



PATENTNI SPIS BR. 9674

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za izvodjenje katalitičnih reakcija.

Prijava od 6. januara 1932.

Važi od 1. maja 1932.

Traženo pravo prvenstva od 30. januara 1931 (Nemačka).

Pronađeno je da se kod katalitičnih reakcija naročito pri dobijanju dragocenih ugljovodonika hidriranjem pod pritiskom uglja, katrana, mineralnih ulja i sličnog ili krakiranjem tečnih materijala, koji sadrže ugljenika, a kod kojih metalni sulfidi djeluju kao katalizatori, vrlo preimućstveno upotrebljavaju takvi metalni sulfidi, koji su spravljani razlaganjem sulfo-soli pri povišenoj temperaturi ili tretiranjem metalnih sulfida proizvoljnog porekla sumporom, sumpor-vodonikom ili volatilnim sumpornim jedinjenjima, koja sadrže ugljenika. Pod sulfo-solima podrazumevaju se ovde u uobičajnom smislu soli takvih kiselina, čiji je kiseonik potpuno ili delimično zamenjen sumporom.

Za izradu katalizatora dolaze u obzir sulfo-soli na pr. metala 5 i 6 grupe, kao volframa, molibdena, hroma ili vanadina i t. d. ili drugih metala (kao bakra, reniuma, i t. d. ili sulfidi metala) 2 do 8 grupe na pr. cinka, kadmiuma, magneziuma, molibdena, volframa, hroma, vanadina, mangana, kobalta, nikla, gvožđa i t. d.

Izrada katalizatora, koji će se upotrebiti, vrši se shodno pri potpunom isključenju materija, koje imaju oksidaciono dejstvo, naročito kiseonika ili vodene pare.

Sulfo-soli se dobijaju na pr. uvođenjem sumpor-vodonika ili dodavanjem sulfida u vodenaste rastvore soli, na pr. amonijum-volframata. Onda se sulfo-soli, na pr. amonijum-sulfovolfamat pri povišenoj temperaturi na pr. pri temperaturama od 200 do 500° C pretvaraju u dotični sulfid u struji vodonika, azota, amoniaka ili ugljene kise-

line. Ako je pri spravljaju amonijum-sulfovolfamata sporedno nastalo i oksisoli, onda se razlaganjem pomoću pomenutih gasova dobija i oksisulfid. Ovaj se potom naknadnim tretiranjem pri povišenoj temperaturi na pr. 400° C pomoću sumpora, sumpor-vodonika, sumpor-ugljenika, merkaptana ili sličnog prevodi u sulfid bez kiseonika odn. polisulfid. Ovakav način rada može se izvesti takođe u jednom toku rada, tako da se napred pomenutim gasovima već pri razlaganju sulfo-soli dodaju sumporna para ili sumporna jedinjenja pomenute vrste, ili da se pri razlaganju sulfo-soli upotrebe samo ova sumporna jedinjenja. Amonijum-sulfo-volfamat, koji je po mogućstvu bez oksisoli može se spraviti na pr. i tako, da se rastvor amonijum-volframata ubrizgava sitno raspoređen kroz neki pisak u kotao (sadržać) koji je eventualno pod pritiskom, a koji je ispunjen sumpor-vodonikom, pri čemu se utrošeni sumpor-vodonik kontinualno uvodi u kotao. Rastvor amonijum-sulfo-volframata, koji se obrazuje, hermetički se ispušta sa dna kotla u sud za kristaliziranje koji je takođe pod pritiskom sumpor-vodonika. Osim toga amonijum-sulfo-volfamat se može spraviti i na taj način, da se rastvor amonijum-volframata u nekom stubu, ispunjenom ispunama, na pr. rašig-prstenovima dovede u dodir, shodno u protivnoj struji, sa nekim volatilnim sumpornim jedinjenjem, na pr. sumpor-vodonikom. Potom se obrazovani rastvor amonijum-sulfo-volframata sprovodi, kao što je već napred opisano, u neki sud za kristaliziranje.

