

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 23 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8157

Bolgar Laszlo, hemičar, Budapešt, Mađarska.

Postupak za izradu veštačkog asfalta.

Prijava od 15. februara 1929.

Važi od 1. novembra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 16. februara 1928. (Mađarska).

Poznato je već, da se iz petrolejskih zaostataka (katrana, smole i tome sl.) proizvode veštački asfalti na taj način, što se tačka topljenja ovih zaostataka povišava pomoću reakcije izazvane oksidisanjem, kondenzovanjem ili sulfuriranjem.

Dosadnji poznati postupci nisu davali produkte, koji bi svojim kvalitetom odgovarali prirodnom asfaltu, jer se prirodni asfalt razlikuje od petrolejskih zaostataka ne samo s pogledom na njegovu tačku topljenja, nego i razlikom, koja se javlja u njegovim fizičkim i hemiskim svojstvima; ova razlika ima svoj uzrok u tome, što različiti sastojci prirodnog asfalta stoje međusobno u sasvim drugom odnosu, nego oni sastojbi petrolejskih zaostataka.

Ovim pronalaskom moguće je pri proizvodnji veštačkog asfalta, dovesti srazmeru između sadržine ulja i čvrstih sastojaka na onu meru, u kojoj ta srazmera dolazi u prirodnom asfaltu; osim toga može se povišiti viskozitet uljnih komponenata tako, da se dobiveni produkt izjednačava sa najboljim vrstama prirodnog asfalta.

Ovaj cilj postiže se u smislu ovog pronalaska time, što se iz jednog dela prerađivanih petrolejskih ostataka izdvoje čvrsti sastojci ulja, a ovi čvrsti sastojci zajedno se tope sa daljom količinom sirovina u takvoj srazmeri, da se postiže odgovarajuća srazmera između pojedinih komponenata.

Radi izdvajanja čvrstih komponenata iz petrolejskih zaostataka mešaju se ovi zaostaci sa oksidišućim sredstvima, celishodno sa sumpornom kiselinom. Velika preimućstva pokazao je zaostatak sa 25 volumenskih procenata sumporne kiseline od 30 Bé i to kod temperature ispod 100° C, na pr. kod temperature od 80°, kod koje se ne javlja vidljiva reakcija. Smeša se iza toga zagreva na 150 do 160° C, usled čega smeša, razvijajući sumporni dioksid, postaje inhomogena i obrazuje talog, koji se može izdvojiti dekantiranjem ili celishodno filtriranjem pomoću sita od žice, ili na koji drugi način, pa se presovanjem, ekstrahiranjem ili na koji drugi način može očistiti od ostalih sastojaka. Izdvajanje ovog taloga može se ubrzati pomoću pogodnih sredstava, na pr. pomoću rastvornih sredstava, ili sredstava, koja smanjuju viskozitet sirovog materijala, kao što su na pr. petrolejski destilati ili njihovi zaostaci. Talog iznosi od prilike 20 do 80% od postupanih zaostataka, a sastoji se skoro isključivo iz drvene smole, koja se nalazila u materijalu, a tečni deo se sastoji u glavnom od ulja i od 20—80% postupanih materijala. Gore pomenuta reakcija (izdvajanje čvrstih sastojaka) počinje kod 100° C, ali optimalna temperatura nalazi se između 120 i 200° C.

Odtika je ovog postupka, da su iskorišćene kiseline odn. ostaci istih dobiveni prečišćavanjem mineralnih ulja sumpornom

kiselinom izvanredno podesni početni materijal odn. sirovine. Ovi otpatci kiselina do sad su smatrani kao neupotrebljivi proizvodi i osim toga, usled njihove zapremine (količine), nije se znalo šta da se radi s njima.

Dobiveni tečni deo može se na proizvoljne poznate načine upotrebiti za proizvodnje ulja na pr. rafinisanjem, krakovanjem, destilacijom i t. d.

Izdvojeni čvrsti talog, koji postaje dodavanjem kiseline, sastoji se iz adicionog produkta petrolne smole i sumporne kiseline. Produkt, koji postaje dodavanjem kiseline sastavljen je na sledeći način: Jedan deo obrazovan je iz adicionog produkta, koji se ne rastvara u sumpornom ugljeniku a jedan deo sastoji se iz asfalta, koji se ne rastvaraju u petrolnom eteru, ali se rastvaraju u sumpornom ugljeniku; osim toga sadrži taj produkt nešto ulja i nepromenljive drvene smole, koji su zaostali u talogu.

