

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
16. DEZEMBER 1939

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

1195

Nr 685 371

KLASSE 12g GRUPPE 401

I 40559 IV b/12g

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main \*)

Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Januar 1931 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. November 1939

Es ist bekannt, bei der Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen Metallsulfide als Katalysatoren zu verwenden. Es ist auch bekannt, solche Sulfide zu benutzen, welche aus Metallen oder Metalloxyden durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff hergestellt wurden, oder in Gegenwart von Molybdän oder Wolfram oder deren Verbindungen zu arbeiten und mit den Hydriergasen Schwefelwasserstoff in das Reaktionsgefäß einzuführen.

Es wurde nun gefunden, daß man bei katalytischen Reaktionen, bei denen Metallsulfide als Katalysatoren wirksam sind, mit besonderem Vorteil solche Metallsulfide verwendet, die durch Zersetzung von Sulfosalzen bei höherer Temperatur hergestellt sind.

Diese Sulfide unterscheiden sich von den bisher bekannten, weniger wirksamen Verbindungen dadurch, daß sie mit Schwefel völlig abgesättigte Verbindungen darstellen, die keine Spur Sauerstoff enthalten. Bei der bekannten Herstellungsweise von Sulfiden aus Metallen oder Metalloxyden durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff werden Katalysatoren von gleicher Wirksamkeit nicht gewonnen, was wohl darauf zurück-

zuführen ist, daß die so hergestellten Verbindungen stets noch kleine Mengen Sauerstoff enthalten. Es ist mit den bekannten Katalysatoren z. B. nicht möglich, Gase so weitgehend von organischen Schwefelverbindungen durch Überführen in Schwefelwasserstoff zu befreien, Methanol in so hohen Ausbeuten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff herzustellen, Kohlenwasserstoffe so glatt zu dehydrieren, ungesättigte Verbindungen so vollkommen zu hydrieren und viele andere katalytische Reaktionen, insbesondere auch die Druckhydrierung von Kohle, Ölen u. dgl., in so vorteilhafter Weise durchzuführen, wie das mit den gemäß vorliegender Erfindung hergestellten Katalysatoren möglich ist.

Die Herstellung der zu verwendenden Katalysatoren aus den Sulfosalzen erfolgt zweckmäßig unter völligem Ausschluß von oxydierend wirkenden Stoffen, insbesondere Sauerstoff oder Wasserdampf. Unter Sulfosalzen versteht man im üblichen Sinn Salze solcher Säuren, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Zur Herstellung der Katalysatoren kommen beispielsweise Sulfosalze von Metallen der 5. und 6. Gruppe, wie Wolfram, Molybdän oder Vanadin, oder an-

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Mathias Pier in Heidelberg,

Dr. Paul Jacob und Dr. Walter Simon in Ludwigshafen, Rhein.

L

deren Metallen, wie Kupfer oder Rhenium, in Betracht.

Die Sulfosalze werden beispielsweise durch Zufuhr von Schwefelwasserstoff oder Zusatz  
5 geeigneter Sulfide zu wässrigen Salzlösungen, z. B. von Ammoniumwolframat, erhalten. Die Sulfosalze, z. B. Ammoniumsulfowolframat, werden bei erhöhter Temperatur, z. B. bei etwa  
10 300°, im Wasserstoff-, Stickstoff-, Ammoniak- oder Kohlensäurestrom in das entsprechende Sulfid umgewandelt. Ist bei der Herstellung des Ammoniumsulfowolframats auch nebenbei Oxysalz entstanden, so erhält man bei der  
15 Zersetzung mit den erwähnten Gasen auch Oxysulfid. Dieses kann bei erhöhter Temperatur, z. B. 400°, durch Nachbehandlung mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, in sauerstofffreies  
20 Sulfid bzw. Polysulfid übergeführt werden. Diese Umsetzung läßt sich auch in einem Arbeitsgang ausführen, indem man den oben genannten Gasen schon bei der Zersetzung der Sulfosalze Schwefeldampf oder sauerstofffreie flüchtige Schwefelverbindungen zu-  
25 gibt. Um die Bildung der Oxysulfide gleich von vornherein zu vermeiden, führt man die Herstellung der Sulfosalze unter solchen Bedingungen aus, daß eine Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt wird. Dies erreicht man durch  
30 eine genügend hohe Konzentration der flüchtigen Schwefelverbindungen und gegebenenfalls auch durch geeignete Wahl der Temperatur und des Druckes. Die Herstellung eines von Oxysalzen möglichst freien Ammoniumsulfowolframats kann man z. B. auch derart  
35 ausführen, daß eine Lösung von Ammoniumwolframat in einen gegebenenfalls unter Druck stehenden Behälter, der mit Schwefelwasserstoff gefüllt ist, in feiner Verteilung mittels einer Düse eingespritzt wird, wobei  
40 der verbrauchte Schwefelwasserstoff kontinuierlich ersetzt wird. Die sich bildende Ammoniumsulfowolframatlösung wird am Boden des Gefäßes abgelassen und unter Luftabschluß in eine ebenfalls unter Schwefelwasserstoffdruck stehende Kristallisierpfanne  
45 geleitet. Das Ammoniumsulfowolframat läßt sich fernerhin in der Weise herstellen, daß man die Ammoniumwolframatlösung in einer mit Füllkörpern, z. B. Raschigringen, gefüllten Kolonne, zweckmäßig im Gegenstrom, mit  
50 einer flüchtigen Schwefelverbindung, z. B. Schwefelwasserstoff, in Berührung bringt. Die gebildete Ammoniumsulfowolframatlösung wird, wie oben beschrieben, in eine Kristallisierpfanne geleitet.

