowadzić w inne związki.

Mieszaninę żelu i roztworu soli metali można również odparowywać w temperaturze około 100°C, przed odparowywaniem

do sucha przefiltrowywać, pozostałość ewentualnie przemywać w celu usunięcia środka strącającego, użytego do wytworzenia żelu, a następnie suszyć i ewentualnie ogrzewać do wyższej temperatury.

Żel można również przed dodaniem roztworu soli metali uwolnić od środka strącającego i następnie dalej postępować w podany sposób.

We wszystkich przypadkach dobiera się taki stosunek ilości żelu do ilości roztworu soli metali, aby katalizator zawierał około 20—90%, najkorzystniej 60—90% żelu. W niektórych przypadkach wystarcza już zawartość żelu poniżej 20%, np. 1—10%.

W wielu przypadkach zwiększa się jeszcze bardziej aktywność katalizatora, jeżeli z katalizatora, wytworzonego w podany sposób, częściowo wyługuje się związek metalu za pomocą kwasów nieorganicznych lub organicznych.

Przy formowaniu katalizatora korzystnie jest dodawać do niego produktów zawierających węgiel, np. grafitu lub koksu, i następnie przeprowadzać formowanie w temperaturze 500—600°C.

Szczególna zaleta katalizatorów, wytworzonych w ten sposób, polega na tym, że po dłuższym użyciu można im bardzo łatwo przywrócić pełną aktywność, np. przez traktowanie gazami utleniającymi w podwyższonej temperaturze.

Dalsze ulepszenie wspomnianych katalizatorów uzyskuje się przez dodawanie do nich kwasu borowego. Kwasu tego można dodawać do żelu w postaci stałej lub ciekłej przed dodaniem roztworu soli metali lub środka strącającego lub po nim, po odsączeniu albo przed odsączaniem lub też podczas ogrzewania. Ilość dodawanego kwasu borowego może się wahać w szerokich granicach. Najkorzystniejszym okazał się dodatek około 5—30% w stosunku do wagi suchej mieszaniny żelu i związku metali.

Do ciepłego traktowania materiałów zawierających węgiel można obok wymienionych katalizatorów stosować również ziemię bielącą lub bauksyt albo podobne materiały. Dodaje się ich do mieszaniny już podczas wytwarzania katalizatora.

Opisywane katalizatory lub ich mieszaniny nadają się zwłaszcza do rozszczepiania materiałów zawierających węgiel, takich jak oleje mineralne, smoły, produkty ługowania stałych materiałów zawierających węgiel, produkty krakowania, produkty uwodorniania pod ciśnieniem węgla, smół, olejów mineralnych, drzewa lub ligniny, jak również frakcje wymienionych olejów. Stosuje się przy tym temperatury około 300—700°C lub wyższe, ciśnienia zwykłe, zmniejszone lub podwyższone, np. ciśnienia 10—200 atm, i prowadzi się proces ewentualnie w obecności gazów, takich jak wodór, para wodna, azot lub tlenki węgla. Katalizatory te nadają się dobrze do rafinującego, rozszczepiającego i aromatyzującego uwodorniania pod ciśnieniem wymienionych produktów, zwłaszcza przy zastosowaniu ciśnień powyżej 300 atm, np. 400—800 atm. W tym przypadku stosuje się katalizatory złożone z kilku związków metali, wytworzone w podany sposób i zawierające krzem i glin oraz — obok nich — metale ciężkie, np. żelazo, kobalt, nikiel, wolfram, molibden, chrom, mangan, wanad lub uran, albo ich związki w ilości 0,5—25% lub większej.

Jeżeli rozszczepianiu lub uwodornianiu pod ciśnieniem poddaje się węglowodory alifatyczne bardzo bogate w wodór, np. węglowodory otrzymane z tlenku węgla za pomocą wodoru, oleje z ropy o podstawie czysto parafinowej lub węglowodory bogate w wodór, otrzymane przez uwodornianie pod ciśnieniem albo za pomocą rozpuszczalników selektywnych, zawierających co najmniej 15 g wodoru na 100 g węgla, albo frakcje tych produktów, wówczas do uzyskiwania benzyny z dużą wydajnością,

przy małym tworzeniu się gazów nadają się zwłaszcza takie katalizatory, jakie wytworzono sposobem podanym z mieszaniny żelu krzemionkowego z roztworem soli magnezu. Szczególnie korzystny w tych przypadkach jest katalizator składający się przeważnie z magnezji i kwasu krzemowego i zawierający małe ilości cynku.