Produkt, koji postaje dodavanjem kiseline, može se proizvoditi još i na taj način, što se sirovi materijal postupa sa oksidujućim materijama, pa se posle izdvajanja produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, ali pre njegovog uklanjanja, dodaje materiji dalja količina bituminoznih materija, čija se sadržina produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, izdvaja bez daljeg dodavanja kiseline. Kad je i ovo izdvajanje izvršeno odeljuje se talog, koji se prerađuje na dole opisani način.

Za izdvajanje produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, mogu se mesto sumporne kiseline upotrebiti materije, koje sadrže sumpornu kiselinu, kao što su na pr. otpaci kiselina, kisele smole (ostaci pri rafinisanju petroleja sa sumpornom kiselinom) sulfokiseline i tome sl. Pri upotrebi kiselih smola raspadaju se ove materije i daju, osim sumporne kiseline, koja potpomaže reakciju, još i ulja i čvrste zaostatke; ulja prelaze u uljnu fazu produkta, a čvrsti sastojci kiselih smola priključuju se čvrstim sastojcima sirovog materijala, pa se postupaju sa istim reakcijama. Pošto kisele smole sadrže već sve sastojke potrebne za napred opisano izdvajanje t. j. bituminozne materije, ulja i kiseline, to se kisele smole u smislu ovog pronalaska, bez eventualnog dodavanja vode, mogu razdeliti u jednu čvrstu fazu, i u jednu tečnu fazu, koja sadrži ulje, naime zagrevanjem iste na 150—160° C.

Razume se, da se kisele smole, dobivene pri napred pomenutom rafinisanju uljne faze, mogu ponovo upotrebiti za novo izdvajanje produkta, koji postaje dodavanjem kiseline iz daljih količina sirovina.

Pretvaranje produkta koji postaje dodavanjem kiseline u veštački asfalt, vrši se na taj način, što se, od prilike kod 250 do 300° C, adicioni produkti drvene smole i sumporne kiseline raspadaju na asfalte i na SO₂. Dok je produkt, koji postaje dodavanjem kiseline nerastvorljiv u organskim rastvornim sredstvima, veštački asfalt se u ovima potpuno rastvara.

Pre predavanja produkta, koji postaje dodavanjem kiseline u veštački asfalt, potrebno je produktu, pre zagrevanja odn. topljenja, dodati od prilike 10 ili 20% fluksirajućih sredstava (radi omekšavanja sirovine) siromašnih parafinom kao što su na pr. fluksna ulja (koja smanjuju tačku topljenja sirovina) i antracena ulja.

Tačka topljenja veštačkog asfalta varira u širokim granicama i zavisi od količine upotrebljenih kiselina i fluksirajućih sredstava.

Za izradu produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, može kao osnovni materijal poslužiti svako sirovo i mineralno ulje, bituminozne materije ili njihove frakcije, bituminozni otpatci ili zaostaci ili svako asfaltno ulje, katran i druge srodne materije, bez obzira da li sadrže parafin, pošto parafin sa sumpornom kiselinom ne izaziva reakciju, pa dakle potpuno zaostaje u delu, koji sadrži utje. Sadržina parafina ne utiče dakle štetno ni na veštački asfalt ni na produkte iz veštačkog asfalta. Za proizvodnju produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, naročito su pogodne bituminozne smole, koje sadrže parafin i kisele smole.

Pri prerađivanju katrana, koji sadrži vode, mora se voda isterati pre izdvajanja produkta, koji postaje dodavanjem kiseline. Sadrži li katran do 10% vode, to se ovome katranu, da bi se isterala voda, dodaje sumporna kiselina, pa se ovako postupani katran kuva na temperaturi preko 130° C, celishodno na temperaturi od 150—160° C, pri čemu se voda iz kolla izdestilira bez obrazovanja pene.

Za kiseljenje katrana pokazalo se korisno, da se ovome dodaje 1—10% sumporne kiseline, ali mogu se upotrebiti i druge materije, koje sadrže kiselinu, kao na pr. kisele smole u količinama, koje procentualno odgovaraju napred pomenutoj količini sumporne kiseline. Sumporna kiselina se celishodno upotrebljava u razrednjenom stanju na pr. sa koncentracijom od 60° Bè.

Za vreme odstranjivanja vode održava se katran u stalnom kretanju, celishodno pomoću naprave za mešanje, što olakšava izlaženje pare.

Pri prerađivanju katrana, koji ne sadrži parafin, upotrebljavaju se za odstranjivanje

vode ne samo kiseline, nego se dodaju i sredstva, koja smanjuju viskozitet katrana na pr. nekoliko procenata petroleja, parafin ili tome sl., pri čemu se materija isto lako zagreva iznad 130° C.