Die so hergestellten Katalysatoren können auch im Gemisch mit anderen Katalysatoren,  
60 insbesondere mit in anderer Weise erhaltenen Sulfiden, die z. B. aus Metall und Schwefel

oder Schwefelverbindungen bzw. aus Metall-oxiden durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt sind, verwendet werden. Es können auch schwer  
65 reduzierbare Metalloxyde zugesetzt werden, beispielsweise Zinkoxyd, Titanoxyd, Tonerde u. dgl. Auch kann man Träger verwenden, z. B. aktive Kohle, aktive Kieselsäure, aktive Tonerde, Bentonit, Floridaerde, Bauxit, Bimsstein, Magnesit, Magnesia, Chromoxyd u. dgl.  
70 Hierbei kann es vorteilhaft sein, die Sulfosalze auf die Träger aufzubringen und alsdann erst die Zersetzung zu Sulfiden bzw. die Behandlung mit flüchtigen Schwefelverbindungen, und zwar am besten im Reaktionsraum selbst, vorzunehmen.

Die Katalysatoren sind bei Reaktionen mit schwefelhaltigen und sauerstofffreien Ausgangsstoffen besonders vorteilhaft verwendbar.  
80 Bei stark sauerstoffhaltigen Ausgangsstoffen kann es unter Umständen von Vorteil sein, dem Gas oder den zu behandelnden Stoffen flüchtige Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelkohlenstoff, zweckmäßig kontinuierlich, zuzu-  
85 geben.

Die vorliegenden Katalysatoren kommen insbesondere bei der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Behandlung von Kohle, Teeren, Mineralölen, deren Destillations- und  
90 Umwandlungsprodukten mit Wasserstoff oder reduzierend wirkenden Gasen, die gebundenen Wasserstoff enthalten, insbesondere in strömendem Zustand und unter Druck, zweckmäßig oberhalb 50 at, oder durch Kracken  
95 von flüssigen kohlenstoffhaltigen Stoffen in Betracht. Es können mit den so hergestellten Katalysatoren auch andere katalytische Reaktionen, wie die Zersetzung organischer Schwefelverbindungen in Gasen, die Herstellung  
100 von Methanol oder Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Isomerisierung von Benzin, die Raffination, insbesondere Entschwefelung von kohlenstoffhaltigen Substanzen (Teerölen, Mineralölen, Fraktionen  
105 dieser usw.) mit Wasserstoff, zweckmäßig unter Druck, die Herstellung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen, die Hydrierung von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Dehydrierung von  
110 Kohlenwasserstoffen, die Herstellung von Wasserstoff oder Polymerisationsprodukten aus den Abgasen der Druckhydrierung oder Krackgasen u. dgl., ausgeführt werden.