Przykład I. Jedną część wagową sodowego szkła wodnego, zawierającą 0,28 części wagowych kwasu krzemowego, rozpuszcza się w 9 częściach wagowych wody i z otrzymanego roztworu strąca się kwas krzemowy za pomocą 0,23 części wagowych chlorku amonu, rozpuszczonego w 1,5 części wagowych wody. Do tej całości dodaje się mieszając 0,28 części wagowych azotanu glinu ($Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$), rozpuszczonego w 1,5 części wagowych wody, oraz stężoną wodę amoniakalną, aż do odczynu zasadowego. Całość doprowadza się do zagotowania, następnie filtruje się, osad przemycwa gorącą wodą, a następnie suszy go w temperaturze 200°C.

Suchy żel w kawałkach wielkości grochu umieszcza się w naczyniu reakcyjnym, przez które przeprowadza się w temperaturze 460°C i pod zwykłym ciśnieniem pary średniego oleju z niemieckiej ropy, wrzącego pomiędzy 200°C i 350°C. Prawie połowę użytego oleju otrzymuje się w postaci benzyny w znacznym stopniu odpornej na stukanie. Tylko parę procentów materiału wyjściowego zostaje zgazowanych lub przemienionych w produkty kondensacji. Wyczerpany katalizator odzyskuje znów swą aktywność początkową po ogrzaniu z gazami, zawierającymi tlen.

Przykład II. 500 cm³ handlowego roztworu szkła wodnego (2,1 mola SiO_2) rozcieńcza się wodą do 3 litrów i zadaje przy jednoczesnym mocnym mieszaniu 140 cm³ stężonego kwasu solnego (wartość p_H mieszaniny poniżej 4). Następnie dodaje się roztworu 687 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, przy czym nie następuje strącenie. Po zoboję-

nieniu amoniakiem strąca się żel kwasu krzemowego wraz z wodorotlenkiem glinu. Osad przemywa się dobrze, suszy, formuje i ogrzewa w strumieniu powietrza w temperaturze 400°—450°C.

Nad katalizatorem, wytworzonym w ten sposób, przeprowadza się w temperaturze 460°C pary średniego oleju z ropy, w ilości 0,5 litra oleju na jeden liter katalizatora w ciągu jednej godziny. Otrzymuje się produkt, zawierający 40% składników ciekłych, w znacznym stopniu odpornych na stukanie, wrzących do 200°C.

Przykład III. 100 g sodowego szkła wodnego, zawierającego 28,1 g SiO_2 , rozcieńcza się 900 g wody i przy jednoczesnym mieszaniu zadaje roztworem 22,5 g chlorku amonu w 150 cm³ wody. Wytrącony przy tym żel kwasu krzemowego odsącza się, przemywa i w stanie jeszcze wilgotnym urabia z 28 g azotanu amonu na papkę. Papkę tę suszy się na łaźni wodnej i bezpośrednio po tym dotąd ogrzewa, aż ustanie całkowicie wydzielanie gazów nitrozowych.

Przeprowadzając nad katalizatorem, otrzymanym w ten sposób, olej średni z niemieckiej ropy w temperaturze 460°C pod zwykłym ciśnieniem uzyskuje się takie same wyniki jak w przykładzie I.

Przykład IV. 100 g sodowego szkła wodnego, zawierającego 28,1 g SiO_2 , rozcieńcza się 900 cm³ wody i przy jednoczesnym mieszaniu zadaje 22,5 g chlorku amonu w 150 cm³ wody, przy czym wytrąca się żel kwasu krzemowego.

Do tej mieszaniny dodaje się przy jednoczesnym mieszaniu 28,4 g azotanu glinu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), rozpuszczonego w 150 cm³ wody, oraz amoniaku aż do odczynu zasadowego. Po zagotowaniu sączy się na gorąco i przemywa osad gorącą wodą. Wilgotny jeszcze osad urabia się z 2 g kwasu borowego, przy jednoczesnym ogrzewaniu, na jednorodną masę, którą następnie

ogrzewa się w ciągu około 10 godzin do temperatury 250°C.

Jeżeli nad tym katalizatorem przeprowadza się w temperaturze 460°C pod zwykłym ciśnieniem olej średni, otrzymany z niemieckiej ropy, wówczas z każdych 100 kg oleju średniego powstaje około 50 kg benzyny o liczbie oktanowej 85.

