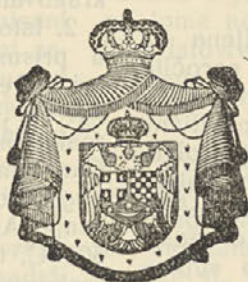


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Maja 1931.

PATENTNI SPIS BR. 7950

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

Postupak za oplemenjivanje naročilo za oslobađanje od sumpora sirovina,
koje sadrže ugljenika.

Prijava od 28. marta 1930.

Važi od 1. augusta 1930.

Traženo pravo prvenstva od 21. novembra 1929. (Engleska).

Pronalazak se odnosi na postupak za oplemenjivanje, naročito za oslobađanje od sumpora sirovina, koje sadrže ugljenika, kao nafte, naftinih proizvoda, zaostataka od destilisanja nafte, asfalta i tome slično i sastoji se u tome, da sirovina, koja treba da se oplemeni, biva u prisustvu kakvog katalizatora i u prisustvu vodonika zagrejana pod pritiskom, pri čemu reakcioni uslovi, — temperatura, trajanje pritiska i rukovanje pritiskom — bivaju. tako izabrani da po mogućnosti biva izbegnuto razlaganje proizvoda uz obrazovanje gasovitih i sa niskom tačkom ključanja reakcionih proizvoda.

Postupak po pronalasku omogućuje dalje spravljanje bezbojnih ili lako obojenih proizvoda iz jako obojenih materija, koje sadrže ugljenik, kako će niže biti opisano, stoga se ovaj postupak može uopšte uzevši smatrati za rafinisanje, koji u odnosu na poznati postupak za rafinisanje ima niz preimущества.

Poznato je da se veliki broj sirovina, koje sadrže ugljenika, kao ugalj, ter zaostatak od petroleuma i tome sl. pod visokim pritiskom zagrevaju u prisustvu vodonika i materija, koje dejstvuju katalitički, da bi se ove materije pretvorile u tečne, ili u proizvode, sa niskom tačkom ključanja. Takav postupak, koji se naziva destruktivno hidriranje, ne dolazi u obzir u ovom

slučaju, jer ishodni materijali, koji treba da se oplemene pomoću ovog postupka, bivaju postupani pod takvim uslovima, da ne nastaje nikakvo, koje bi bilo vredno pažnje, razlaganje sirovina i reakcionih produkata, koji sadrže ugljenika uz obrazovanje gasovitih i, odnosno, ili produkata sa nižom tačkom ključanja.

Kao katalizatori mogu kod ovog postupka biti upotrebljena molibden-jedinjenja, najbolje u fino izdelfenom, na primer koloidalnom, obliku. Takav koloidalni molibdenov katalizator, koji je veoma uspešan za ciljeve ovog pronalaska, može biti spravljen na sledeći način.

15. gr. ammonmolybdata bivaju rastvorena u 400 cm³ vode, posle čega se rastvaru dodaje 100 cm³ 3—4 normalne sumporne kiseline. Rastvor biva tada zagrejan skoro do ključanja i zatim reduciran sa sumporovodnikom, usled čega se obrazuje plavo obojeni koloidalni rastvor. Ovom rastvoru biva pridodato 40 g aktivnog uglja, koji prima ukupnu količinu koloidalno raspoređene supstance uz oduzimanje boje u rastvoru. Ugalj, koji sadrži molybdenovo-jedinjenje biva pomoću filtriranja rastavljen od tečnosti, zatim ispran sa malom količinom vode i tada sušen najpre pri običnoj temperaturi a zatim pri temperaturi od 50 do 60° C. Namesto aktivnog

uglja može se na isti način upotrebiti i fino izdelfjen mrki uglj.

