

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 decembra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9307

The Gas Light & Coke Company, London, Engleska.

Poboljšanja u postupku za razlaganje hidrogenizacijom ugljovodonika visoke tačke ključanja.

Prijava od 18 decembra 1930.

Važi od 1 februara 1932.

Ovaj se pronalazak odnosi na postupke za razlaganje hidrogenizacijom ugljovodonika i njihovih derivata visoke tačke ključanja, izlagajući ih dejstvu vodonika na povećanoj temperaturi i pritisku u prisustvu molibdena, kao katalizatora, i nekog drugog pomoćnog sredstva, čime se dobijaju ugljovodonici nižih tačaka ključanja od ugljovodonika, koji su bili podvrgnuti tom postupku. Svi će se takvi postupci u daljem tekstu označavati sa »postupci za razlaganje hidrogenacijom napred opisanog tipa«.

Vrste ugljovodonika, visoke tačke ključanja, koji će se izlagati postupku prema ovom pronalasku, obuhvataju: katran kamenog uglja, fenolna tela dobijena iz tog katrana, sirovi petroleum (nafta), asfalt, bitumen, ulja i uljane frakcije proizvedene iz tih materijala.

Mnogo je predloga bilo da se molibden upotrebi u postupku za razlaganje hidrogenacijom, naročito, za razlaganje ugljovodonika. U nekim slučajevima upotrebljavao se molibden jedino kao katalizator. U drugim slučajevima, dobivane su druge materije, koje bi se iskorišćavale jednovremeno sa molibdenom. Na primer, bilo je predlagano da se bakar ili zlato upotrebe u vezi sa molibdenom, pri čemu se molibden i bakar (ili zlato), upotrebljavali u ekvimolekularnim proporcijama. Isto je tako poznata upotreba molibdenovog oksida staloznog u malim količinama na izvesnim metalima i metalnim legurama, ili na oksidu cinka, oksidu magnezijuma, aktivnom ugljenu, oksidu silicijuma i tome slično. Drugi su opet predlagali da se uz molib-

denski katalizator upotrebe i male količine (na primer do 10%) aluminijum hidrata, bakra, cinka, hroma i tome sličnih materija, koje su mogle pospešiti dejstvo katalizatora.

Mi smo ispitivali upotrebu pospešujućih sredstava u vezi sa molibdenom u postupku za razlaganje hidrogenacijom na gore pomenuti način, i mi smo našli da ako se izradi krivulja katalizatornog dejstva, uzimajući za apscisu atomsku proporciju upotrebljenog pospešivača u odnosu na molibden, a za ordinate katalizatorsko dejstvo, izraženo u procentima hidrogeniranog proizvoda, koji ključa ispod neke izvesne temperature, recimo na primer, ispod 180° C, onda će takva krivulja, u svojem početnom delu, obično izmedju 0% i 10% vrednosti pospešivača, pokazivati dve jako istaknute grbine, ispred kojih i iza kojih je krivulja mnogo ravnija. Ova je pojava opšta, bez obzira kakav se pospešivač upotrebi, što smo mi svestranim ispitivanjem utvrdili.

Mi smo, prema tome, otkrili da izmedju granica mogućih odnosa molibdena prema pospešivaču, postoji još jedna mnogo uža granica, jedan kritičan opseg, koji će davati, ako se odabere, mnogo veće pospešujuće dejstvo nego odnosi odabrani sa ma kojeg drugog dela krivulje.

U nekim slučajevima krivulja pokazuje dva maksimuma, izmedju kojih se nalazi oštar pad, što znači da upotreba pospešujućeg sredstva u tim proporcijama postaje stvarno škodljiva.

Prema ovom pronalasku, postupak na-

pred opisanoj tipa za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika visokih tački ključanja, odlikuje se odabiranjem i iskorišćavanjem jedne proporcije pospešavajućeg sredstva u odnosu na molibden, koja odgovara užem opsegu najpovoljnije proporcije, odnosno, jednom od opsega najboljih proporcija za maksimalno katalizatorsko dejstvo, kako se prikazuju krivuljom, koja je napred bila opisana.