Das vorliegende Verfahren gestattet z. B.  
115 bei der Druckhydrierung von Kohlen, Teeren, Mineralölen u. dgl. den Reaktionsraum mit höherem Durchsatz des zu veredelnden Stoffes in der Zeiteinheit zu belasten, ohne dabei die Ausbeute an wertvollen Produkten zu beein-  
120 trächtigen. Der Katalysator hat fernerhin den Vorteil, daß z. B. die Druckhydrierung bei

niedrigerer Temperatur, z. B. um 50 bis 70° und mehr niedriger, ausgeführt werden kann als bei Verwendung von Sulfiden üblicher Herkunft, wodurch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe weitgehend verhütet wird. Die erhaltenen Mittelöle und höher siedenden Produkte sind wasserstoffreich und können mit Vorteil auf Leuchtöle, Dieselöle oder Schmieröle verarbeitet werden; sie können auch einer Krackung unterworfen oder in den Reaktionsöfen zurückgeführt werden und sind infolge ihres hohen Wasserstoffgehaltes leicht zu wertvollen niedriger siedenden Produkten aufspaltbar.

Das erhaltene Benzin, das meist in isomerisierter Form vorliegt, läßt sich, falls erforderlich, dadurch klopfester machen, daß man eine Fraktion abtrennt und z. B. durch Druckhydrierung oder einfaches Erhitzen auf hohe Temperaturen weitgehend oder ganz in aromatische Kohlenwasserstoffe überführt und dann wieder zusetzt. Der oben beschriebene Katalysator läßt sich auch infolge seiner guten Hydrierwirkung mit besonderem Vorteil dazu verwenden, wasserstoffarme Ausgangsprodukte, die zur Herstellung von Benzin durch Druckhydrierung oder Kracken ungeeignet sind, schon bei relativ niedrigerer Temperatur, z. B. bei 300 bis 350°, ohne wesentliche Spaltung in wasserstoffreiche Produkte überzuführen.

In gleicher Weise können sauerstoff- oder schwefelhaltige Kohlenwasserstoffderivate mit diesen Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff von Sauerstoff bzw. Schwefel befreit werden und dann anschließend einer Krackung oder Druckhydrierung unterworfen werden.

Die Herstellung von Leuchtölen und Schmierölen durch Druckhydrierung läßt sich mit den vorliegenden Katalysatoren ebenfalls unter wesentlich höheren Durchsätzen als mit den bisher bekannten Katalysatoren durchführen.

#### Beispiel 1

In eine Lösung von 1 kg Wolframsäurehydrat in 12 l Ammoniakwasser von der Dichte 0,950 wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Bei längerem Stehen scheiden sich die gut ausgebildeten goldgelben Kristalle des Ammoniumsulfowolframat aus. Bei dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs ist darauf zu achten, daß sich nebenher kein Ammoniumoxysulfowolframat ausscheidet, was leicht geschehen kann, wenn die Temperatur der Lösung zu tief wird. Man arbeitet zweckmäßig bei etwa 30°. Das bei vorsichtigem Arbeiten frei von Ammoniumoxysulfowolframat erhaltene Ammoniumsulfowolframat wird im Vakuum getrocknet und im trockenen Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bei 300° zersetzt. Man erhält so ein vollkommen

sauerstoffreies Wolframdisulfid in schön ausgebildeten Kristallen. Das so erhaltene Sulfid wird durch Pressen, zweckmäßig unter hohem Druck, zu Stücken geformt und in einem Hochdruckofen fest angeordnet. Leitet man über diesen Katalysator bei 425° zusammen mit Wasserstoff bei 200 at ein Mittelöl, das durch Druckhydrierung aus Braunkohlenschwelter gewonnen wurde, so erhält man ein wasserhelles Produkt, das zu 70% aus bis 180° siedenden Anteilen besteht. Dieses Benzin enthält 40 bis 45% unter 100° übergehende Bestandteile und ist frei von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Die Anteile über 180° sind sehr gut als Dieselöl oder Leuchtöl verwendbar.

Statt des reinen Wolframdisulfids lassen sich mit gutem Erfolg auch Mischungen mit anderen, möglichst unter Sauerstoffausschluß hergestellten Sulfiden, wie z. B. Zinksulfid, Magnesiumsulfid, Aluminiumsulfid, Vanadiumsulfid, Chromsulfid, Molybdänsulfid, Mangansulfid, Rheniumsulfid, Kobaltsulfid, Nickelsulfid u. a., verwenden.

Enthält das Wolframdisulfid oder die Mischung mit anderen Sulfiden Beimengungen von sauerstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise Oxysulfiden, so ist die Aktivität des Katalysators geringer als die eines sauerstofffreien Sulfidkatalysators.

