

Warszawa, 30 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



Boj 11/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 27379.

Kl. 12 g, 4/01.

N. V. Internationale Hydrogeneeringsocctrooien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy).

MKP Boj 11/06

Sposób wytwarzania katalizatora uwodorniającego.

Zgłoszono 12 listopada 1936 r.

Udzielono 10 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1935 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobów wytwarzania katalizatorów stosowanych przy uwodornianiu materiałów węglowych.

Proponowano już do tego celu stosowanie jako katalizatorów lub nośników katalizatorów krzemianów takich, jak ziemia bieląca.

Obecnie stwierdzono, że uwodornianie można przeprowadzać z większą korzyścią, jeżeli jako katalizatory lub nośniki katalizatorów stosuje się ziemię odbarwiającą, które poddaje się uprzednio spęcznianiu przez traktowanie za pomocą ciekłego środka spęczniającego w ciągu dłuższego okresu czasu. Zwłaszcza nadają się do tego celu ziemię odbarwiającą, zawierającą mont-

morillonit lub składniki krystalograficznie do niego podobne, np. ziemię florydzką „Terrana”, ziemię folarską, Beidellit lub Nontronit.

Nieodpowiednie są glinki odbarwiające, które już po krótkim stykaniu się z cieczą (a więc po skropieniu lub przepojeniu) tworzą masę żelatynową, jak np. niektóre bentonity.

Spęcznianie ziem odbarwiających uskutecznia się wodą lub wodnymi roztworami zasad, np. rozcieńczonym roztworem wodorotlenku potasu. Środkami spęczniającymi mogą być również ciekłe związki organiczne o małym ciężarze cząsteczkowym, zawierające tlen, np. alkohole, etery, keto-

ny lub kwasy. Spęszczanie można przeprowadzać pod ciśnieniem zwiększonym i w temperaturze podwyższonej. Można również stosować ciekłe związki organiczne o małym ciężarze cząsteczkowym, jak np. węglowodory o niskim punkcie wrzenia albo ich pochodne, np. chlorowane węglowodory o małym ciężarze cząsteczkowym lub pochodne siarkowe, albo również związki organiczne, występujące normalnie w stanie gazowym, i (albo też) inne gazy, jak np. amoniak w stanie ciekłym lub gazowym.

Ziemie odbarwiające styka się z wymienionymi cieczami lub ich parami w temperaturze leżącej poniżej punktu wrzenia cieczy przy danym ciśnieniu, korzystnie jednak powyżej 30°C, w ciągu 1 — 30 godzin, przy czym dobrze jest mechanicznie mieszać materiał poddawany spęszczaniu w cieczy. Można również ogrzać środek spęszczający prawie do jego temperatury krytycznej i przeprowadzić spęczenie w pobliżu ciśnienia krytycznego. Po skończonym traktowaniu oddziela się otrzymany produkt od cieczy i suszy w temperaturach sięgających 110°C lub wyższych. Wskutek suszenia ziemie odbarwiające tracą większą część lub całą ilość przylegającej cieczy, lecz utrzymują zwiększoną aktywność katalityczną, spowodowaną przez spęczenie. Powyższe traktowanie można powtórzyć dwa lub większą liczbę razy.

Po spęcznieniu lub przed nim można poddawać ziemie odbarwiające dodatkowo działaniu fluorków lub fluorowodoru i (albo) działaniu innych odpowiednich kwasów, np. azotowego lub solnego.

Produkty, przygotowane w ten sposób, można stosować jako katalizatory albo lepiej — jako nośniki katalizatorów. Osady metali albo związków metali wytwarza się przez wytrącanie z roztworów ich soli.

Korzystne jest dodawanie związku katalitycznego do ziemi bielącej w chwili, gdy ziemia ta jest jeszcze w stanie silnie spęcznionym; jednak można również osadzać ka-

talizator na nośniku po wysuszeniu go. Jako substancję katalityczną stosuje się tlenki, siarczki, halogenki lub fosforany molibdenu, wolframu, uranu, renu, cynku, chromu, wanadu, żelaza, niklu, kobaltu, cyny, manganu, tytanu, ołowiu lub mieszaniny tych związków. Powyższe osady traktuje się następnie wodorem, siarkowodorem, tlenkami węgla lub innymi gazami, najlepiej w temperaturze podwyższonej.