Przykład V. 1,5 kg 28%-owego sodowego szkła wodnego rozcieńcza się wodą do objętości 10 litrów i zadaje następnie przy jednoczesnym mieszaniu roztworem 650 g chlorku żelazowego ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) w 2 litrach wody. Otrzymany osad oddziela się przez odsączanie, przemywa, suszy przez ogrzewanie do temperatury około 400°C i następnie dotąd przemywa 10%-owym kwasem solnym, aż kwas przestanie się już zabarwiać na żółto. Osad zawierający kwas krzemowy przemywa się następnie wodą w celu usunięcia kwasu solnego, suszy przez ogrzewanie do temperatury około 100°C, formuje i następnie poddaje działaniu ciepła w temperaturze 400°C.

W przypadku zastosowania tego katalizatora do rozszczepiania np. frakcji oleju średniego, wytworzonej syntetycznie z wodoru i tlenku węgla, niepożądane węglowodory niższe (o 3 lub 4 atomach C w cząsteczce) powstają w ilościach o około 30% do 40% mniejszych, niż w przypadku użycia znanych katalizatorów rozszczepiających, zawierających krzem, np. uwodnionych krzemianów glinu.

Przykład VI. 50 litrów rozworu krzemianu sodu o ciężarze właściwym 1,32 rozcieńcza się wodą do objętości około 300 litrów i zadaje przy jednoczesnym mieszanii powoli 14 litrami stężonego kwasu solnego. Do żelu, wytworzonego w ten sposób, dodaje się przy jednoczesnym mieszanii roztwór 102 kg krystalicznego chlorku magnezu ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) w 100 litrach wody, strąca stężoną wodą amoniakalną i ogrzewa do wrzenia. Utworzony osad od-

sąca się, przemywa gorącą wodą i suszy w 120°C.

Nad wytworzonym w ten sposób suchym katalizatorem rozdrobnionym na kawałki wielkości grochu przeprowadza się w temperaturze 460°C i pod zwykłym ciśnieniem pary mieszaniny węglowodorów, wytworzonej syntetycznie z tlenku węgla i wodoru i wrzącej w temperaturze około 200°—330°C. Przy jednorazowym przeprowadzaniu par otrzymuje się około 20% wagowych benzyny w stosunku do ilości użytej mieszaniny węglowodorów i około 1,5% wagowych gazów zawierających przeważnie propan i butan obok śladów węglowodorów o mniejszej cząsteczce.

Przykład VII. Roztwór szkła wodnego zakwasza się kwasem solnym tak, żeby p_H było mniejsze od 4, a następnie zadaje roztworem azotanu glinu, chlorku żelazowego i chlorku magnezu, przy czym nie następuje strącenie. Do tego roztworu dodaje się amoniaku aż do odczynu zasadowego. Powstający przy tym osad odsąca się, przemywa wodą amoniakalną, a następnie czystą wodą, suszy i ogrzewa w ciągu dwóch godzin do temperatury 450°C. W ten sposób otrzymuje się katalizator, zawierający 66% SiO_2 , 28% Al_2O_3 , 3% FeO i 3% MgO . Katalizator formuje się i wprowadza do pieca odpornego na duże ciśnienie, przez który przeprowadza się olej średni z ropy w temperaturze 410°C razem z wodorem pod ciśnieniem 600 atm. Przy jednorazowym przeprowadzaniu otrzymuje się 70% benzyny w stosunku do ilości oleju wyjściowego. Produkty wyżej wrzące przeprowadza się razem ze świeżym olejem wyjściowym jeszcze raz przez piec reakcyjny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozszczepiania lub uwodorniania pod ciśnieniem materiałów zawierających węgiel w obecności katalizatorów

składających się ze związków metali osadzonych na żelu krzemionkowym, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, wytwarzane przez strącanie związków metali z odpowiednich roztworów soli w obecności wilgotnego żelu krzemionkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, otrzymane przez zmieszanie roztworów, z których daje się stącać żel krzemionkowy, z roztworami jednej lub wielu soli metali, unikając przy tym strącenia, i przez następne dodanie do tej mieszaniny jednego lub większej liczby środków strącających, przez co wytrąca się równocześnie żel i związki metali.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, przy których wytwarzaniu strącanie związków metali przeprowadza się przez ogrzewanie mieszanin żelu krzemionkowego z roztworami soli metali.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, wytwarzane z mieszanin żelu krzemionkowego z roztworem soli wapniowca przez dodawanie środka strącającego i (albo) przez ogrzewanie.

5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, przy których wytwarzaniu jako sól metalu stosuje się sól magnezu.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że stosuje się katalizatory otrzymane z żelu krzemionkowego i roztworów soli metali, z których to katalizatorów przed użyciem wyługowuje się częściowo związek metalu.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że katalizatory stosuje się razem z kwasem borowym.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy