

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1. Aprila 1931.

## PATENTNI SPIS BR. 7850

**Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij,  
Haag, Holandija.**

Postupak za izradu tečnih produkata iz uglja ili materijala, koji sadrži ugalj i za njihovo pretvaranje u tečno stanje.

Prijava od 27. decembra 1929.

Važi od 1. jula 1930.

Traženo pravo prvenstva od 31. decembra 1928. (Engleska).

Poznato je da se ugalj ili materije, koje sadrže ugalj, kao lignit, ugljeni ter, ugljeni ter-peh, mineralna ulja, destilacioni produkt i destilacioni zaostatci od mineralnih ulja itd. delimično pretvaraju u tečne produkte time, što se pomenule materije zagrevaju, prvenstveno pod pritiskom i u prisustvu vodonika ili materija koje pod reakcionim uslovima mogu odavati vodonik, ili u prisustvu izvesnih supstanci, koje dejstvuju kao kontaktne mase ili katalizatori.

Ovaj postupak ima većinom nezgodu, da se nema dovoljno u ruci dobit u željenim reakcionim proizvodima između ostalog u petroleumu i benzinu. Osim pomenutih produkata obrazuju se gasne mešavine, koje su delom usled svoje sadržine kiseonika, bez prethodnog prečišćavanja, približno bez vrednosti kao gasovita materija za gorivo. Dalje ostaje često prilično velika količina asfaltnih supstanci, koja naravno smanjuje i dobit u tečnim produktima sa niskom tačkom ključanja. Već je predlagano, da se gore pomenuta reakcija sprovede u dva stupnja tako, da poglavito u prvom stupnju bude postignuta veza vodonika, dok se u drugom stupnju poglavito vrši frakciono destilisanje mase, koja je dobivena u prvom stupnju.

Ovaj pronalazak želi da odstrani gore pomenute teškoće time, što se reakcija sprovodi u dva ili više stupnjeva, koji se

jasno razlikuju od stupnjeva gore pomenutog postupka.

Suprotno poznatom postupku, koji se sprovodi u dva stupnja pokazalo se, da treba prvenstveno sprovesti vezivanje vodonika svima stupnjima i da pri pretvaranju u tečno stanje uglja i sličnih materija postoje okolnosti, o kojima se, u vezi sa dobiti u tečnim produktima, mora tačno voditi računa. Ako se ishodne materije postupaju prema pronalasku, moguće je da se znatno smanji ugljeni zaostatak, t.j. onaj deo, koji se ne može dalje pretvoriti u željene ugljovodonike. Dalje pronalazak obuhvata korisnu primenu gasova, koji se obrazuju u daljim niže opisanim stupnjima postupka.

Uopšte sastoji se postupak prema pronalasku u tome, da se reakcija sprovodi u dva ili više stupnja tako, da u prvom stupnju praktično ukupna količina kiseonika biva uklonjena iz ishodnog materijala u vidu gasovitih kiseoničnih jedinjenja, dok su u sledećim stupnjima gasoviti produkti praktično slobodni od kiseoničnih jedinjenja.

Razumljivo je, da je pri sprovođenju reakcije u dva ili više stupnja uopšte više toplote potrebno i prema tome u sravnjenju sa potrebnom količinom toplote za postupak u jednom stupnju potrebno je više gorivne materije. Usled visoke sadržine u

kiseoniku u vidu kiseoničkih jedinjenja u gasovima, koji se obrazuju pri zagrevanju uglja i sličnih materija u prisustvu vodonika, ovi gasovi nisu tako podesni, da se upotrebe kao gasovita gorivna materija. Važna je korist postupka prema pronalasku, da se dobijaju dve vrste gasova, od kojih jedna ne sadrži nikakva ili pak sadrži zanemarujuća kiseonična jedinjenja i stoga je bez prethodnog prečišćavanja veoma podesna za upotrebu kao gasovita gorivna materija. Karakteristično je za pronalazak, da ovaj gas biva upotrebljen za zagrevanje mase u svakom stupnju postupka. Jasno je, da se na ovaj način ekonomičnost postupka znatno povećava.

