

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM
10. JANUAR 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1579

№ 686 456.

KLASSE 12 g GRUPPE 401

I 61782 IVb/12 g

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 14. Dezember 1939

Es ist bekannt, bei der Druckwärmebehandlung 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 eine der Verwendung als Katalysator vorausgehende Behandlung von Metallsulfiden beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen 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 zurückzuführen ist, daß die so hergestellten Verbindungen stets noch kleine Mengen Sauerstoff enthalten. Es ist mit den bekannten Katalysatoren z. B. nicht möglich, organische Schwefelverbindungen in Gasen so weitgehend zu zersetzen, 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 Metallsulfiden erfolgt zweckmäßig unter völligem Ausschluß von oxydierend wirkenden Stoffen, insbesondere Sauerstoff oder Wasserdampf. Zur Herstellung der Katalysatoren kommen Sulfide der Metalle der 2. bis 8. Gruppe, z. B. des Zinks,

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

Dr. Mathias Pier in Heidelberg.

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

Magnesiums, Molybdäns, Wolframs, Vanadins, Mangans, Kobalts, Nickels, Eisens, in Betracht.

Die so hergestellten Katalysatoren können auch im Gemisch mit anderen Katalysatoren, insbesondere mit in anderer Weise erhaltenen Sulfiden, die z. B. aus Metall und Schwefel oder Schwefelverbindungen bzw. aus Metalloxyden durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt sind, verwendet werden. Es können auch schwer 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. Hierbei kann es vorteilhaft sein, die Metallsulfide auf die Träger anzubringen und alsdann erst die Behandlung mit flüchtigen Schwefelverbindungen, und zwar am besten im Reaktionsraum selbst, vorzunehmen.

Die Katalysatoren sind besonders vorteilhaft verwendbar bei Reaktionen mit schwefelhaltigen und sauerstofffreien Ausgangsstoffen. 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 zuzugeben.

Die vorliegenden Katalysatoren kommen insbesondere bei der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Behandlung von Kohle, Teeren, Mineralölen, deren Destillations- und 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 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 von Methanol oder Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Isomerisierung von Benzin, die Raffination, insbesondere Entschwefelung von kohlenstoffhaltigen Substanzen (Teerölen, Mineralölen, Fraktionen dieser usw.) mit Wasserstoff, zweckmäßig unter Druck, die Herstellung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen, die Hydrierung von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, die Herstellung von Wasserstoff oder Polymerisationsprodukten aus den Abgasen der Druckhydrierung oder Krackgasen u. dgl., ausgeführt werden.

Das vorliegende Verfahren gestattet z. B.

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 beeinträchtigen. 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 Reaktionsofen 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

Aus Metall und Schwefel hergestelltes Wolframsulfid, das noch geringe Mengen Oxydsulfid enthält, wird durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei etwa 400° vollständig in hochaktives Wolframsulfid 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 Steinkohlentiefemperaturteer gewonnen wurde, so erhält man ein Produkt, das zu 50% aus bis 180° siedenden Anteilen besteht. Der Rest ist als Dieselöl verwendbar.

Beispiel 2

Stückiges, käufliches Wolframsulfid wird in ein Hochdruckgefäß gefüllt und bei 200° 3 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es wird dann Wasserstoff zusammen mit den Dämpfen eines aus Erdöl durch Destillation gewonnenen Mittelöls mit einem Druck von 200 at bei 430° darüber geleitet. Man erhält hierbei ein Produkt mit 65% Benzin.

Wird über das nicht vorbehandelte Wolframsulfid das gleiche Mittelöl zusammen mit Wasserstoff, dem 2% Schwefelwasserstoff zu-

gesetzt sind, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen geleitet, so erhält man bei etwa gleichen Ausbeuten ein Produkt mit nur 58% Benzin.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Druckhydrierung oder Kracken kohlenstoffhaltiger Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man vollkommen sauerstofffreie Metallsulfide als Katalysatoren verwendet, die durch eine der Verwendung als Katalysator vorausgehende Behandlung von Metallsulfiden beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen hergestellt wurden.