Sadrži li katran više od 10% vode, to se katranu dodaje još vode, čime se poremeti ravnoteža između katrana i vode. Ako se okiseli sada ovakav sa vodom pomešani katran, to voda pri zagrevanju smeše do 90° C dolazi na dno, a gornji sloj katrana sadrži još samo 6 do 8% vode. Ovaj sloj katrana može se skinuti sa vode i osloboditi od zaostale vode na gorepomenuti način.

Veštački asfalt je praktično bez parafina i potpuno se rastvara u sumpor-ugleniku; sadržina ulja je mala.

Veštački asfalt se može daljim hemiskim reakcijama podvrći daljem pretvaranju, na pr. kiseljenjem, sulfoniranjem i t. d., pri čemu se dobija teško topljiva ili uopšte ne-topljiva veštačka smola.

Ako se pri izradi produkta, koji postaje dodavanjem kiseline, primeša sirovom materijalu benzin ili koje drugo ekstrakciono sredstvo, to se mogu ekstrahirati one neznatne količine ulja i parafina, koje sadrži sirovi materijal, pri čem se iz istog dobija produkt, koji postaje dodavanjem kiseline i koji je potpuno oslobođen od ulja i parafina.

Prema fizičkim konstantama veštačkog asfalta, koji se topi iznad 100° C, da se zaključiti, da je srodan sa materijama, sličnim prirodnim asfaltima (Crahamil, Gilsonit i tome sl.), pa se prema tome može upotrebiti u industriji kao zamena za ove materije.

Veštački asfalt daje, kao što je gore pomenuto, pomešan na toploti sa fluksirajućim materijama, kao na pr. petrolna smola ili antracenoovo ulje, masu visoke raztegljivosti (veštački asfalt), pošto se na taj način srazmera između čvrstih i tečnih sastojaka petrolne smole može izjednačiti sa srazmerama, koje se nalaze u najboljem prirodnom asfaltu; ovu masu nazivaćemo od sada bituminozni produkt, koji postaje pri dodavanju kiseline,

Produkt, koji postaje dodavanjem kiseline, ili veštački asfalt rastvara se u zagrejanom katranu ili smoli, pri čemu se dobija materija visokog viskoziteta, koja je neobično podesna za prevlake (gornji sloj) puteva na pr. za terisanje i impregniranje puteva.

Pomoću veštačkog asfalta može se povisiti ne samo rastegljivost nego i tačka topljenja svake proizvoljne smole, bitumena, katrana i tome sl., čime se dobijaju materije od vrednosti. Veštački asfalt se mo-

že upotrebljavati i u drugim granama industrije, kao dodatak na pr. gumi, smoli, laku i tome sl.

Veštački asfalt se vezuje sa smolom kamenog ugljena u jednu homogenu materiju, koja se razlikuje visokom tvrdoćom (ne da se noktom grebati), visokim elasticitetom, žilavošću, a osim toga se lako topi; ova materija može se upotrebiti kao odlični nadomestak za ebonit.

U smislu ovog pronalaska mogu se proizvoditi veštačke mase i bez odlučivanja čvrstih saslojaka sirovine od tečnih sastojaka, i to na taj način, da se sirovi materijal za vreme zagrevanja postupa kiselinama.

Bituminozne materije (na pr. zaostaci katrana, smola, asfalta i tome sl.), podležu znatnim hemiskim promenama, ako se u toploti postupaju sa kiselinama ili sa materijama, koje sadrže radikale — SO₂, — NO₂, — NO; lako se na pr. veliki deo prečišćenih petrolnih smola ne rastvara u benzinu (menja se u asfalte), olefin-jednjenja smole iz mrkog ugljena se polimeriziraju, pri čemu nastaju oksidacioni i polimerizacioni produkti sa visokom tačkom topljenja, bitumen iz smole kamenog ugljena menja se u jednu materiju, čija tačka topljenja leži za 20—30° više od tačke topljenja upotrebljene smole, pa pošto se povišavanje tačke topljenja nije pojavilo usled smanjivanja uljne sadržine, nego je tako dobivena smola zadržala celu uljnu sadržinu smole, koja je imala nižu tačku topljenja, postaje ova smola pri topljenju tanja (tečnija), pa prema tome može primiti i više materija, koje joj se pridodaju; tako dobiveni produkt ne mrzne.

