

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 FEBRUARA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 13828

International Hydrogenation Patents Company Limited, Vaduz, Lichtenstein.

Poboljšanja u postupku za hidrogenaciju ugljeničnog materijala.

Prijava od 24 aprila 1933.

Važi od 1 septembra 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 27 aprila 1932 (Engleska)

Ovaj se pronalazak odnosi na poboljšanja, koja se izvode pri postupku za razlaganje hidrogenacijom ugljeničnog materijala, i to se naročito odnosi na postupak za hidrogenaciju ugljovodonika visoke tačke ključanja, i njihovih derivata, izlaganjem dejstvu vodonika ili gasova, koji sadrže vodonika, kao na primer, vodeni gas, na visokoj temperaturi i pritisku, da bi se time dobili ugljovodonici sa nižom tačkom ključanja, nego što su je imali ugljovodonici ili njihovi derivati, preradeni na ovaj način. Ugljenični materijal, odnosno, materijal, koji sadrži ugljenika, a može se preradivati prema ovom postupku, obuhvata katran kamenog uglja, naftu, asfalt, bitumen, teška ulja i uljane frakcije dobijene iz tih materijala. U pogledu derivata ugljovodonika, mogu se upotrebljavati fenolna tela upšte.

Jedna od glavnih odlika ovog pronalaska jeste činjenica da se ceo postupak hidrogenacije izvodi na neprekidan način, napajanjem i dodavanjem ugljovodonika visoke tačke ključanja, koji se ima preraditi, i hidrogenirajućeg gasa reakcionoj zoni, i izvlačeći zatim dobijene proizvode napolje van zone, sve to na potpuno neprekidan način, pri čemu se pojam »neprekidan postupak« razume na taj način, što se dodavanje sirovog materijala i vadenje dobijenog produkta vrši bez ikakvog prekida.

Predloženo je mnogo načina za poboljšanje hidrogenacije materijala, koji sadrži ugljenika, i to putem katalizatora,

ali smo mi sada našli da se mnogo bolji rezultati dobijaju upotrebljavajući kao katalizator bazične soli titanijama aktivirane kiseonikom. Ove soli imaju to dobro preimućstvo, što se njihova aktivnost ne gubi mnogo u neprekidnoj upotrebi.

Prema tome ovaj pronalazak obuhvata jedan neprekidan postupak za hidrogenaciju ugljovodonika visoke tačke ključanja ili njihovih derivata, u kome se taj materijal podvrgava dejstvu vodonika ili gasa koji sadrži vodonika, i to na visokoj temperaturi i pritisku, a u prisustvu katalizatora, koji se sastoji ili sadrži bazične soli titanijuma kao takve ili postale kao proizvod redukcije ili konverzije tih soli. Katalizator može da sadrži bazične titanijumove soli kiselina, koje odgovaraju izvesnim elementima pete i šeste grupe periodične klasifikacije, na primer, bazične soli kao: fosfat, vanadat, hromat, molibdat ili tungstat titanijuma.

Kao primer sastava tih jedinjenja navodimo bazični molibdat, čija je formula $2\text{TiO}_2 \cdot \text{MoO}_3$ (normalni molibdat, kada bi postojao, bio bi $\text{Ti}(\text{MoO}_4)_2$, pošto se titanijum tu javlja u četvorovalentnom stanju.

Isto to važi i za ostala jedinjenja, od kojih je bazični titanijum fosfat, $2\text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ već opisan u literaturi, ali druge soli nisu ranije pominjane. Titanijum vanadat $2\text{TiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vrlo je dobro određen član te serije.

Katalizator se najradije upotrebljava u obliku zrnevlja ili sačme, pripremljene

gnječanjem ili seckanjem vlažne bazisne soli, posle čega se ista ostavi da se osuši. Alternativno, zrnevlje ili sačma može se pripremiti i mešanjem bazisne titanijske soli sa nekim inertnim vezujućim sredstvom, kao na primer, glinom, posle čega se vlažna mešavina gnječi i sitni.