Ovako izrađeni katalizatori mogu se upotrebiti takođe pomešani sa drugim katalizatorima, naročito sa sulfidima dobijenim na drugi način, koji su na pr. spravljani iz metala i sumpora ili sumpornih jedinjenja odn. iz metalnih oksida, tretiranjem sumpor-vodonikom pri povišenoj temperaturi. Mogu se dodavati i metalni oksidi, koji se mogu teško reducirati na pr. cinkov-oksidi, titan-oksidi, ilovača i slično. Mogu se takođe upotrebiti nosači na pr. aktivan ugalj, aktivna silicijumska kiselina, aktivna ilovača, betonit, floridska zemlja, boksit, plovuće, magnezit, magnezium, hromov oksid i slično. Pri tome može da bude preimućstveno da se sulfo-soli ili metalni sulfidi postave na nosače i tek onda da se izvrši razlaganje u sulfide odn. tretiranje volatilnim sumpornim jedinjenjima i to najbolje u samom reakcionom prostoru. Ovi su katalizatori naročito preimućstveni za upotrebu kod polaznih materija, koje sadrže sumpora a nemaju kiseonika. Kod polaznih materija, koje sadrže mnogo kiseonika (na pr. koje sadrže fenola) može u izvesnim prilikama da bude preimućstveno da se gasu ili materijama, koje se tretiraju dodaju, shodno kontinualno, volatilna ili pri običnoj temperaturi tečna sumporna jedinjenja, na pr. sumpor-ugljenik.

Ovi katalizatori dolaze preimućstveno u obzir pri dobijanju dragocenih ugljovodonika tretiranjem uglja, katrana, mineralnih ulja, njihovih destilacionih proizvoda ili proizvoda pretvaranja, vodonikom ili gasovima sa redukcionim dejstvom, koji sadrže vezani vodonik naročito u strujećem stanju i pod pritiskom, shodno iznad 50 at, ili krakiranjem tečnih materijala, koji sadrže ugljenika. Ovako spravljenim katalizatorima se mogu izvesti i druge katalitične reakcije kao čišćenje gasova, spravljanje metanola ili ugljovodonika iz ugljenoksida i vodonika, rafinacija, naročito oduzimanje sumpora iz supstanca, koje sadrže ugljenika (katranskih ulja, mineralnih ulja, njihovih reakcija i t. d.) pomoću vodonika, shodno pod pritiskom, spravljanje sumpor-vodonika iz elemenata, dehidriranje ugljovodonika, spravljanje vodonika ili polimerizacionih proizvoda iz izlaznih gasova od hidriranja pod pritiskom ili gasova od krakiranja i slično.

Ovaj postupak dozvoljava na pr. pri hidriranju pod pritiskom uglja, katrana, mineralnih ulja i sličnog da se reakcioni prostor opteret većim prolaženjem u jedinici vremena materije, koja treba da se obradi, a da se time ne smanjuje dobitak u dragocnim proizvodima. Pored toga ovaj katalizator ima i to preimućstvo što se hidriranje pod pritiskom može izvesti pri nižoj

temperaturi na pr. za 50—70° C i više sniženu temperaturu, nego pri upotrebi sulfida uobičajenog porekla a time se mnogo više sprečava obrazovanje gasovitih ugljovodonika. Dobijena srednja ulja i proizvodi sa višom tačkom vrenja, sadrže mnogo vodonika pa se mogu sa preimućstvom obraditi u ulja za rasvetu, ulja za Diesel-ove motore ili ulja za podmazivanje; ona se mogu takođe podvrći nekom procesu krakiranja i vratiti u reakcionu peć pa se zbog njihove velike sadržine vodonika mogu lako razdvojiti u dragocene proizvode sa niskom tačkom vrenja.

Ovi katalizatori se mogu takođe, zbog njihovog dobrog dejstva hidriranja, naročito preimućstveno upotrebiti da se polazne materije, koje sadrže malo vodonika i koje nisu sposobne za spravljanje benzina hidriranjem pod pritiskom ili krakiranjem, već pri relativno niskoj temperaturi na pr. 300—350° C bez znatnog razdvajanja prevedu u proizvode, koji sadrže mnogo vodonika.

Na isti način mogu se ugljovodonici, koji sadrže kiseonika ili sumpora pomoću ovih katalizatora u prisustvu vodonika osloboditi kiseonika odn. sumpora pa onda u nastavku podvrći krakiranju eventualno u prisustvu vodonika.

Spravljanje ulja za osvetljenje i ulja za podmazivanje hidriranjem pod pritiskom može se takođe izvesti pomoću ovih katalizatora pri znatno većem obrtu nego pomoću dosad poznatih katalizatora.