Postupaju li se, sa kiselinama postupane bituminozne materije (kiselni bitumen), još i sa bazisnim materijama na pr. sa natrium-oksihidratom i pri tome se zagreva, to se tačka topljenja povisuje za daljih 20—30°. Dalja važna reakcija kiselih bitumena sastoji se u tome, da se oni hemiski pretvaraju ako se istope zajedno sa sumporom; tačka topljenja postaje još viša.

Postupak se može provesti i na taj način, da se sirovi materijal (bituminozni materijal) istopi najpre sa sumporom, pa se tek iza toga postupa sa kiselinama, a eventualno i sa bazama.

Ako se kiselni bitumen vulkanizira sa sumporom, dobija se jedna kaučukasta materija; moguće su nebrojene varijante ovog postupka, već prema tome, da li se kiselni bitumen najpre vulkanizira, pa iza toga postupa sa bazama, ili da se kiselni bitumen najpre postupa sa bazama, pa onda tek vulkanizira.

Prema ovom pronalasku može se prerađivati i bitumen koji je na običnoj temperaturi tečan. Ove materije daju isto tako mase, koje imaju odlična fizička svojstva, ako se kuvaju sa kiselinama i mešaju sa materijama za dodavanje.

Kao reagens može se upotrebiti ne samo čista H_2SO_4 , nego i otpatci kiselina i materija koja sadrže H_2SO_4 kao na pr. otpatci kiselina kod rafinerije petroleuma, otpatci kiselina od benzolskog ispiranja i tome si., a koje delimično sadrže slobodnu H_2SO_4 . Isto tako mogu se sa dobrim uspehom upotrebiti bisulfati i kisela smola, pošto ovi kod reakcijske temperature dejuju kao slobodna H_2SO_4 .

Opiti su pokazali, da vrste smola, koje koksuju sa koncentrisanom H_2SO_4 ne koksuju sa razređenom sumpornom kiselinom, tako da produkti dobijeni sa razređenom kiselinom imaju vrlo dobra svojstva.

Pri postupanju sirovog materijala sa kiselinama upotrebljava se obično sumporna kiselina, a šlo se tiče koncentrisanja kiselina, tu su moguće bezbrojne izmene. Sumporna kiselina razređena sa vodom prouzrokuje veliko obrazovanje pene na sirovom materijalu; da bi se izbegla pena, to se u smislu ovog pronalaska razređena kiselina dodaje smoli pri srazmerno niskoj temperaturi, ispod $100^\circ C$ na pr. kod $80-95^\circ C$, posle čega se dobro promeša, pa se dalje zagreva dok voda ne ispari. Kod daljeg povišavanja temperature počinje dejstvo kiseline.

Treba li ubrzati odstranjenje vode, to se može upotrebiti mali vakuum. Naprotiv, kod reakcije t. j. pri zagrevanju na višu temperaturu, pošto je voda već isparila, nije više potreban vakuum.

Dalji način sprečavanja obrazovanja pene pri kiseljenju sirovog materijala sastoji se u tome, da se dodavanje kiseline vrši na određenim višim temperaturama, kod kojih je materijal toliko tečan, da je već tim samim sprečeno obrazovanje pene. Ova povišena temperatura leži kod petroleumskih zaostataka (smola) između 250 i $280^\circ C$, a kod zaostataka ugljenog katrana (smola) između 150 i $220^\circ C$; iznad ovih temperatura ne može se postići kiseljenje, pošto se iznad ovih temperatura javlja jako koksovanje, a izlazeće pare odnose velike količine ulja. Kod ugljenih smola je celishodno, da se kiseljenje vrši kod 150° , pa da se tek iza toga povišava temperatura.

Ako se za vreme kiseljenja provodi kroz materijal vazduh, para ili druga koja indiferentna gasna slruja, ali ako se reakcioni prostor drži pod vakuumom, to se javljaju iste reakcije, samo, što je i prirodno, kod nižih temperatura i brže, pošto se reakcio-

ne pare brže odstranjuju iz reakcionog prostora. Prema tome mogu se na taj način, ako se ukaže potreba, snižavati reakcione temperature po ovom opisanom postupku. To isto vredi i za izdvajanje veštačkog asfalta.

Sumporna kiselina, koja se dovodi do reakcije, može kod petrolne smole iznašati do 25 zapreminskih procenata računajući prema koncentrisanoj sumpornoj kiselini, a iskustvo je pokazalo, da na pr. kod petrolne smole utiče količina sumporne kiseline na povišavanje tačke topljenja dobivenog produkta u poređenju sa osnovnim materijalom u približno jednakoj srazmeri.

Količina sumporne kiseline dovedena u reakciju može kod smole kamenog i mrkog ugljena iznašati najviše 5 zapreminskih procenata, računajući na koncentrisanu sumpornu kiselinu, pošto veće količine sumporne kiseline izazivaju, kod smola ove vrste, obrazovanje koka.