Masę katalityczną stosuje się w rozmaitej postaci, to znaczy można ją zmieszać w postaci rozdrobnionej z materiałem wyjściowym i razem z nim przeprowadzać przez naczynie reakcyjne, albo też stosować w postaci kształtek, np. kulek lub pigułek, umieszczonych w naczyniu reakcyjnym, przez które przepuszcza się materiał przerabiany w postaci cieczy lub gazów.

Ilość substancji katalitycznej, osadzonej na ziemiach odbarwiających, może wahać się w szerokich granicach, zależnie od właściwości materiałów katalitycznych, jak również od poszczególnych reakcji, do których masa ma być zastosowana. Na ogół ilość substancji katalitycznej waha się w granicach od 0.1 do 20% na wagę w stosunku do wagi ostatecznej masy kontaktowej.

Ilość masy kontaktowej, stosowanej do wytwarzania węglowodorów, waha się na ogół pomiędzy 0,01 do 30%, przeważnie jednak pomiędzy 0,01 do 5% na wagę w stosunku do wyjściowego materiału węglowego.

Przykład I. Ziemie odbarwiającą, pochodzenia niemieckiego, traktuje się wodą w ciągu 24 godzin w temperaturze około 100°C ciągle mieszając. Po oddzieleniu wody ziemie odbarwiającą nasycą się 10% - owym roztworem tiowolframianu w ilości 150 części na 100 części ziemi odbarwiającej, suszy się bez dostępu powietrza i poddaje działaniu wodoru w temperaturze 400°C. Zawartość dwusiarczku wolframu w gotowej masie kontaktowej wynosi 10%. Masę tę prasuje się na kuleczki i wypełnia

komorę reakcyjną, wytrzymałą na wysokie ciśnienie. Po przeprowadzeniu par oleju gazowego (pochodzenia niemieckiego) wraz z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 425°C ponad masą katalityczną otrzymuje się po ochłodzeniu par uchodzących z komory reakcyjnej produkt, zawierający 70% benzyny wrzącej poniżej temperatury 185°C.

Jeśli natomiast użyje się tej samej ziemi, zawierającej również 10% dwusiarczku wolframu, lecz uprzednio nie spiecznionej, to otrzymuje się w tych samych warunkach przeróbki produkt, zawierający tylko 50% benzyny wrzącej poniżej temperatury 185°.

Przykład II. Pary oleju gazowego (pochodzenia niemieckiego) przeprowadza się razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm w temperaturze 425°C ponad ziemią odbarwiającą, traktowaną jak w przykładzie pierwszym. Wydajność benzyny wynosi 36%. Gdy jednakże zastosuje się w tych samych warunkach jako katalizator ziemię odbarwiającą, nie spiecznioną wstępnie, wówczas wydajność benzyny wynosi tylko 25%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania katalizatora wodorotlenkowego, stosowanego do przerób-

ki materiałów węglowych, z krzemianów, na których ewentualnie osadzone są substancje katalityczne, znamienny tym, że ziemię bielącą poddaje się spiecznianiu za pomocą wody, wodnych roztworów, np. wodorotlenku potasu, lub ciekłych związków organicznych o małym ciężarze cząsteczkowym, zawierających tlen, np. alkoholu, eteru, ketonu lub kwasu, w ciągu 1 — 30 godzin w temperaturze wyższej od 30°C, lecz niższej od punktu wrzenia cieczy, zastosowanej do spieczniania, pod ciśnieniem stosowanym podczas reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ziemię bielącą stosuje się ziemię zawierającą montmorillonit, zwłaszcza ziemię florydzką, „Terrana”, ziemię folarską, beidellit i montronit.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ziemię bielącą traktuje się fluorem lub kwasem fluorowodorowym przed spiecznieniem lub po nim.

N. V. Internationale
Hydrogeneeringsocctrooien
Maatschappij
(International
Hydrogenation Patents
Company).

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.