Primer 1.

U rastvor od 1 kg hidrata volframove kiseline u 12 litara amonične vode gustoće 0,950, uvodi se sumpor-vodonik do zasićenja. Kod dužeg stajanja odvajaju se dobro obrazovani zlatno-žuti kristali amonijum-sulfo-volframat. Pri uvođenju sumpor-vodonika treba paziti da se nuzgredno ne odvoji amonijum-oksi-sulfo-volframat, što se može lako desiti ako temperatura rastvora postane suviše niska. Shodno je da se radi pri nekih 30° C. Amonijum-sulfo-volframat, koji se pri pažljivom radu dobija bez amonijum-oksi-sulfo-volframata, dobro se osuši u vakuumu pa se razlaže u suvoj struji vodonika ili ugljene kiseline pri 300° C. Tako dobijeni volfram-disulfid se presovajanjem, shodno pod velikim pritiskom, oblikuje u komade pa se čvrsto poreda u nekoj peći za visoki pritisak. Kad se kroz taj katalizator sprovodi pri 425° C zajedno sa vodonikom od 200 at neko srednje ulje, koje je dobijeno hidriranjem pod pritiskom iz katrana od mrkog uglja, onda se dobije proizvod bistar kao voda, koji sadrži do 70% sastojaka sa tačkom vrenja do 180° C. Taj benzin sadrži 40—45% sastojaka koji is-

paruju ispod 100°C i nema nezasićene ugljovodonike i fenole. Sastojci sa tačkom vrenja preko 180°C mogu se vrlo dobro upotrebiti kao ulje za Diesel-ove motore ili kao ulje za osvetljenje.

Umesto samog volfram-disulfida mogu se s dobrim uspehom upotrebiti i mešavine sa drugim sulfidima, koji su spravljani izbegavajući po mogućstvu prisustvo kiseonika, kao na pr. sa cinkovim sulfidom, magnezium-sulfidom, aluminium-sulfidom, ili aluminium-sulfirom, vanadin-sulfidom, hrom-sulfidom, molibden-sulfidom, mangan-sulfidom, renium-sulfidom, kobalt-sulfidom, nikel-sulfidom i sa drugim.

Primer 2.

Volfram-sulfid spravljen prema primeru 1 pomeša se sa 20% floridske zemlje pa se pri običnoj temperaturi dodavanjem vode napravi pasta, osuši, pa se u obliku komada rasporedi čvrsto u nekoj peći za visoki pritisak te se prostrujavanjem vodonika pod pritiskom od 200 at polako zagreje na 425°C . Onda se kroz taj katalizator sprovodi neko srednje ulje (t. vr. $200\text{--}325^{\circ}\text{C}$), koje je dobijeno destilacijom sirovog zemljanog ulja, zajedno sa vodonikom pri 200 at. Iza peći dobija se kondenzat, koji pola sadrži benzin bistar kao voda, a pola srednje ulje, koje ima dosta vodonika i koje predstavlja vrlo dobro ulje za osvetljenje. Da bi se poboljšala svojstva ovog benzina, može se on pomešati na pr. sa benzinom od krakiranja.

Primer 3.

Amonium-oksi-sulfo-volframat se sprovođenjem sumpor-vodonika pri nekih 400°C potpuno prevodi u volfram-disulfid. Ovaj se oblikuje u komade pa se čvrsto namesti u neki prostor za visoki pritisak. Kad se kroz to pri 430°C zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 250 at sprovodi neko srednje ulje, koje je dobijeno hidriranjem pod pritiskom katrana, dobijenog pri niskoj temperaturi od destilacije kamenog uglja, onda se dobija proizvod, koji sadrži do 50% sastojaka, koji imaju tačku vrenja do 180°C . Ostatak se može upotrebiti kao ulje za Diesel-ove motore. Na isti se način može volfram-sulfid koji je spravljen na pr. iz metala i sumpora i koji sadrži još male količine vezanog kiseonika prevesti u vrlo aktivan volfram-disulfid, pa da se upotrebi pri pomenutoj reakciji bez smanjivanja dobitka.

Primer 4.