Treba li da se prerađuje petrolna smola, koja sadrži parafin, to se i kod ovog materijala može sprečiti obrazovanje koka i komada, ako se smoli primeša prirodni asfalt, ili veštački asfalt, dobiven postupkom u smislu pronalaska. Dalji postupak za sprečavanje obrazovanja komada sastoji se u tome, da se temperatura posle reakcije, povisi na preko $300^\circ C$.

Smole sa velikom sadržinom parafina mogu se preraditi i na taj način, da se ulje i smole odstrane u proizvoljnoj količini, na poznati način na pr. parnom ili vakuumskom destilacijom, nakon čega još zastali parafin ne sprečava više dalje prerađivanje materijala. Razume se, da se pre početka destilisanja mogu smoli dodavati ulja, koja su slobodna od parafina, celishodno sa destilatima krakovanja; za vreme destilisanja isparavaju ova ulja i odnose sobom jedan deo parafina. Izdestilovanjem ulja dobija se tvrda petrolna smola. Iz ovog izdestiliranog i ohlađenog destilata izdvaja se parafin a viskozna ulja ulevaju se natrag u smolu. Razume se, da se ova tvrda smola može učiniti mekom, pridodavanjem drugih ulja ili materija, koje sadrže mnogo ulja.

Kiseljenjem ovog materijala, može se dobiti produkt, koji tehnički ne sadrži parafin, a koji je ravan prirodnom bitumenu s obzirom na svoju rastegljivost i sadržinu asfalta; ovaj produkt praktično je indentičan sa meksikanskim bitumenom.

Važan momenat kiseljenja petroleumskih zaostataka, bez obzira da li ovi sadrže parafin, predstavlja temperatura reakcije, t. j. temperatura kiseljenja. Reakcija se daje provesti praktično iznad po prilici $180^\circ C$, ali najzgodnije kod $200-320^\circ C$.

Upotrebi li se za kišljenje na mesto sumporne kiseline kisela smola, pa ako se ova kod ove temperature izmeša i istopi zajedno sa smolom, dobija se to preimućstvo, da se obrazuje potpuno homogeni produkt, koji praktično ne sadrži nikako ni druga oksonium-jedinjenja.

Pošto se ove reakcije vrše kod visokih temperatura, to pare, koje izlaze pri prerađivanju smole, odnose znatni deo ulja, usled čega materija postaje krhka i lomljiva. Da bi se ovaj nedostatak odstranio, snabdeva se kazan sa hlađenjem, koje kondenzuje uljne pare i kondenzat vraća natrag u kazan; time se sprečava izlaženje ulja. Da bi se smanjila lomljivost dodaju se materiji još i druga ulja.

Pri postupanju bituminoznih materija sa sumpornom kiselinom raspada se ova u reakciji (zagrevanje na preko 200°C) eventualno uz dodavanje fluksirajućih sredstava, pa tako obrazovani SO₂ izlazi izazivajući obrazovanje pene. Ovo penušanje je znatno manje od onoga, koje je prouzrokovano vodenom parom, tako da pri odstranjivanju SO₂ nije potrebna upotreba vakuuma. Reakcija je završena onda, kad se više ne obrazuje pana. Gotovi produkt ne sadrži slobodnu kiselinu i daje negativnu oksonium probu.

Ako se materiji, postupanoj sa kiselinom, doda posle završene reakcije, dalja količina smole, dobija se produkt, koji ima bolja svojstva.

Pomoću opisanog postupanja smola kamenog i mrkog ugljena sa kiselinama, uz istovremeno zagrevanje, dobija se jedan čvrst i lomljivi produkt, koji se topi kod 90—100°C. Ali ako se smola, pre, za vreme ili posle kišljenja ili u dva ili sva tri slučaja, pomeša sa stearinskom smolom ili sa drugim bitumenima koji se tope iznad 100°C, a siromašni su uljem, pa ako se osim toga kazan snabde hlađenjem, kojim se vraća ispareno ulje, pa ako se materijalu doda još 20 volumnih procenata sumporne kiseline, dobija se čvrsta ali ne i krta masa; ova masa postaje mekana kod 120—150°, a kod 100°, se ne da deformisati. Pomeša li se ova masa sa praškom od stekla i sa azbestom, pa ako se ova u toplom stanju presuje, dobija se neobično čvrst, tvrd produkt, sličan ebonitu, koji vrlo dobro podnosi toplotu, hladnoću i mraz. Ovaj produkt je bolji električni izolator od porculana i od stakla, potpuno je indiferentan prema hemikalijama i prema razređenim ili koncentrisanim kiselinama i bazama, a daje se i vrlo dobro presovati. Presovani komadi su bez svake dalje prerade glatki kao ogledalo i imaju ebonitasti sjaj. Ovaj materijal može se prerađivati, seći, bušiti istrugati.

