

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
23. JULI 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 693 985
KLASSE 12g GRUPPE 401
148752 IVb/12g

2680

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)
Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen

Zusatz zum Patent 685 371

Patentiert im Deutschen Reich vom 12. Januar 1934 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 31. Januar 1934

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. Juni 1940

Gegenstand des Patents 685 371 ist ein Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen, bei dem Metallsulfide als Katalysatoren verwendet werden, die durch thermische Zersetzung von Sulfosalzen hergestellt wurden.

Es wurde nun gefunden, daß solche Metallsulfide, die aus Sulfosalzen durch Umsetzung mit Schwermetallverbindungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln erhalten wurden, besonders gute katalytische Eigenschaften besitzen.

Die Sulfosalze werden in bekannter Weise beispielsweise durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wäßrige Salzlösungen oder Zusatz geeigneter Sulfide zu solchen erhalten. Man verwendet vorteilhaft Sulfosalze von Kupfer, Zinn, Vanadin, Antimon, Arsen, Molybdän, Wolfram, Chrom, Rhenium oder Germanium. Diese werden mit Verbindungen von Schwermetallen der 1. bis 8. Gruppe, wie z. B. den Halogeniden, Sulfaten, Nitraten, Oxyden, Carbonaten von Kupfer, Silber,

Zink, Titan, Zinn, Blei, Vanadin, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Eisen, Nickel; Kobalt usw., in Form ihrer wäßrigen Lösungen oder Suspensionen zusammengebracht. Die Metallverbindungen enthalten zweckmäßig ein anderes Metall als das verwendete Sulfosalz. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von organischen Lösungsmitteln, wie Säureamiden (z. B. Formamid), Säurechloriden (z. B. Acetylchlorid), Aminosäuren, Ketonensäuren, Estern, Nitrilen, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Nitroverbindungen u. dgl., erwiesen. Zweckmäßig ist es, bei Verwendung dieser Lösungsmittel für Abwesenheit von Wasser zu sorgen.

Zur Herstellung des Katalysators werden z. B. sowohl das Sulfosalz als auch die Metallverbindung in einem oder zwei der genannten Lösungsmittel ganz oder teilweise bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur gelöst. Beide Lösungen bzw. Suspensionen werden dann gegebenenfalls unter Rührung oder bzw. und Einleiten einer flüchtigen

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

Dr. Matthias Pier in Heidelberg, Dr. Walter Simon in Ludwigshafen, Rhein,
und Dr. Paul Jacob in Gelsenkirchen-Horst.

gen Schwefelverbindung, insbesondere von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zusammengebracht. Hierbei fällt ein Sulfid aus, das zwei oder mehr Metalle enthält, wenn Sulfosalz und Metallverbindung nicht die gleichen Metalle enthalten. So wird beispielsweise durch Zusammenbringen zweier Lösungen, von denen die eine Ammoniumsulfowolframat in Cyclohexylamin und die andere Kobaltchlorid in Aceton gelöst enthält, ein aus Kobaltwolframsulfid bestehendes Sulfid ausgefällt. Man kann auch Lösungen oder Suspensionen, in denen zusammen mehr als zwei Metallverbindungen und bzw. oder Sulfosalze ganz oder teilweise gelöst bzw. suspendiert sind, miteinander vereinen.

Die entstandenen Sulfide können getrocknet und mit Gasen, wie Wasserstoff, flüchtigen Schwefelverbindungen o. dgl., bei erhöhter Temperatur bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck nachbehandelt werden.

Die Ausfällung des Sulfids kann auch in Gegenwart eines Trägers, wie z. B. aktiver Kohle, aktiver Kieselsäure, aktiver Tonerde, Bentonit, Floridaerde, Bauxit, Bimsstein, Magnesit, Magnesia, Chromoxyd u. dgl., vorgenommen werden. Das Sulfid kann auch erst nach der Ausfällung auf Träger aufgebracht werden. Die Katalysatoren können auch im Gemisch mit anderen katalytischen Stoffen, z. B. schwer reduzierbaren Metalloxyden, wie Zinkoxyd, Titanoxyd, Tonerde o. dgl., angewandt werden.