Priloženi crteži manje više približno prikazuju tipične krivulje za razne pospešivače.

Slika 1 prikazuje krivulju za silicijum, to jest, za mešavinu molibdena sa silicijumom kao pospešivačem, pri preradi katrana sa niskom tačkom ključanja.

Slika 2 prikazuje krivulju za bor kada se preraduje aromatično ulje.

Slika 3 prikazuje krivulju za bor kada se preraduje katran sa niskom tačkom ključanja.

Slika 4 prikazuje krivulju za fosfor (P) litijum (Li), i kalcijum (Ca) pri preradi katrana sa niskom tačkom ključanja.

Kao što se sa slika može videti, krivulje za silicijum i bor imaju po dva maksimuma. U slučaju silicijuma, prvi maksimum dolazi pri atomskim proporcijama od 2:100 i 3,5:100 pospešivača u odnosu na molibden, a malo docnije, pojavljuje se i drugi maksimum i to između odnosa 5:100 i 7:100. Između ova dva maksimuma postoji jedan ugib na krivulji, što predstavlja da upotreba pospešivača u tim proporcijama postaje štetna. Postojanje drugog maksimuma utvrđeno je za vrlo veliki broj pospešivača, i maksimumi prikazani na slici 4 jesu svi drugi maksimumi. Šta više, postojanje ugnuća na krivulji između prvog i drugog maksimuma, kada je upotreba pospešivača stvarno škodljiva, isto je tako skoro opšta pojava, kad god se na krivulji katalizatornog dejstva pojavljuju dva maksimuma.

Pojava, jačina i položaj prvog maksimuma na krivulji katalizatornog dejstva, nađeno je da zavise od sastava sirovog materijala, koji se preraduje. To je prikazano na slikama 2 i 3. U slučaju prikazanom na slici 2, vrh prvog maksimuma nalazi se na položaju koji odgovara približno 4,5%, dok u slučaju slike 3, vrh prvog maksimuma leži oko 5,3%. Na slici 1 prikazana je krivulja za preradu katrana sa niskom tačkom ključanja. Slika 2 data je za aromatično ulje. U nekim slučajevima prvi maksimum može potpuno nedostajati. U vezi sa time može se navesti da ako neki sirovi materijal pokazuje postojanje prvog maksimuma sa nekim pospešavajućim sredstvom, na primer, sa silicijumom, onda će

on pokazivati prvi maksimum i sa najvećim brojem pospešavajućih sredstava.

Promene u temperaturi i pritisku ne utiču na položaj ma kojeg od tih maksimuma, već samo na njihovu vrednost.

Drugi maksimum na krivulji katalizatornog dejstva nađeno je da je nezavisan ne samo od temperature i pritiska upotrebljenog pri reakciji, već takođe i od sirovine, koja se preraduje. To je prikazano na slikama 2 i 3, gde je vrh maksimuma na obema krivuljama na istom položaju apsise. Šta više vrlo se često nalazi i da vrednost drugog maksimuma prelazi vrednost prvog maksimuma. Važnost ove dve pojave odmah će se uočiti, i u stvarnom primenivanju postupka u praksi, najradije upotrebljeni odnos pospešivača prema molibdenu biće obično najbolji odnos drugog maksimuma.

Položaji opsega, u kojima se nalaze maksimumi, zavise od upotrebljenog pospešivača, ali se lako može odrediti za ma koji dati slučaj najprostijom probom. U vezi sa ovim ima se uočiti da usled vrlo velike strmine krivulje oko maksimuma, t. j. oko vrha, eksperimenti, koji treba da utvrde tačan položaj maksimumovog vrha, moraju se izvoditi sa odnosnim procentima pospešivača koji se vrlo malo razlikuju međusobno, a u cilju da se ne bi promašio onaj odnos, koji u stvari predstavlja optimum.

Protezanje opsega maksimuma sa obe strane vrha maksimuma, u cilju određivanja opsega priloženih zahteva, može se uzeti da se ograničava na odnose, pri kojima se povećanje dejstva, usled upotrebe pospešivača, iznosi približno 50% ili više od maksimalnog povećanja, postignutog pri najboljem odnosu, — maksimumu.