Mogućnost upotrebe ovog materijala vrlo je velika. Usled svojih odličnih fizičkih svojstava sposoban je u prvom redu za proizvodnju električnih izolatora na pr. za izolatore slabe i jake struje, oblikovane komade, izolatorska zvana, daljnovoda za cevi, na pr. za kanalske, vodovodne i kabalske cevi i t. d. Osim toga može se ovaj materijal, pošto ne propušta vlagu, upotrebiti kod visokih i dubokih gradnji, kod gradnje tunela, luka, mostova itd., kao materijal, koji izoluje vlagu. Iz ovog materijala mogu se dalje proizvoditi željeznički pragovi, materijal za pokrivanje krovova i tome slično.

Katrani se mogu prerađivati i na taj način, da se tečni delovi odele pomoću destilisanja. Ako se katran na pr. katran kamenog ugljena kiseli (na pr. sa 6% H₂SO₄ od 60°Bé) i destiliše, to se kod destilisanja, koje se vrši na temperaturi od 340°C veći deo ulja istera, pa se dobija prvoklasna smola sa vrlo visokom tačkom topljenja, pošto se obrazovani kiseli adicioni produkti raspadaju na ovoj temperaturi, a u produktu ne zaostaje slobodna kiselina.

U sledećem navedeno je nekoliko primera izvođenjenja opisanog postupka:

I. primer: 100 kgr. rumunske pacure pomeša se sa 12% H₂SO₄ od 50°Bé i zagraje na 150—160°C, usled čega se se obrazuje jedan, u vodi nerastvorljivi talog, koji se sastoji iz adicionih produkata kiselina i koji se od tečnog dela može odeliti dekantiranjem. Tečni deo koji sadrži ulje, rafiniše se pri običnoj temperaturi. Kisela smola, koja se do kod ovog rafinisanja, može se upotrebiti za tretiranje sledeće količine sirovog materijala. Ovako dobivena ulja imaju broj, koji označava sadržinu katrana po prilici 20, viskoziteta kod 50°C od 10E i može im se oduzeti boja.

II. primer: 100 kgr. ruske pacure rafiniše se na poznati način, kod po prilici 50°C sa sumpornom kiselinom. Pri tome se dobiva približno 60—70% ulja sa brojem, koji pokazuje sadržinu katrana od po prilici 20 i 30—40% kisele smole. Ulja se na proizvoljan način dalje prerađuju, a kisela smola se zagreva na 150—160°C. Pri tome se talože u vodi nerastvorljivi adicioni produkti kiselina, koji ne sadrže parafin, a sve ulje i parafin, koje sadrži materijal, ostaje u gornjem sloju potpuno slobodnom od asfalta, pa se može proizvoljno dalje prerađivati. Kiseloj smoli dodaje se celishodno za vreme zagrevanja jedan destilat, stalan u kiselinama, a koji uz to rastvara parafin na pr. petroleum.

III. primer: Adicioni produkti kiselina navedeni u I i II primeru dobijaju dodatak

primesnih sredstava na pr. smole; ovih primesnih sredstava potrebno je po prilici 20—50% ako se prerađuju zaostaci petroleuma. Ovako proizvedeni, od kiseline slobodni asfalti imaju kod tačke topljenja od 50°C sledeća svojstva:

prodiranja po prilici 40—50 cm.

rastegljivost po prilici 80—100 cm,

potpuno su bez koksa i bez parafina.

IV. primer: Katran kamenog ugljena zagreva se sa 20—30% veštačkog asfalta, usled čega se dobija odlična materija za impregisanje.

V. primer: 1 kg. kameno-ugljene smole sa tačkom topljenja od 70°C primeša se sa 5 dkg. stearinske smole; ova smeša izmeša se pri 150°C sa 6 zapreminskih procenata sumporne kiseline od 50°Bé, a ovako dobiveni produkt zagreva se na 250°. Po tome se ovoj vrućoj smeši dodaje 3 kg praška od kamena i 15 dkg. azbesta. Ovaj se produkt presuje u toplom stanju, pa se dobija ebonitasta masa.