Die vorliegenden Katalysatoren kommen vorteilhaft bei der Gewinnung wertvoller Kohlenwasserstoffe durch raffinierende, aromatisierende oder spaltende Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen, wie von Köhlen, Teeren, Mineralölen oder ihren Destillations- oder Umwandlungsprodukten, in Betracht. Hierbei kann der Katalysator im Reaktionsgefäß fest angeordnet sein oder in fein verteiltem Zustand, zweckmäßig in geringer Menge, dem zu behandelnden Ausgangsstoff zugesetzt werden. Ferner eignet sich der Katalysator auch zur Krackung flüssiger kohlenstoffhaltiger Materialien oder zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten.

Auch andere katalytische Reaktionen, wie die Reinigung von Gasen, die Herstellung von Methanol oder Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die Herstellung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen, die Herstellung von Wasserstoff oder Polymerisationsprodukten aus den Abgasen der Druckhydrierung oder Krackgasen u. dgl., können mit den so hergestellten Katalysatoren ausgeführt werden.

Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Katalysatoren zeichnen sich gegenüber aus Sulfosalzen durch thermische Zersetzung oder aus Metallsulfiden durch deren Behandlung mit schwefelabgebenden Verbindungen vor ihrer Verwendung erhaltenen Sulfiden oder deren Gemischen mit anderen Sulfiden durch größere Wirksamkeit aus.

Beispiel 1

Eine frisch bereitete Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol Titanatetrachlorid in Benzol wird nach und nach zu einer Lösung von 1 Mol Ammoniumsulfowolframat in Cyclohexylamin zugefügt, wobei man zweckmäßig mit Wasser kühlt. Der ausfallende braune Niederschlag wird abgesaugt, vom anhaftenden Lösungsmittel durch Extraktion mit niedriger siedenden Lösungsmitteln, z. B. mit Aceton oder Alkohol, befreit und einer Nachbehandlung mit trockenem Wasserstoff, dem zweckmäßig Schwefelwasserstoffgas beigemischt ist, bei einer Temperatur von 300 bis 400° unterworfen. Die erhaltene grauschwarze Masse wird dann durch Anwendung von Druck in einer hydraulischen Presse oder einer Tablettiermaschine geformt.

Der so hergestellte Katalysator wird in einem Hochdruckrohr fest angeordnet und im Wasserstoffstrom bei 200 at Druck auf 450° erhitzt. Leitet man bei dieser Temperatur und unter demselben Druck zusammen mit Wasserstoff die Dämpfe eines Gasöls (200 bis 350°), das durch Kracken aus deutschem Erdöl gewonnen wurde, über den Katalysator, so erhält man in einem Arbeitsgang ein Produkt, das zu 70% aus Benzin, das ohne weitere Raffination unmittelbar im Motor verwendbar ist, und zu 30% aus Leuchtöl besteht.

Beispiel 2

Eine molare wässrige Lösung von Kobaltchlorid wird mit einer äquimolekularen Menge Ammoniumsulfowolframat in 5%iger kalt bereiteter wässriger Lösung umgesetzt. Die ausfallende schwarze Verbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und dann bei 350 bis 360° in einem trockenen Wasserstoffstrom nachbehandelt.

Der mittels einer Presse geformte Katalysator wird in einem Hochdruckofen fest angeordnet und bei 430° Mittelöl, das durch Druckhydrierung mitteldeutscher Braunkohle hergestellt wurde, in Dampfform zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 250 at darübergeliebt. Man erhält ein Produkt, das zu 60% aus phenolfreiem Benzin besteht. Die restlichen 40% werden zusam-

men mit frischem Mittelöl erneut über den Katalysator geleitet und in Benzin übergeführt.

Beispiel 3

5 Eine kalte wässrige Lösung von 1 Mol Ammonsulfomolybdat wird mit einer wässrigen Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol Ferrosulfat gefällt. Das ausfallende Eisenmolybdänsulfid wird
10 unter Luftabschluß getrocknet und bei 300° mit Wasserstoff behandelt. Der zu Pillen gepresste Katalysator wird in einem Hochdruckofen fest angeordnet. Darüber werden bei 415° zusammen mit Wasserstoff unter einem
15 Druck von 200 at die Dämpfe eines Erdölmittelöles von den Siedegrenzen 200 bis 375° geleitet. Man erhält ein Produkt, das zu 60 % aus handelsfähigem Benzin besteht. Der Rest ist ein ausgezeichnetes Leuchtöl.