Katalitička masa, koja je spravljena na opisani način, ima izvesne odlike, naročito za postupanje organskih sumpornih jedinjenja i tome slično. Najpre je specifična težina kontaktne mase, koja sadrži molybdenovo jedinjenje ili kakvo drugo katalitično jedinjenje, znatno manja od težine molybdena ili pak samo katalitičke mase. Katalizator može stoga da se lako supendirira u tečnom ishodnom materijalu i ne izdvaja se, za vreme postupanja pomoću pritiska sa vodonikom. Dalje preimućstvo opisane katalitične mase sastoji se u tome, što sumporna jedinjenja i tome slično od uglja ili od praha mrkog uglja, koji već sadrži molibden ili drugo katalitičko jedinjenje u fino izdelfjenom obliku, bivaju absorbovana tako, da postoje izvanredno povoljni uslovi za prisani dodir reakcionih komponenata sa katalizatorom. Dalje katalitička masa ima, po upotrebi za katalitički proces, oblik praška. Ona može usled toga lako da se odstrani i da osvežena ponovo upotrebi, a da ne budu potrebni komplikovani postupci povratnog dobijanja za katalizator. To je od velike važnosti, jer povratno dobijanje katalizatora pri sličnim postupcima često pričinjava teškoće, pošto je katalizator prisno pomešan sa najraznovrsnijim materijama i po izdvajanju reakcionih produkata obično obrazuje lepljivu masu, koja se ne daje tako lako ponovo upotrebiti kao katalizator.

Primeri:

1. Crnkasto, mrko gasno ulje, koje sadrži 4% sastojaka, koji ključaju ispod 220°C i 32,7% sastojaka sa ključanjem između 220 i 300°C i koji sadrži 2,9% sumpora u vezanom obliku, biva sa vodonikom zagrevano pri početnom pritisku od 90 kgr/cm² u prisustvu katalizatora, koji sadrži molibdenov oksid i koji je spravljen na gore opisani način pomoću aktivnog uglja. Za vreme od 30 minuta biva temperatura ulja dovedena do sobne temperature na skoro 380°C. Ova temperatura biva tada zadržavana skoro 15 minuta. Posle toga se obustavlja zagrevanje i reakcioni produkti, koji su u vidu pare i gasa, bivaju izdvojeni pri temperaturi od skoro 300°C. Na ovaj način se dobija pored 0,4% gasovilih ugljovodonika 1,1% sumporovodonika i 2,1% bezbojnog destilata. Zaostatak u reakcionom sudu sastoji se iz 96,4% rafiniranog, slabo žutog gasnog ulja sa plavim fluorisanjem, koje sadrži samo još 1,04% sumpora. Dakle je odstranjeno skoro 6,5% sumpora, koji se nalazi u ishodnom materijalu. Iz osobina i količine reakcionih

produkata izlazi da jedva da se izvršilo krakovanje.

2. Isto gasno ulje, kao u primeru 1, biva u prisustvu istog katalizatora zagrevano pri početnom vodoničnom pritisku od 18 kgr/cm². Za 25 minuta biva temperatura reakcione mešavine dovedena na 400°C. Ova temperatura biva održana 15 minuta dugo, posle čega biva obustavljeno zagrevanje. Ako je temperatura spala na skoro 300°C, to se pri ovoj temperaturi ispuštaju reakcioni produkti, koji su u vidu gasa ili pare, iz kojih se pomoću kondenzovanja dobija 28,2% slabo žuto obojenog ulja sa 0,54% sumpora.

Osim toga se obrazuje još 0,9% sumporovodonika i 1,9% gasovilih ugljovodonika. U reakcionom sudu zaostaje ulje, koje je isto tako slabo žuto obojeno i koje sadrži 0,98% sumpora. Pomoću kondenzovanja dobiveni slabo žuti destilat biva pomešan sa ovim slabo žutim zaostatkom. Ova mešavina predstavlja rafinirano gasno ulje.

3. Mazivno ulje sa 1,92% sumpora i otvorene kafene boje, sa zelenim fluorisanjem biva u vremenu od skoro 30 minuta, zagrevano od sobne temperature na 390°C pod početnim vodoničnim pritiskom od 90 kgr/cm² u prisustvu 2% istog katalizatora kao i u primeru 1. Zagrevanje biva tada nastavljeno skoro 15 minuta pri čemu temperatura od 390°C biva dovedena na skoro 400°C. Tada se obustavlja zagrevanje i, pošto temperatura spadne na 300°C, bivaju ispušteni svi reakcioni produkti koji su u vidu gasa ili pare, čime se dobija 2% destilata i 2,9% gasovilih ugljovodonika. U reakcionom sudu zaostaje 94,5 težinskih procenata rafiniranog mazivnog ulja, koje ima zatvoreno žutu boju i sadrži samo 0,76% sumpora.