Pospešivač može biti u obliku elementa ili u obliku nekog odgovarajućeg jedinjenja tog pospešavajućeg elementa, na primer, kakav oksid koji se može redukovati ili sulfid takvog elementa. Isto tako, molibdenski katalizator može biti bilo molibden u obliku elementa, ili neko podesno jedinjenje molibdenovo, tako da izrazi »molibdenski katalizator« i »pospešavajući element« imaju biti razumevani u gornjem smislu.

Dva ili više pospešivača mogu se upotrebiti zajedno.

Jedna odlika ovog pronalaska leži u upotrebi, kao pospešavajućeg sredstva u postupku, jednog ili više lakših metala, metala zemnoalkalija, metaloida ili čvrstih nemetalnih elemenata (a to će reći na primer, jedan ili više elemenata iz onih klasa, koje su po atomskoj težini lakše od hroma), ili njihova jedinjenja. U vezi sa time,

treba razumeti da se upotreba sumpora, kao takvog, u cilju pospešivanja, ne obuhvata opsegom ovog pronalaska, pošto je sumpor takva materija, da sama po sebi neće da deluje kao pospešivač u ovom postupku.

Jedna druga odlika ovog pronalaska leži u upotrebi u ovom poboljšanom postupku, pospešivača koji su specifično bili napred imenovani i to silicijuma, bora, litijuma, fosfora i kalcijuma, ili njihovih jedinjenja.

Nadjeno je da lakši elementi, iz klase gore napomenute, a naročito izrično napomenuta pospešujuća sredstva, imaju vrlo efikasno dejstvo u ovom postupku. Takođe, oni se lako daju pripremiti u tačnim proporcijama i homogenim mešavinama sa molibdenskim katalitom. To je vrlo važno, kao što se može uvideti posmatrajući krivulju katalitičnog dejstva, pošto su vrhovi na toj krivulji vrlo strmi, usled čega čak i mala netačnost u proporciji pospešujućeg sredstva u odnosu na molibden u mešavini sredstva i katalita, ili čak i neznatna nejednakost mešavine, mogu vrlo znatno umanjiti dejstvo tog pospešavajućeg sredstva.

U vezi sa time možemo reći da smo našli za potrebno da u mnogim slučajevima radimo do vrlo uskih granica tačnosti, čak do 0.1% od odredjenih granica za maksimum (vrh na krivulji) i da su uobičajeni postupci za pripremanje tačno proporcionirane i homogene mešavine sredstva i katalita, naime, vrlo brižljivo zajedničko mlevenje i zajednička precipitacija elementarnih sastojaka mešavine, obično izneverali i nisu mogli dati sa sigurnošću onaj stepen tačnosti, kako je krivuljom ograničen. To je naročito slučaj kada je katalit neki mnogo teži elemenat od pospešujućeg sredstva. Ipak, sledeći način za pripremanje mešavine katalita i pospešavajućeg sredstva našli smo da daje sasvim zadovoljavajuće rezultate u pogledu upotrebe u ovom poboljšanom postupku.

Neka rastvorljiva so pospešujućeg elementa rastvori se u maloj količini vode. Dobijeni rastvor izmeša se sa praškom molibdenskog katalita dok se ne dobije gusta pasta. Ta se pasta protera kroz jednu rupu, tako da se dobiju konci ili mala parčad, koja se stave u sušnicu. U ovom postupku, u mesto što bi se upotrebio rastvor neke rastvorljive soli pospešujućeg elementa, može se upotrebiti i koloidalna suspenzija pospešavajućeg sredstva (elementa) ili neke njegove nerastvorne soli, odnosno, jedinjenja.

Ako je pospešavajući elemenat takve vrste, da pravi kisele okside, pogodna so za upotrebu pri napred pomenutom po-

stupku jeste amonijumska so tog oksida, ili se baš i sam taj oksid može upotrebiti. Ako pospešujući elemenat pravi bazične okside, može se upotrebiti so organske kiseline, ili nitrat ili karbonat, ili hidroksid tog pospešujućeg elementa.