#### Beispiel 2

Das nach Beispiel 1 hergestellte Wolframdisulfid wird mit 20% Floridaerde gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser angepöset, getrocknet und in stückiger Form in einem Hochdruckofen fest angeordnet und unter Hindurchströmen von Wasserstoff bei 200 at Druck langsam auf 425° erhitzt. Dann wird ein Mittelöl (200 bis 325°), das durch Destillation aus Roherdöl gewonnen wurde, zusammen mit Wasserstoff bei 200 at über diesen Katalysator geleitet. Hinter dem Ofen wird ein Produkt kondensiert, das zur Hälfte aus wasserhellem Benzin, zur Hälfte aus einem wasserstoffreichen Mittelöl besteht, welches ein sehr gutes Leuchtöl darstellt.

#### Beispiel 3

Ammoniumoxysulfowolframat wird durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei etwa 400° vollständig in Wolframdisulfid übergeführt. Dieses wird zu Stücken geformt und in einem Hochdruckraum fest angeordnet. Leitet man über diesen Katalysator bei 430° und bei 250 at Druck zusammen mit Wasserstoff ein Mittelöl, das durch Druckhydrierung von Steinkohlentiefenemperaturtee gewonnen wurde, so erhält man ein Produkt, das zu 50% aus bis 180° siedenden Anteilen besteht. Der Rest ist als Dieselöl verwendbar.

## Beispiel 4

Wolframsäurehydrat wird mit Ammonsulfid oder mit Ammonpolysulfid zu einem dünnen Brei angerührt, bis zur Trockne verdampft und bei 350° mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das so erhaltene Wolframdisulfid wird im Hochdruckofen in stückiger Form angeordnet und bei 430° zusammen mit Wasserstoff von 200 at Druck amerikanisches Gasöl darüber geleitet. Man erhält ein wasserhelles Produkt mit 65% bis 180° siedenden Anteilen.

## Beispiel 5

Auf dem Wege über das Sulfosalz erhaltenes Rheniumsulfid wird zwecks Erniedrigung seiner Pyrophorität mit Benzindämpfen beladen und dann durch Pressen mit einer hydraulischen Presse geformt und auf die gewünschte Größe gebracht. Leitet man über diesen Katalysator bei 425° in Gegenwart von Wasserstoff und unter 200 at Druck ein Gasöl, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das zu 50% aus unter 180° siedenden Anteilen besteht. Der Rest stellt ein äußerst wasserstoffreiches Mittelöl dar.

## Beispiel 6

Über den im Beispiel 1 beschriebenen Katalysator leitet man bei 320° zusammen mit Wasserstoff bei 40 at Druck die Dämpfe eines technischen Rohbenzols in der Weise, daß ein Mehrfaches des Katalysatorvolumens an Rohbenzol in der Stunde durchgesetzt wird. Man erhält ein Produkt, das in der Siedekurve gegenüber dem Ausgangsmaterial praktisch nicht verändert ist und in welchem die ursprünglich vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe praktisch erhalten sind. Das Produkt ist frei von Verbindungen, welche mit Schwefelsäure Verfärbungen geben, sowie von solchen Stoffen, die beim Verdampfen zu Verharzungen führen, und ist praktisch frei von Schwefel.

Die gleiche Wirkung kann man auch bei Drücken von 10 at mit einem Durchsatz von etwa dem einfachen Katalysatorvolumen an Rohbenzol in der Stunde erzielen.

## Beispiel 7

Über ein nach Beispiel 1 hergestelltes Wolframdisulfid wird Metakresol in dampfförmigem Zustand zusammen mit Wasserstoff unter 200 at Druck bei 430° geleitet. Dem Wasserstoff oder dem Ausgangsprodukt wird so viel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, daß die Konzentration an Schwefelwasserstoff im Hydriergas etwa 0,8% beträgt. Das Metakresol wird im kontinuierlichen Betrieb vollständig in Neutralöl umgewandelt.