Neprekidan postupak hidrogenacije u kome se upotrebljava bazisni titanijski katalizator, može se izvoditi u ma kojoj vrsti pogodnog aparata. Na primer, mešavine vodonika ili gasa, koji sadrži vodonika, i materijala, koji sadrži ugljenika, može se podesiti da pod pritiskom prolazi kroz naročito zagrejanu komoru, koja sadrži čvrsti katalizator. Reakcija se najradije može izvoditi pod pritiskom od preko 50 atmosfera i na temperaturi između 350° do 550°C. Titanijski katalizatori (za razliku od drugih katalizatora, koji su ranije predlagani za hidrogenaciju ugljeničnog materijala) ne mogu se zaprljati sumporom, te je tako moguće, a nekad i poželjeno da se upotrebe gasovi, koji sadrže sumpora, na primer, sumpor vodonik. Postoje izvesne indikacije da hloridi smanjuju aktivnost bazisnih titanijskih katalizatora, te je prema tome potrebno da se svi hloridi uklone iz katalizatora, kada se takve materije upotrebe pri spravljanju bazisne soli.

Bazisni titanijski katalizatori se mogu dobiti, na primer, tretirajući rastvor titanijskog hlorida sa rastvorima natrijskih soli odgovarajućih kiselina. Prema tome, ako nam je potrebna bazisna se tungstenske kiseline, onda se može rastvor titanijskog hlorida tretirati sa rastvorom natrijum tungstata. Alternativno, titanijski hidroksid se može prokuvati sa rastvorima odgovarajućih kiselina. Tako na primer titanijski hidroksid se može prokuvati sa hromnom kiselinom da bi se dobio bazisni titanijski hromat.

Ovde opisani bazisni titanijski katalizatori naročito su pogodni za preradu onih materijala, koji su tečni na običnoj temperaturi ili koji su lako topljiva tela.

U sledećem izložićemo, primera radi, nekoliko načina za pripremu i upotrebu bazisnih titanijskih katalizatora prema ovom pronalasku:

Prvi primer: Rastvor titanijskog hlorida tretira se sa rastvorom natrijum vanadata. Žuti talog, koji se sastoji od hidratisanog bazisnog titanijskog vanadata ($2\text{TiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ispira se sve dok se potpuno ne oslobodi hlorida, pa se zatim usitni, pomeša sa glinom i izmrvi u zrnevlje, koje se zatim upotrebljava, u reakcionom sudu pod velikim pritiskom, za preradu izvesne kreozotne frakcije, dobijene

od katrana kamenog uglja. Propuštajući 500 cm³ sirovog materijala po litru katalizatora na sat, i to na 475°C., dobija se proizvod u kome se nalazi sastojaka za 35% koji ključaju ispod 180°C.

Drugi primer: Ovim se primerom prikazuje pripremanje bazisnog titanijskog hromata bez potrebe da se za to upotrebi titanijski klorid. 3.5 delova titanijskog hidroksida digestira se sa rastvorom, koji sadrži jedan deo hromne kiseline. Mešavina se ispari dok se ne dobije pasta, koja se posle izmrvi i usitni i tako dobijeno zrnevlje osuši.

U jednom primeru upotrebe ovog katalizatora, tretira se kreozotno ulje, dobijeno od katrana na visokoj temperaturi, i pod pritiskom od 200 atmosfera i na temperaturi između 460° i 475°C., a u prisustvu vodonika i zrnevlja bazisnog titanijskog hromata.

Pri propuštanju od 500 cm³ na sat po litru katalizatorskog prostora, dobija se proizvod, koji sadrži od 35 do 40% lakih ulja, koja ključaju ispod 180°C.

Treći primer. Bazisni titanijski hromat pripremi se kako je opisano u primeru II, pa se upotrebi za katalizator pri tretiranju nekog katranskog ulja na temperaturi od 460°C. i pritisku od 200 atmosfera. Sa propuštanjem od 500 cm³ na sat po litru katalizatorskog prostora, dobija se proizvod, koji sadrži 45% sastojaka, koji ključaju ispod 180°C.

Četvrti primer. Bazisni titanijski molibdat se pripremi rastvaranjem 15 grama titanijskog hlorida u 500 cm³, vode na 60°C., pa se zatim taj rastvor tretira sa vodenim amonijakom sve dok se talog ne počne da stvara, posle čega se rastvor tretira rastvorom od 4 do 5 grama natrijum molibdata u 100 cm³, vode. Beli talog bazisnog titanijskog molibdata ispere se i usitni, pa se zatim načini zrnevlje bilo od čiste soli ili pomešane sa glinom ili kojim drugim vezujućim sredstvom. Ovo se zrnevlje unese u reakcionu komoru, koja se napuni sva tim zrnevljem. Radeći na temperaturi od 460°C. i 200 atmosfera pritiska, dobija se od katranskog ulja, pri propuštanju od 500 cm³ na sat po litru katalizatora, proizvod, od kojeg 60% ključa ispod 180°C. Pri dvaput jačem propuštanju sirovog materijala, sadržaj lakih sastojaka bio je svega 45%.

Peti primer. Sa bazisnim titanijskim molibdatom, pripremljenim kako je opisano u četvrtom primeru, tretira se izvesna kreozotna frakcija nekog visokoključajućeg katrana, na temperaturi od 460°C., i 200 atmosfera pritiska, i pri propuštanju od 500 cm³, na sat po litru kata-

lizatora, dobijeno je 48% sastojaka, koji su ključali ispod 180°C.

Šesti primer. Sa katalizatorom pripremljenim kako je opisano u četvrtom primeru, t.j. sa titanijum molibdatom, tretira se gasno ulje na temperaturi od 480°C i pritisku od 200 atmosfera, i pri propuštanju od 1 litra na sat po litru katalizatora, dobijeno je 55-60% lakih sastojaka, koji ključaju ispod 180°C.

Sedmi primer. Bazisni titanijum tungstat, dobijen od titanijum hlorida i natrijum tungstata po postupku slično kako je opisano u četvrtom primeru, upotrebljen je da se tretira kreozot (kao što je opisano u petom primeru) na temperaturi od 460°C. Pri propuštanju od 500 cm³, na sat po litru katalizatora, pretvaranje u lake sastojke, koji ključaju ispod 180°C. iznosi je od 35 do 40%.

Ako se u gornjem primeru ili ma kojim od ranijih primera zamene bazisne titanijumove soli mešavinom od titanijum oksida i oksida drugih elemenata, koji su napred bili pomenuti, onda se procenat pretvaranja ugljovodonika visoke tačke ključanja u ugljovodonike niske tačke ključanja vrlo znatno smanjuje.

Očevidna je stvar, da se ovim pronalaskom obuhvata i upotreba bazisnih titanijumovih soli pomešanih sa, ili staloženih na ma kakav inertan materijal, a takode i upotreba mešavina bazisnih titanijumskih

soli jednih s drugim, ili sa drugim katalizatorima ili pospešivačima.

Patentni zahtevi.

1) Neprekidan postupak za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika visoke tačke ključanja, ili njihovih derivata, naznačen time, što se ugljenični materijal podvrgava dejstvu vodonika ili gasa, koji ga sadrži i to na visokoj temperaturi i pritisku, a u prisustvu nekog katalizatora, koji sadrži neku bazisnu so titanijuma, ili proizvod redukcije ili konverzije te soli.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što pomenuti katalizator sadrži bazisnu so titanijuma kao što su: bazisni fosfat, vanadat, hromat, molibdat ili tungstat (volframat).

3) Katalizator za upotrebu u postupku prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što sadrži bazisnu oksigeniranu so titanijuma, koja je dobijena mešajući rastvor titanijum hlorida sa rastvorom neke rastvorljive soli odgovarajućih kiselina: fosforne, vanadijumske, hromne, molibdenske ili tungstenske.

4) Katalizator za upotrebu u postupku prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što sadrži bazisnu so titanijuma, pripremljenu iskuvavanjem hidroksida u rastvoru odgovarajućih kiselina.

Na predloženi način razlaganja ugljovodonika visoke tačke ključanja, koji su ključali ispod 180°C, dobijeno je 48% lakih sastojaka, koji su ključali ispod 180°C. Šesti primer. Sa katalizatorom pripremljenim kako je opisano u četvrtom primeru, t.j. sa titanijum molibdatom, tretira se gasno ulje na temperaturi od 480°C i pritisku od 200 atmosfera, i pri propuštanju od 1 litra na sat po litru katalizatora, dobijeno je 55-60% lakih sastojaka, koji ključaju ispod 180°C. Sedmi primer. Bazisni titanijum tungstat, dobijen od titanijum hlorida i natrijum tungstata po postupku slično kako je opisano u četvrtom primeru, upotrebljen je da se tretira kreozot (kao što je opisano u petom primeru) na temperaturi od 460°C. Pri propuštanju od 500 cm³, na sat po litru katalizatora, pretvaranje u lake sastojke, koji ključaju ispod 180°C. iznosi je od 35 do 40%. Ako se u gornjem primeru ili ma kojim od ranijih primera zamene bazisne titanijumove soli mešavinom od titanijum oksida i oksida drugih elemenata, koji su napred bili pomenuti, onda se procenat pretvaranja ugljovodonika visoke tačke ključanja u ugljovodonike niske tačke ključanja vrlo znatno smanjuje. Očevidna je stvar, da se ovim pronalaskom obuhvata i upotreba bazisnih titanijumovih soli pomešanih sa, ili staloženih na ma kakav inertan materijal, a takode i upotreba mešavina bazisnih titanijumskih

Na predloženi način razlaganja ugljovodonika visoke tačke ključanja, koji su ključali ispod 180°C, dobijeno je 48% lakih sastojaka, koji su ključali ispod 180°C. Šesti primer. Sa katalizatorom pripremljenim kako je opisano u četvrtom primeru, t.j. sa titanijum molibdatom, tretira se gasno ulje na temperaturi od 480°C i pritisku od 200 atmosfera, i pri propuštanju od 1 litra na sat po litru katalizatora, dobijeno je 55-60% lakih sastojaka, koji ključaju ispod 180°C. Sedmi primer. Bazisni titanijum tungstat, dobijen od titanijum hlorida i natrijum tungstata po postupku slično kako je opisano u četvrtom primeru, upotrebljen je da se tretira kreozot (kao što je opisano u petom primeru) na temperaturi od 460°C. Pri propuštanju od 500 cm³, na sat po litru katalizatora, pretvaranje u lake sastojke, koji ključaju ispod 180°C. iznosi je od 35 do 40%. Ako se u gornjem primeru ili ma kojim od ranijih primera zamene bazisne titanijumove soli mešavinom od titanijum oksida i oksida drugih elemenata, koji su napred bili pomenuti, onda se procenat pretvaranja ugljovodonika visoke tačke ključanja u ugljovodonike niske tačke ključanja vrlo znatno smanjuje. Očevidna je stvar, da se ovim pronalaskom obuhvata i upotreba bazisnih titanijumovih soli pomešanih sa, ili staloženih na ma kakav inertan materijal, a takode i upotreba mešavina bazisnih titanijumskih

Primer 1)

125 gr hidrovodoničnog acetalidnog rastvora se sa 250 gr etera formilhidratske kiseline u 200 cm³ apsolutnog alkohola i kuha se u toku od 5 časova sa rastvorom od 37 gr natrijuma u 500 cm³ apsolutnog alkohola. Vreć rastvor se odvoji filtriranjem od smekšavog natrijevog hidrida. Iz njega taloži pri rashlađivanju bezbojna, glicer 2-merit-4-oksiginimidil-6-alidnog etera, tačke topljenja 176°. Od toga jedinjenja kuva se 100 gr u toku od 30 minuta sa 100 cm³ fosfornog oksidanta. Zatin se smekši fosforni oksidant pri smanjenom pritisku oddestiluje i ostatak se razlaže sa ledenom vodom. Kisel rastvor se alkališe sa amonijakom i više puta promućka sa etrom. Etalni rastvor se soli i odparava. Ostatak hlina pri pritisku