4. 250 gr. crnog asfalta, kojima je dodato 5% fino izdelfjenog molybdenovog oksida MoO₃, bivaju zagrevani u autoklavu, koji se obrće, a u prisustvu vodonika pri početnom pritisku od 105 kgr/cm². Za vreme od 30 minuta biva reakciona masa dovedena na temperaturu od 410°C. Ova temperatura biva održana za vreme od 15 minuta. Posle toga zagrevanje se obustavlja i masa se ostavlja da se ohladi. Kod 260°C bivaju ispušteni produkti, koji su pri ovoj temperaturi u vidu gasa i pare; oni se sastoje u glavnom iz vodonika, vode i male količine ulja. U autoklavama zaostaje asfaltni produkt, koji biva rastvoren u sumpor-ugljeniku (CS₂). Po svršenom destilisanju sumporugljenika dobija se 237,5 gr. asfalta, koji sadrži mulja, koji biva pomešan sa benzinom, da bi se rastvorio asfalt uz taloženje mulja u grubo izdelfje-

nom obliku. Ovaj mulj biva izdvojen od asfaltnog rastvora, iz kojeg se tada benzin uklanja pomoću destilisanja. Rafinirani asfalt, koji je dobiven kao destilacioni zaostatak ima mnogo otvoreniju boju od prvobitnog asfalta i usled toga je podesan za raznovrsne ciljeve, za koje se običan mrki asfaltne može upotrebiti. Iskorišćenje iznosi 94% asfaltno ishodnog materijala.

5. 100 gr, mrko obojenog ulja za vretena, koje ključa iznad 300° C i koje sadrži 2,44% sumpora biva sa vodonikom zagrejano pod početnim pritiskom od 90 kgr/cm² a u prisustvu 10 gr. katalizatora, koji se sastoji iz 2, 6 gr. molibdenovog oksida, koji je koloidalno raspodeljen na adsorpcioni uglj. Za vreme od skoro skoro 30 minuta biva temperatura postupno dovedena na 400° C i zatim se održava za vreme od 15 minuta, posle čega se reakciona masa prepušta hlađenju. Pri temperaturi od skoro 300° C bivaju izdvojeni produkti, koji su pri ovoj temperaturi u vidu gasa ili pare. Pomoću kondenzovanja bobija se iz njih 7,8% otvoreno žutog destilata. U autoklavama zaostaje 89,2% otvoreno žutog ulja. Mešavina otvoreno žutog destilata sa otvoreno žutim uljem u autoklavu predstavlja rafinirano ulje za vretena, koje sadrži samo 0,2% sumpora. Osim toga biva za vreme reakcije obrazovano samo 2,4% gasovitih ugljovodonika.

Pri radu po pronalasku takođe je moguće da se na gore opisani način pripreve mešavine organskih jedinjenja, koja sadrži kiseonika, na primer fenola, krezola i tome sl. sa organskim sumporjedinjenjima ili materijama, koje sadrže sumporjedinjenja.

Pri tome bivaju kiseonična jedinjenja prevedena u jedinjenja bez kiseonika, i da se pri tome ne izvrši znatnije razorenje molekila. Istovremeno biva otklonjen prisutni sumpor.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rafinisanje, naročito za oslobađanje od sumpora sirovina, koje sadrže ugljenika, kao nafte, naftinih proizvoda, zaostataka od destilisane nafte, asfalta i tome sl., naznačen time, što ishodni materijal biva zagrevan u prisustvu katalitičkog molibdenovog jedinjenja i u prisustvu vodonika pod pritiskom, pri čemu su reakcioni uslovi — temperatura, trajanje pritiska i trajanje postupanja — tako izabrani, da po mogućnosti biva izbegnuto razlaganje proizvoda uz obrazovanje reakcionih produkata u vidu gasa i sa niskim ključanjem.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što trajanje zagrevanja biva održavano što je moguće kraće.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što kao katalizator biva upotrebljeno molibdenovo jedinjenje, na primer, molibdenov oksid, koji je u koloidalnoj izdajenosti adsorbovan od strane nosilaca sa velikom površinom, naročito adsorpcionim ugljem ili pak fino izdajenim ugljem.

4. Postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se radi na temperaturama u blizini oko 400° C.

5. Postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što gasoviti i sa nižim ključanjem proizvodi, koji se obrazuju pomoću reakcije bivaju, pomoću ispuštanja pri još srazmerno visokoj temperaturi, izdvojeni od reakcionih produkata sa višim ključanjem.