U postupku prema pronalasku ishodni materijal se brzo sa vodonikom pod pritiskom zagreva, dok se ne dostigne izvesna najviša temperatura na pr. između 350—550°C. Odmah po dostizanju ove najviše temperature prekida se zagrevanje tako, da se masa može ohladiti i dok masa još ima prilično visoku temperaturu, uklanjaju se oni delovi, koji se pri ovoj temperaturi nalaze u gasovitom stanju; benzin i petroleum dobijaju se iz pomenutih gasova na podesan način na pr. pomoću frakcionog hlađenja. Gasovi koji postaju, koji se sa benzinom i petroleumom ne pretvaraju u tečno stanje, sastoje se poglavito iz potpuno oksidisanih jedinjenja kao voda i ugljen dioksid. U reakcionom sudu ostaje talog više ili manje prirode asfalta, koji se poglavito sastoji iz produkata, koji dalje zagrevanjem sa vodonikom pod pritiskom mogu biti pretvoreni u ugljovodonike sa niskom tačkom ključanja.

Iz gornjeg opisa je jasno, da je ovaj zaostatak potpuno ili skoro potpuno slobodan od kiseoničnih jedinjenja tako, da pri zagrevanju pomenutog zaostataka sa vodonikom praktično ne postoje gasovita kiseonična jedinjenja. Zaostatak se ponovo zagreva sa vodonikom pod pritiskom, ipak se sada, pošto je postignuta maksimalna željena temperatura, koja se može nalaziti između 350—550°C, zagrevanje još nekore vreme nastavlja nasuprot prvom stupnju gde se odmah po dostizanju maksimalne temperature obustavlja zagrevanje.

Po ovome se masa hladi i ponovo se sprovodi razvijanje između zaostalih i drugih reakcionih produkata time, što se iz mase pri još srazmerno visokoj temperaturi uklanja onaj deo reakcionih produkata, koji se pri pomenutoj temperaturi nalaze u gasovitom stanju. Tada se pomenuti gasovi hlade, pri čemu se dobija dalja količina tečnih ugljovodonika. Dalje se u drugom stupnju obrazuju izvesni produkti, koji su pri normalnoj temperaturi gasoviti i po-

glavito se sastoje iz ugljovodonika sa visokom kaloričnom vrednošću. Kao što je već gore pomenuto, upotrebljuju se ovi gasovi, prema pronalasku, kao gorivna materija za zagrevanje ishodnog materijala u svakom stupnju postupka.

Dalje postupanje zaostataka u vidu asfalta, koji zaostaje u reakcionom sudu posle drugog stupnja postupkovog, može se eventualno vršiti na isti način kao što je opisano za drugi stupanj i, u slučaju da se ovo želi, može ovo postupanje biti nekoliko puta ponovljeno.

Uopšte će se ugallj ili materije, koje sadrže ugallj najviše pretvarati ako postupak, kao što je gore navedeno, bude izvršen u tri stupnja, a često su dovoljna i dva stupnja.

Dalje je nađeno, da razne materije imaju dovoljan uticaj na reakciju. Veoma povoljan rezultat u jednom ili u svima stupnjima postupka bio je postignut pri upotrebi molybdän-a ili materija, koje sadrže molybdän sa jodom ili materijama, koje sadrže jod. Razume se, da izraz „materije koje sadrže molybdän i jod“ obuhvata upotrebu hemiskih jedinjenja molybdäna ili joda.

Dobit u željenim produktima može dalje biti povišena time, da se prvi stupanj postupka sprovodi u prisustvu molybdäna ili materijala, koji sadrži molybdän i da se u drugom ili svima ostalim stupnjima postupka, upotrebi jod kao katalizator.

Da bi se pronalazak bolje objasnio biće naveden sledeći primer, na koji se pronalazak ipak ne ograničava.

200 gr. lignita, koji sadrži oko 24,1 procenata kiseonika u vidu organskih jedinjenja i 7 procenata mineralnih sastojaka, zagrevaju se brzo u zatvorenom sudu sa vodonikom pod pritiskom u prisustvu katalizatora koji sadrži Molybdän, dok se temperatura ne popne na približno 460°C. Pritisak iznosi tada skoro 240 kgr. cm. Po tome se zagrevanje odmah zaustavlja i kad bude temperatura oko 325°C, pretvoreni produkti se izdvajaju i kondenzuju. Na ovaj način dobija se 15,6 težinskih procenata benzina i petroleumu, računato na prvobitni suv i bez pepela lignit. Dalje se nalaze među izdvojenim produktima 4,6% phenola, 12,5% vode i 23,2% ne kondenzovanih gasova, koji sadrže veliku količinu potpuno oksidisanih jedinjenja (CO<sub>2</sub>). U reakcionom sudu ostaje 41,0% asfaltnog zaostataka sa visokom tačkom ključanja, koji se ponovo postupa sa vodonikom pod pritiskom u prisustvu katalizatora, koji sadrži molybdän. Masa se zagreva na temperaturu od na pr. 470°C i sadrži se neko vreme na reakcionoj temperaturi od približno 480°C. Po