Hidrat volframske kiseline umesi se sa amonium-sulfidom ili sa amonium-polisulfidom u žitku kašu, pa se ispari dok se ne osuši te se tako dobijena sulfo-so pri 350°C tretira sumpor-vodonikom. Nastali vol-

fram-disulfid rasporedi se u obliku komada u peć za visoki pritisak, pa se pri 430°C zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 200 at sprovodi američansko gasno ulje. Dobija se proizvod bistar kao voda sa 65% sastojaka, koji imaju tačku vrenja do 180°C .

Primer 5.

Renium-sulfid, dobijen od sulfo-soli ispunjen se benzinskim parama, radi snižavanja njegovog piroforiteta, pa se onda tiskanjem oblikuje u nekom hidrauličnom tisku (presi) i dovede na željenu veličinu. Kad se kroz taj katalizator pri 425°C u prisustvu vodonika i pod pritiskom od 200 at sprovodi neko gasno ulje, onda se dobija reakcioni proizvod, koji se sastoji do 50% iz sastojaka sa tačkom vrenja ispod 180°C . Ostatak predstavlja srednje ulje koje ima vrlo mnogo vodonika.

Primer 6.

U rastvor od 20% molibdenske kiseline u 15%-nom amoniaku uvodi se sumpor-vodonik do zasićenja. Pri tome nastaje izdašan dobitak u talogu amonium-sulfo-molibdata u obliku crveno-ljubičastih igala, koji se odvoji, ispere alkoholom i eterom pa u vakuumu osuši. Tako dobijeni amonium-sulfo-molibdat razloži se u svojoj struji vodonika pri 400°C u molibden-disulfid.

Ovaj se katalizator u obliku komada učvrsti u peći za visoki pritisak pa se u struji vodonika pod pritiskom od 200 at polako zagreje na 450°C . Onda se zajedno sa vodonikom pri toj temperaturi, kroz to sprovodi neko srednje ulje, koje je dobijeno hidriranjem pod pritiskom iz nemačkog zemljanog ulja. Pri tome se dobija proizvod bistar kao voda, koji se sastoji do 60% iz sastojaka sa tačkom vrenja do 180°C . Ostalih 40% mogu se bilo ponovno sprovesti kroz katalizator, bilo upotrebiti kao ulje za osvetljenje ili kao ulje za Diesel-motore.

Primer 7.

Kroz volfram-disulfid spravljen prema primeru 1, sprovode se zajedno sa vodonikom i pod pritiskom od 50 at, a pri temperaturi od 425°C pare nekog benzina, koji je dobijen destilacijom mrkog uglja i koji se može upotrebiti kao gorivo za motore samo posle hemiske rafinacije, ali pri čemu nastaju znatni gubici. Dobija se skero u kvantitativnom iskorišćavanju benzin koji praktično nema sumporna jedinjenja i ugljovodonike, koji nisu zasićeni vodonikom, pa se može upotrebiti kao gorivo za motore. Preimущество ovog katalizatora naspram do sad poznatih sastoji se, kod ovakvog načina rada u tome, što

se može raditi relativno velikim obrtima već pri umereno povišenim pritiscima, pri kojima benzin dobija znatno bolja svojstva zbog dehidriranja postojećih naftena, nego pri primeni viših pritisaka.

Na analogni način mogu se upotrebiti umesto benzina od destilacije mrkog uglja i benzini od destilacije kamenog uglja, sirovi benzol, benzini od krakiranja katrana i zemljanih ulja ili benzini iz ulja od škrljca.

Primer 8.

Neko srednje ulje, koje je dobijeno destilacijom zemljanog ulja sprovodi se u parovitom stanju malim parcijalnim pritiskom, naime takvim ispod 10 at na pr. 6 at, pod ukupnim pritiskom od 200 at pri 425° C zajedno sa vodonikom, kroz katalizator, spravljen prema primeru 1. Dobijeni reakcioni proizvod ima do 50% sastojaka, koji imaju tačku vrenja do 100° C i do 40% sastojaka sa tačkom vrenja do 160° C. Otprilike ista količina istog srednjeg ulja sprovodi se pod visokim parcijalnim pritiskom, naime takvim preko 10 at, na pr. 35 at, sa vodonikom pod istim pritiskom pri temperaturi od 525° C kroz katalizator, koji se sastoji iz molibdenske kiseline i cinkovog oksida. Dobije se proizvod od koga 5—10% imaju tačku vrenja do 100° C, 45% do 150° C a ostatak do 180° C. Reakcioni proizvodi, koji su dobijeni u oba stepena rada se pomešaju pa se dobija gorivo za motore, koje ima krivu liniju vrenja jednaku benzinu, koji je do sad uobičajan u trgovini i koje gorivo ima odlična svojstva za motore.