VI. primer: 100 kg. petroleumskih zaostataka sa tačkom topljenja od 25°C zagreva se na preko 180°C, stalno se meša pomoću vazdušne ili parne struje, pa se dodaje 10 l H₂SO₄ od 50°Bé ili 80 kg. kisele smole. Za vreme reakcije održava se temperatura između 250 do 270°C. Posle završene reakcije prestaje se sa mešanjem, a temperatura se povisi na 320°C, usled čega se dobija veštački asfalt sa tačkom topljenja po prilici na 100°C.

VII. primer: 100 kg. katrana od mrkog ugljena zagreva se sa 4 l H₂SO₄ od 60°Bé na 160°C i ostavlja na miru dok se ne stalože adicione produkti kiseline. Dobiveni gornji sloj se dekantira, a donji sloj smole kuvase sa 20% antracenovog ulja do 250°C pri čemu se dobija prvoklasna, na prelomu listajuća se i vrlo sjajna smola, koja nema koksa i ne rastvara se u mineralnim uljima; ako se ovaj produkt omekša dobija se drveni cement sa (duktilitetom) rastegljivošću od 50—60 cm. Gornja uljna, faza rafinira se sa 3,5 lit. koncentrisane sumporne kiseline kod 60—70°C. Ovako dobijeno ulje apsolutno nema fenola; broj, koji označava sadržinu katrana jeste približno 20, a sadržina parafina je dva puta veća od sadržine, koju ima sirovi katran. Viskozitet ovog ulja je kod 50°C, 7—10E, a sadržina pepela je manja od 0.01%. Kisela smola, koja je zaostala kod gore opisanog rafinisanja, može se po odeljivanju upotrebiti za kiseljenje sledeće količine sirovog materijala.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu veštačkog asfalta mešanjem sirovih mineralnih ulja, tresetnih ulja,

asfaltnih ulja, katrana, destilata istih, ostataka, otpadaka, bituminoznog materijala ili smeše njihove ili sličan materijal sa oksidišućim sredstvima ili materijama, koje sadrži kiseline, naznačen time, što se smeša zagreva do temperature iznad 100° a prvenstveno od 120 do 200°, zatim se smeša ostavlja da stoji dok se ne obrazuje talog, koji se potom zagreva do iznad 250°, tako da se iz istog ukloni zaostali sumpor dioksid.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se talog pre zagrevanja, izdvaja i meša sa kakvim agensom za pretvaranje u tečnost.

3. Postupak po zahtevu 2 naznačen time, što se uzima i dalje izvesna količina početnog materijala kao agens za pretvaranje u tečnost.

4. Postupak za izradu veštačkog asfalta pri preradi bituminoznih materija, koje sadrže kiseline, kao na pr. kisele smole, naznačen time, što se ove materije, eventualno dodajući vodu, zagrevaju preko 100°C, najbolje na 120 do 200°C, zatim se ostavljaju da miruju, dok se ne talože čvrsti sastojci, posle čega se ovi izdvajaju iz tečnog dela i zagrevaju dotle, dok se ne raspadne kiseline.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4 naznačen time, što se talog meša sa fluksirajućim sredstvima i zagreva dotle (na 200—320°C), dok se ne raspadne kiseline ove smeše.

6. Postupak po zahtevu 1—4 naznačen time, što se sirovini sa oksidišućim sredstvom, dodaje sredstvo koje smanjuje viskozitet iste, ili sredstvo za rastvaranje, na pr. destilat ili zaostatak petroleja, da bi se ubrzo izdvajanje taloga.

7. Postupak po zahtevu 6 naznačen time, što se dobiveni talog sa lednim rastvornim sredstvom ekstrahira, tretira sa kiselinama, vulkanizira i eventualno meša i zagreva sa bituminoznim materijama, smolama, lakovima, gumama i tome sl.

8. Postupak po zahtevu 1—7 naznačen time, što se dobiveni produkt meša sa katranom, čvrstom smolom, asfaltom, bituminoznim materijama, uljima, materijama za punjenje kao pesak, kameno brašno, stearitno brašno, vlakna ili njihove smeše i eventualno se presuju u toploti.

9. Postupak po zahtevu 1—7 naznačen time, što se tečan deo rafinira, destilira, krakuje, kiselu, izvlači boja, zagreva ili tretira na drugi način.

10. Postupak za izradu veštačke mase iz ugljenih smola, katrana, bituminoznih ostataka i tome sl, naznačen time, što se ove materije mešaju i zagrevaju sa oksidišućim sredstvom kao sumporna kiseline, iskorišćena kiseline, materije, koje sadrže sumpornu kiselinu, pri čemu se meši pre ili za vreme reakcije dodaje stearinska smola

i dalje zagreva, posle čega se smeši eventualno dodaju materije za punjenje i tako dobiveni produkt se eventualno presuje.

11. Postupak za izradu veštačke mase iz petrolne smole i tome sl. naznačen time, što se ovim materijama, najbolje na temperaturi preko 180°C dodaje oksidirajuće sredstvo kao sumporna kiselina, iskorišćena kiselina, ili materije, koje sadrže sumpornu kiselinu, na pr. kisele smole, i zagrevaju od prilike do 300°C, dok se ne dobije homogena materija, t. j. kiseline se raspadaju.

12. Postupak po zahtevu 10—11 naznačen time, što se posle tretiranja kiselinama, za vreme ili posle reakcije, dodaju dalje količine sirovina.

13. Postupak po zahtevu 10—12 naznačen time, što se materije, tretirane sa kiselinama, docnije tretiraju sa bazama.

14. Postupak po zahtevu 10—13 naznačen time, što se kiseline i baze upotrebljavaju u razblaženom stanju.

15. Postupak po zahtevu 1—13 naznačen time, što se dve ili više kiselina ili baza eventualno ponovo upotrebljavaju u proizvodnom redu.

PATENTNI SPIS BR. 8397

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler
Frankfurt a.M., Nemačka.

Postupak za prethodno čišćenje materije, koje sadrže ugljenika za katalitičko tretiranje sa vodonikom.

Priloga od 28. septembra 1930.

Važi od 1. februara 1931.

Traženo pravo prvenstva od 23. oktobra 1929. (Nemačka).

Proizvodak se odnosi na katalitičko tretiranje materije, koje sadrže ugljenika, naročito katrane, katranskih i mineralnih ulja i loze sišće, sa vodonikom odnosno gasovima, koji sadrže vodonik ili koji se oslobađaju pri datim uslovima reakcije, pri čemu polazna materija prelazi hidrogenizacijom, redukcijom, odnosno rasapanjem, u datom slučaju i za više ovakvih procesa u korisno, većinom tečno, proizvode. Pri izvodenju ovakvih procesa, delovi pepela, koji sadrže polaznu materiju u toliko su štati, da se stalože pri hidrogenizaciji na gornju površinu katalizatora i time relativno brzo smanjuju mu ili potpuno sprečavaju njegovu katalitičku moć. Regenerisanje sa delimično pokrivenih katalizatora sprejeno je sa velikim teškoćama. U nekim je slučajevima to praktički nezvodljivo. Naročito je nepoželjno ako katalizator postaje slabiji ili izgube svoje moć kod kontinuiranog rada zbog tog. Mo se zbog uklanjaња katalizatora, koji više ne delujuju i njihova zamenom drugim katalizatorom mora da obustavi ceo proces i time uzaludno gubi vreme.

Po predloženoj pronađasku mogu se ove teškoće izbavi vrlo jednostavno time, što se sirovina, koje sadrže ugljenika prethodno izdvoje delovima tečnih materijama, a onda napunjenom inertnom materijalom, a koji se nalazi ispred sudu u kome se vrši hidrogenizacija, da se izvode delovi pe-

pela. Kao sredstvo za punjenje upotrebljavaju se na pr. komade plovača, koksa i tome slično podexne valjičice zrna, dalje Raschig-ovi prsteni, tela za punjenje od gline, pčrcelana i loze sišće.

U sklad sa prethodno predložavanjem, koji je zagrejan do odgovarajuće temperature, mogu se materije, koje sadrže ugljenika kao katan, katranska ulja, mineralna ulja u tečnom stanju izdvoiti. Istovremeno mogu se u sudu za prethodno čišćenje sprovoziti i gasovi ili para kao na pr. vodonik, azot, ugljeni kiseline, vodonik-sulfid, u datom slučaju i smeše ovakvih. Zagrevanje se vrši na pr. zagrevanjem spolja ili direktno ili i kombinovanjem oboju metoda.

Postupak se može tako da izvode, da se pepeo izdvoji sa inertni materijal za punjenje. U ovom slučaju može da se istovremeno izvode za punjenje iz suda za prethodno tretiranje i zameni sa novim odnosno očistiti materijalom za punjenje.

Pri prvom izdvoju, koje sadrže ugljenika i slične materije, ovi mogu da se izvode pepelom zajedno u sudu za prethodno čišćenje. Upravo se, da se pri podexnim regulisanim temperature ove materije izvode u tečnoj količini, da se delovi pepela, koji se izvode, napunjavaju ili rastvorom u sredstvu. Smeše, koje čine na materijal za punjenje, mogu se kontinuirano ili st-