## Beispiel 8

Ein durch Destillation von deutschem Erdöl gewonnenes Mittelöl wird in zwei Fraktionen zerlegt. Die von 180 bis 250° siedende Fraktion wird bei etwa 480 bis 490° unter einem Druck von 70 at gekrackt, wobei etwa 60% Benzin (bis 180° siedend), daneben Gas und Krackteer gebildet werden. Die zweite, von 250 bis 350° siedende Mittelölfraction wird in dampfförmigem Zustand zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 200 at bei 425° über einen nach Beispiel 1 hergestellten Katalysator geleitet. Man erhält dabei Benzin in einer Ausbeute von 70%. Daneben entsteht eine Mittelölfraction von niedrigerem als dem ursprünglichen Siedebereich; sie wird zweckmäßig zusammen mit der oben erwähnten, von 180 bis 250° siedenden Fraktion durch Kracken in Benzin übergeführt. Die bei beiden Verfahren gewonnenen Benzinteile werden gemischt und stellen einen geeigneten Motorbetriebsstoff dar.

## Beispiel 9

Kieselgur wird mit 2% Wolframsulfid (hergestellt nach Beispiel 1) vermischt und in einer Menge von 1% einem Krackrückstand von Erdöl zugegeben. Das Gemisch wird dann mit Wasserstoff unter einem Druck von 200 at in einem gasbeheizten Röhrensystem auf 480° erhitzt und einem anschließenden Reaktionsgefäß, in dem eine Temperatur von 490° herrscht, zugeleitet. Von hier aus gelangen die Reaktionsteilnehmer unter dem gleichen Druck in ein Abscheidegefäß, aus dem 93% als Destillat abziehen und einer Fraktionierkolonne zugeleitet werden, in der eine Trennung in Benzin und Mittelöl und über 325° siedende Anteile stattfindet. Letztere werden ohne Anhebung des Druckes zur weiteren Umwandlung in niedriger siedende Produkte dem Reaktionsofen wieder zugeführt. Aus dem Abscheidegefäß werden 5% hochsiedende Katalysatoren enthaltende Produkte abgezogen.

## Beispiel 10

In eine wäßrige Lösung von 20% Molybdänsäure und 15% Ammoniak wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei fallen rotviolette Nadeln des Ammoniumsulfomolybdats in guter Ausbeute aus, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Das so erhaltene Ammoniumsulfomolybdät wird im trockenen Wasserstoffstrom bei 400° zu Molybdänsulfid zersetzt.

Über diesen Katalysator wird Diisobutylfen zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 200 at bei 300° geleitet. Man erhält ein

im wesentlichen aus Isooktan bestehendes Produkt, das vorzüglich als Antiklopfmittel geeignet ist.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines nach Beispiel 1 hergestellten Wolframsulfids bei Temperaturen von 250 bis 300° ausgeführt werden.

#### Beispiel 11

Eine zwischen 160 und 210° siedende Schwerbenzolfraktion wird in flüssigem Zustand bei 200° über einen nach Beispiel 1 hergestellten Wolframsulfidkatalysator geleitet. 40% des erhaltenen Reaktionsproduktes werden oberhalb 250° und stellen ein Gemisch dar, das aus wertvollen cyclischen Verbindungen, wie z. B. Chrysen und seinen Homologen, besteht.

Wird dieselbe Schwerbenzolfraktion dagegen unter sonst gleichen Bedingungen über einen in der üblichen Weise hergestellten Wolframsulfidkatalysator geleitet, so beträgt die Ausbeute an über 250° siedenden cyclischen Stoffen nur 31%.

#### Beispiel 12

Leitet man ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff in äquivalenten Mengen bei 440° über einen nach Beispiel 1 hergestellten

Wolframsulfidkatalysator, so findet eine praktisch vollständige Umsetzung zu Schwefelwasserstoff statt.

Wird dagegen als Katalysator ein Wolframsulfid verwendet, das nicht gemäß vorliegender Erfindung hergestellt ist, so muß der Durchsatz zur Erzielung derselben Umsetzung auf etwa 80% verringert werden.

#### Beispiel 13

Leitet man über einen durch Zersetzung des entsprechenden Sulfosalzes hergestellten Wolframsulfidkatalysator Cyclohexan in Dampf- form bei 450°, so erhält man ohne wesentliche Spaltung von Kohlenstoffbindungen ein Produkt, das zu 40% aus Benzol besteht.

Bei Verwendung der bisher bekannten Wolframsulfidkatalysatoren beträgt die Ausbeute an Benzol nur 32%.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Druckhydrierung oder Kracken kohlenstoffhaltiger Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsulfide als Katalysatoren verwendet, die durch Erhitzen von Sulfosalzen hergestellt sind.