Primer 9.

Natrium-sulfo-hromit, koji je dobijen topljenjem kalium-hromata sa mešavinom natrium- i kalium-karbonata i sumpora prevede se pomoću razblažene hlavo-vodonične kiseline pri isključenju vazduha u slobodnu kiselinu. Ova se pri 300° C sprovođenjem suvog vodonika, koji je pomešan sa sumpor-vodonikom prevede u hrom-sulfid.

Kroz tako spravljeni katalizator sprovedu se pare m-kresola zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 250 at i pri temperaturi od 420° C. Ovaj se m-kresol skoro kvantitativno prevodi u ugljovodonike, koji se najvećim delom sastoje iz metilcikloheksana. Vodoniku i prolaznom proizvodu dodaje se toliko sumpor-vodonika da koncentracija sumpor-vodonika u gasu za hiranje iznosi oko 0,8%.

Primer 10.

Koncentrisan rastvor natrium-vanadata doda se u velikom višku koncentrisanom

rastvoru amonijum-hidroksida, koji je dobijen zasićavanjem sumpor-vodonikom nekog 33%-nog rastvora amonijaka. Posle izvesnog stajanja obrazuje se dobro razvijeni kristali amonijum-sulfo-vanadata, koji se brzo osuše pa isperu alkoholom i eterom te se u vakuumu osuše. Tako spravljen sulfo-so razloži se u suvoj vodonikovoj struji dodavanjem suvog sumpor-vodonika pri 350° C u vanadium-sulfid.

Kroz taj katalizator sprovede se pri 375° C i pod pritiskom od 100 at vodonik zajedno sa parama nekog neprečišćenog sirovog benzola, kakav se dobija destilacijom kamenog uglja. Gasovi i pare, koji napuštaju reakcionu peć izdvajaju pri ohlađenju neki proizvod, koji predstavlja besprekorni benzol za motore. Taj proizvod nema jedinjenja, koja sa sumpornom kiselinom daju bojadisanje, a nema ni takve materije, koje pri isparivanju ostavljaju smolaste ostatke i praktično nema sumpora. Ako se pod istim uslovima radi pomoću nekog vanadin-sulfida spravljenog na običan način na pr. taloženjem, onda se postiže manji rafinacioni efekt.

Primer 11.

Iz americkanskog sirovog ulja (nafte) koje sadrži 2% smole i 4% asfalta, dobija se pomoću frakcionirane destilacije vodenom parom u vakuumu frakcija bez asfalta sa tačkom vrenja preko 325° C i specifičnom težinom 0,922. Ova se frakcija pri 400° C i pod pritiskom od 200 at sprovodi u tečnom stanju zajedno sa vodonikom kroz katalizator, koji se sastoji iz kobalt-sulfida a koji je učvršćen u reakcionom sudu. Dobija se ulje za podmazivanje sa povoljnom krivom linijom viskoziteta i temperature i sa malom mogućnošću obrazovanja koksa.

Upotrebljeni kobalt-sulfid, dobijen je taloženjem iz nekog vodenastog rastvora kobaltove soli pomoću sumpor-vodonika. Talog je izfiltriran i naknadno tretiran sumpor-vodonikom pri 350° C.

Slični se rezultati postižu pri upotrebi vanadin-sulfida, molibden-sulfida, hrom-sulfida, nikel-sulfida, koji je pri 350—400° C više časova, pri isključenju vazduha, tretiran pomoću sumpor-vodonika ili nekog sumpornog jedinjenja, koje sadrži ugljenika i odmah upotrebljen za napred navedenu reakciju.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izvođenje katalitičnih reakcija, naročito za dobijanje dragocenih ugljovodonika hidriranjem pod pritiskom ili krakiranjem materijala, koji sadrže ugljenika u prisustvu metalnih sulfida kao katalizatora, naznačen time, što su ovi ka-

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što su katalizatori, koji će se upotre-

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se metalni sulfidi dobijeni iz sulfo-soli podvrgavaju naknadnom tretiranju pomoću sumpora ili pomenutih volatilnih sumpornih jedinjenja.