ovome se prekida zagrevanje i otklanjaju se obrazovani produkti.

Dalja količina od 12 težinskih procenata benzina i petroleuma, računata prema prvobitnom suvom i bez pepela lignitu i 1,4% od phenola nalaze se među izdvojenim produktima. Dalje se dobija oko 4,6% ne kondenzovanih gasova, koji se sastoje poglavito iz ugljovodonika sa visokom kaloričnom vrednošću i koji se mogu upotrebiti za zagrevanje mase za vreme svih stupnjeva postupkovih. Najzad ostaju u reakcionom sudu 20,4% asfaltnog zaostatka, koji ponovo biva zagrevan sa vodonikom pod pritiskom u prisustvu katalizatora, koji sadrži molybdän, na isti način kao što je opisano za drugi stupanj postupka. Ovo postupanje daje još 4,4% benzina i petroleuma, 6,2% phenola i 14,4% zaostatka, koji pri destilaciji pod vakuumom daje 7,3% retkog (tečnog) ulje i 7,1% tvrdog asfalta.

Prema tome se dobija, prema pronalasku, ukupna količina od 32,0% benzina i petroleuma, 6,2% phenola i 14,4% asfaltnog zaostatka, koji pri destilisanju pod vakuumom daje još 7,3% tečnog ulja. Osim toga dobija se 6,2% gasovitih ugljovodonika visoke vrednosti. Oko 59% lignita pretvara se u produkte visoke vrednosti; pošto postupani lignit sadrži 24,1% kiseonika i 7% mineralnih sastojaka, to je jasno, da se teorijski može dobiti najviše 74% po težini, računato prema prvobitnom suvom i bez pepela lignitu.

Pazilo se, da pri sprovođenju postupka, prema pronalasku, u dva ili više stupanja kao što je gore opisano, u prvom stupnju bude uklonjena praktično sva količina sumpora, koji se nalazi u ishodnom materijalu u vidu sumporovodonika tako, da u slede-

ćem ili sledećim stupnjima proizvedeni gasovi budu praktično bez sumpornih jedinjenja.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu tečnih produkata iz uglja ili materijala, koji sadrže uglj naznačen time, što se ishodne materije sa vodonikom pritiskom i najbolje u prisustvu kakvog katalizatora tretiraju na temperaturi, koja se stalno i po mogućstvu brzo penje, i čim je temperatura dostigla maksimum, zagrevanje se podešava i gasoviti deo reakcione mase ispušta, dok masa ima još visoku temperaturu, posle čega se ključali, neispušteni zaostatak, za isvesno vreme sa vodonikom održava na pogodnoj reakcionoj temperaturi, gasoviti produkti se ponovo ispuštaju, dok masa ima još visoku temperaturu, i ovi produkti se razlažu hlađenjem u tečne i gasovite ugljovodonike, od kojih se gasoviti mogu upotrebiti kao zagrevno sredstvo, a neispušteni deo, u danom slučaju obnovljen, tretira se na isti način ponovo.

2. Postupak po zahtevu 1—2 naznačen time, što se ishodne materije na svakom stupnju postupka zagrevaju pomoću kondenzovanih gasova, koji se dobijaju u drugom odn. u sledećem stupnju postupka.

3. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se jedan ili više stupnjeva postupka sprovodi u prisustvu molybdän-a ili supstanci, koje sadrže molybdän-a sa jodom ili supstancama, koje sadrže joda.

4. Postupak po zahtevu 1—3 naznačen time, što se prvi stupanj postupka sprovodi u prisustvu molybdän-a ili supstanci, koje sadrže molybdän i sledeći stupanj ili stupnji se sprovode u prisustvu joda ili supstancama, koje sadrže joda.