Beispiel 4

20 Eine frisch bereitete Lösung von Ammonsulfovanadat in Cyclohexylamin wird mit einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Nickelchlorid umgesetzt, das ausfallende Reaktionsprodukt wird durch Extraktion mit Alkohol vom Lösungsmittel und Ammonchlorid befreit und nach dem Trocknen unter
25 Luftabschluß einer Nachbehandlung bei 300° in einer Wasserstoffatmosphäre, die etwa 25 % Schwefelwasserstoff enthält, unterzogen. Der zu Stücken geformte Katalysator wird im Hochdruckraum fest angeordnet. Darüber
30 leitet man bei 370° zusammen mit Wasserstoff bei einem Druck von 180 at die Dämpfe eines durch Kracken gewonnenen schwefelreichen Erdölbenzins. Das erhaltene Produkt ist frei von Harzbildnern und enthält nur
35 noch 0,005 % Schwefel.

Beispiel 5

40 Eine alkoholische Suspension von frisch bereitetem Ammonsulfostannat wird mit einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem
45 Eisenchlorid in äquimolaren Verhältnissen etwa 8 Stunden gerührt. Das entstehende Eisenzinnsulfid wird zu einer Kohlepaste, die aus fein gemahlener deutscher Gasflammkohle und aus Hydrierteer aus derselben Kohle besteht, in einer Menge von 0,1 % zugesetzt. Dieses Gemisch wird zusammen mit Wasserstoff bei 300 at Druck in einer Schlange auf
50 460° vorgeheizt und anschließend durch einen Hochdruckraum geführt, der auf derselben Temperatur gehalten ist. Die Kohle wird dabei zu 96 % in größtenteils flüssige Produkte übergeführt.

Beispiel 6

Eine bei hoher Temperatur mit Wasserdampf nachbehandelte aktive Kohle wird mit
60 einer konzentrierten Lösung von Eisensulfat getränkt. Dann wird mittels einer Ammoniumsulfowolframatlösung Eisenwolframsulfid auf der Kohle niedergeschlagen. Man saugt ab, wäscht nach, trocknet und behandelt
65 bei 400° mit Wasserstoff, dem etwa 20 % Schwefelwasserstoff zugesetzt sind.

Leitet man über den so erhaltenen Katalysator bei 520° und 250 at Druck die Dämpfe eines Braunkohlenmittelöls (A. P. + 10 %) zusammen mit Wasserstoff, dann erhält man
70 neben 42 % eines gut klopfesten Benzins ein stark dehydriertes Mittelöl (Anflümpunkt -5°).

Beispiel 7

75 Die Dämpfe eines amerikanischen Erdölmittelöls werden bei 510° über einen nach Beispiel 2, jedoch unter Verwendung von aktiver Kohle als Träger dargestellten Katalysator geleitet. Man erhält eine Benzinausbeute von 52 %.

Beispiel 8

Durch Umsetzung von Kobaltnitratlösung mit einer wässrigen Suspension von Kaliumsulfochromit wird als schwarzer Niederschlag
85 die entsprechende Kobaltverbindung erhalten. Über diese wird bei 15 at Druck bei etwa 320° Wassergas im Kreislauf übergeleitet. Bei Abkühlung des austretenden Gasgemisches erhält man als Kondensat neben Wasser
90 ein bis 320° siedendes Öl mit einem spezifischen Gewicht 0,870.

Beispiel 9

95 Über einen durch Fällung von Ammoniumsulfomolybdatlösung mit Zinksulfatlösung erhaltenen Katalysator wird bei 490° ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff in äquivalenten Mengen übergeleitet. Man erhält in quantitativer Ausbeute Schwefelwasserstoff.

PATENTANSPRUCH:

105 Verfahren zur Ausföhrung katalytischer Reaktionen in Gegenwart von aus Sulfosalzen hergestellten Metallsulfiden als Katalysatoren gemäß Patent 685 371, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsulfide verwendet, die durch Umsetzung
110 von Sulfosalzen mit Schwermetallverbindungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden.