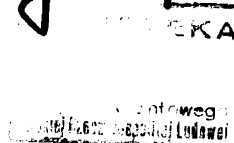


Warszawa, 14 sierpnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 13/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20090.

Kl. 12 o, 1/05.

The Gas Light & Coke Company
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób ciągły rozszczepiającego uwodorniania węglowodorów.

Zgłoszono 25 kwietnia 1933 r.

Udzielono 8 maja 1934 r.

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1932 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy rozszczepiającego uwodorniania materiałów, zawierających węgiel, zwłaszcza uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia i ich pochodnych, przez traktowanie wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, np. gazem wodnym, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Tworzą się przytem węglowodory, których punkt wrzenia jest niższy od punktu wrzenia węglowodoru, poddawanego obróbce. Surowcem, poddawany przeróbce, może być smoła węglowa, ropa naftowa, asfalt, ciężkie oleje oraz frakcje olejowe, otrzymane

z wymienionych substancyj. Pochodną węglowodoru, nadającą się do obróbki, może być fenol.

W celu przyspieszenia uwodorniania materiałów węglowych stosowano już wielokrotnie katalizatory. Stwierdzono, że doskonałe wyniki otrzymuje się dzięki stosowaniu w charakterze katalizatora zasadowych soli tytanu. Katalizatory te posiadają wielką zaletę, gdyż ich aktywność zmniejsza się tylko nieznacznie wskutek używania.

Wynalazek niniejszy obejmuje ciągły proces uwodorniania węglowodorów o wysokiej temperaturze wrzenia lub ich pochod-

nych pod działaniem wodoru lub gazów, zawierających wodór, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora, zawierającego zasadową sól tytanu lub produkt jej redukcji. Najkorzystniej jest, gdy katalizator zawiera zasadowe sole tytanowe kwasów, odpowiadających pierwiastkom piątej i szóstej grupy układu periodycznego, np. zasadowy fosforan, wanadan, chromian, molibdenian lub wolframian tytanowy.

Katalizator stosuje się w postaci ziarenek lub kulek, przyrządzonych przez wygniatanie wilgotnej soli zasadowej, a następnie wysuszonych. Ziarenka te lub kulki mogą być przyrządzone przez zmieszanie zasadowej soli tytanowej z obojętnym czynnikiem wiążącym, np. gliną, i wygniecenie wilgotnej mieszaniny.

Ciągły proces uwodorniania, w którym stosuje się zasadowy katalizator tytanowy, może być przeprowadzany w dowolnym odpowiednim aparacie. W ten sposób mieszanina wodoru lub gazu, zawierającego wodór, z traktowanym materiałem węglowym może krążyć pod ciśnieniem przez ogrzaną komorę, zawierającą stały katalizator. Reakcję przeprowadza się najkorzystniej pod ciśnieniem ponad 50 atm i w temperaturze między 350° a 550°C. Katalizatory tytanowe (w przeciwieństwie do niektórych innych katalizatorów, stosowanych do uwodorniania materiałów węglowych) nie są zatrutowane siarką, wskutek czego jest rzeczą dopuszczalną, a nawet w niektórych przypadkach korzystną, stosowanie gazów, zawierających siarkowodór w charakterze gazu uwodorniającego. Istnieją pewne dane, wskazujące na to, że chlorki zmniejszają działanie zasadowych katalizatorów tytanowych, wskutek czego pożądane jest usunięcie chlorków z katalizatora, w razie użycia chlorków do przygotowania soli zasadowej.

Zasadowe katalizatory tytanowe można otrzymywać np. przez traktowanie roz-

tworów chlorku tytanowego roztworami soli sodowych odpowiednich kwasów. Pragnąc otrzymać zasadową sól tytanową kwasu wolframowego, traktuje się roztwór chlorku tytanu roztworem wolframianu sodowego. Można również wodorotlenek tytanu wytrawić roztworem odpowiedniego kwasu. Wodorotlenek tytanu można wytrawić np. kwasem chromowym w celu otrzymania zasadowego chromianu tytanu.

Powyżej opisane zasadowe katalizatory tytanowe nadają się zwłaszcza do traktowania materiałów surowych, które w temperaturach zwykłych są cieczami lub łatwo topliwymi ciałami stałymi.

Poniżej podano kilka przykładów przyrządzania i stosowania zasadowych katalizatorów tytanowych według niniejszego wynalazku.

Przykład I. Roztwór chlorku tytanowego traktuje się roztworem wanadanu sodowego. Żółty osad, utworzony z uwodornionego zasadowego wanadanu tytanu ($2 TiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot n H_2O$), płóczy się aż do uwolnienia od chlorku, proszkuje, ugniata wraz z gliną na kulki i stosuje w wysokoprężnym kotle reakcyjnym do traktowania frakcji kreozytu ze smoły węglowej. Przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora w temperaturze 475°C otrzymuje się produkt, którego 35% wrze poniżej 180°C.

Przykład II. Przykład ten wyjaśnia przygotowanie zasadowej soli tytanowej kwasu chromowego bez konieczności stosowania chlorku tytanowego. 3,5 części wodorotlenku tytanu wytrawia się roztworem, zawierającym 1 część kwasu chromowego. Mieszaninę odparowuje się do konsystencji ciasta, wytłacza się kulki, które następnie suszy się.

Według jednego przykładu stosowania tego katalizatora, olej kreozytowy ze smoły o wysokiej temperaturze wrzenia traktuje się pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze między 460° i 475°C wodorem w obecności

ziarenek zasadowego chromianu tytanowego. Przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora, otrzymuje się produkt, zawierający 35 ÷ 40% lekkich składników (wrzących poniżej 180°C).

Przykład III. Katalizator zasadowy w postaci chromianu tytanowego, przyrządzony według przykładu II i użyty do traktowania smoły pogazowej (smoły węglowej) o niskiej temperaturze wrzenia w temperaturze 460°C i pod ciśnieniem 200 atm przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora, dał produkt, którego 45% wrzało poniżej 180°C.

Przykład IV. Katalizator zasadowy w postaci molibdenianu tytanowego przyrządza się przez rozpuszczenie 15 g chlorku tytanowego w 500 cm³ wody w temperaturze 60°C, przyczem sól traktuje się wodnym roztworem amonjaku aż zaczyna się strącanie osadu, a następnie roztworem 4 ÷ 5 g molibdenianu sodowego w 100 cm³ wody. Biały osad zasadowego molibdenianu tytanowego płocze się, proszkuje i przerabia na kulki albo sam, albo zmieszany z gliną lub innym czynnikiem wiążącym. Kulki te umieszcza się w naczyniu reakcyjnym. Pracując w temperaturze 460°C pod ciśnieniem 200 atm ze smołą węglową o niskiej temperaturze i przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora, otrzymuje się produkt, którego 60% posiada punkt wrzenia poniżej 180°C; przy podwojeniu powyższej wydajności zawartość lekkich składników wynosi 45%.

Przykład V. Frakcja kreozaowa ze smoły o wysokiej temperaturze wrzenia, traktowana zasadowym molibdenianem tytanowym, otrzymanym według przykładu IV, w temperaturze 460°C i pod ciśnieniem 200 atm, przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora, dała 48% lotnych składników, wrzących poniżej 180°C.

Przykład VI. Przy użyciu katalizatora w postaci molibdenianu tytanowego, przyrządzonego według przykładu IV, olej ga-

zowy przy wydajności 1 litr na godzinę i na 1 litr katalizatora dał w temperaturze 480°C produkt, zawierający 55 ÷ 60% lotnych składników, wrzących poniżej 180°C.

Przykład VII. Zasadowy wolframian tytanowy, otrzymany z chlorku tytanowego i wolframianu sodowego sposobem, podobnym do opisanego w przykładzie IV, zastosowano do uwodorniania kreozaotu (jak opisano w przykładzie V) w temperaturze 460°C. Przy wydajności 500 cm³ na godzinę i na 1 litr katalizatora zawartość lotnych składników, wrzących poniżej 180°C, stanowiła 35 ÷ 40%.

Jeśli w powyższych przykładach zastąpić zasadowe sole tytanowe mieszaniną tlenku tytanu z tlenkami innych wspomnianych ciał, przemiana procentowa węglowodoru o wysokim punkcie wrzenia na cieczy o niskim punkcie wrzenia jest znacznie gorsza.

W myśl wynalazku można też stosować zasadowe sole tytanowe, zmieszane z materiałem obojętnym lub osadzone na nim, oraz używać mieszanin zasadowych soli tytanowych ze sobą oraz z innymi katalizatorami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ciągły rozszczepiającego uwodorniania węglowodorów o wysokim punkcie wrzenia lub ich pochodnych przez poddawanie ich działaniu wodoru lub gazu, zawierającego wodór, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora, znamienny tem, że jako katalizator stosuje się zasadową sól tytanową kwasów tlenowych fosforu, chromu, molibdenu lub wolframu.

2. Sposób przygotowywania katalizatora do uwodorniania węglowodorów według zastrz. 1, znamienny tem, że zasadową sól tytanową wytrąca się przez zmieszanie roztworu chlorku tytanowego z roztworem rozpuszczalnej soli kwasu fosforowego,

wanadowego, chromowego, molibdenowego lub wolframowego.

3. Sposób przygotowywania katalizatora do uwodorniania węglowodorów według zastrz. 1, znamienny tem, że zasadową sól tytanową przyrządza się przez wytra-

wienie wodorotlenku tytanu roztworem odpowiedniego kwasu.

The Gas Light & Coke Company.

Zastępca: Inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.