Najbolji se rezultati dobijaju kada rastvorljivost pospešujućeg sredstva u vodi ne varira mnogo sa promenama u temperaturi, a takodje i kada upotrebjeno pospešujuće sredstvo ne privlači vlagu iz vazduha.

Kao što je napred bilo pomenuto, molibdenski katalit se može potpomoci sa dva ili više pospešujućih elementa ili njihovih jedinjenja, upotrebljenih zajedno. U tome slučaju, relativne proporcije tih dvaju ili više pospešujućih sredstava, moraju biti odgovarajući sadržatelj proporcija, koje bi bile potrebne, ako se ta sredstva sama zasebno upotrebe u vezi sa molibdenom. Na primer, ako se jedna polovina najpovoljnije proporcije litijuma upotrebi, uime proporcija, u kojoj je atomski odnos molibdena prema litijumu oko 100:3.55, onda, pošto su najpovoljnije proporcije litijuma i fosfora skoro jednake, treba se dodati fosfora u takvoj količini i atomskom odnosu molibdena prema fosforu, u mešavini molibdena, litijuma i fosfora, da taj odnos fosfora prema molibdenu bude oko 2.1:100. Slično tome, ako se upotrebi manje litijuma od napred pomenute proporcije, tj. 3.55%, onda se odgovarajući više fosfora mora upotrebiti i obrnuto, ako se uzme više litijuma, a manje će fosfora biti potrebno da se dobije isto dejstvo.

Sada ćemo opisati pronalazak u vezi sa nekoliko primera za izvodjenje ovog postupka, koji su dati samo radi ilustracije njegove.

Prvi primer: 200 delova katrana niske tačke ključanja, od kojeg najveći deo ima tačku ključanja do 200° C, zagrevaju se sa vođonikom za vreme od jednog sata pod pritiskom od 200 atmosfera i na temperaturi od 440° C, i to u prisustvu 10 delova jednog katalizatora, koji se sastoji od jedne homogene mešavine molibdenske kiseline i silicijum oksida u atomskoj proporciji, molebdena prema silicijumu, od 100:3.

Proizvod sadrži oko 24 delova vode i oko 113 delova ulja od kojeg 48.5% ključa ispod 180° C. Navedeni delovi računaju se po težini: u ovom primeru i u sledećim primerima.

Drugi primer. Isti takav katran bio je podvrgnut tretiranju pod istim uslovima temperature, pritiska i količina, samo što je katalizatorska mešavina molibdenska kiselina-silicijum oksid, bila u atomskoj proporciji molibdena prema silicijumu od 100:5.4.

Proizvod je sadržavao 24 dela vode i približno 120 delova ulja, od kojeg je 49% ključalo ispod 180° C.

Treći primer. Isti takav katran tretiran je pod istim uslovima temperature, pritiska i količina kao u primeru I, samo što je katalizatorska mešavina molibdenska kiselina-silicijum oksid, bila u atomskoj proporciji molibdena prema silicijumu od 100:4,4. Proizvod je sadržavao 20 delova vode i približno 130 delova ulja od kojeg je 28% ključalo ispod 180° C.

Četvrti primer. Isti takav katran bio je tretiran pod istim uslovima ali samo u prisustvu molibdenske kiseline, bez drugih dodataka, te je proizvod sadržavao 14 delova vode i približno 138 delova ulja, od kojeg je 33% ključalo ispod 180° C.

Iz gornjih primera opaziće se da, u vezi sa napred pomenutom krivuljom katalizatorskog dejstva, kada proporcija katalizatora prema pospešujućem sredstvu odgovara ma kojem od maksimuma na krivulji za silicijum, dobitak u lakom ulju znatno je veći nego kada se postupak hidrogenacije vrši bez ikakvog pospešujućeg dejstva. Dalje se može opaziti iz primera III, da je dobitak u ulju očividno manji, kada se odnos pospešujućeg sredstva prema katalizatoru nalazi između pomenuta dva maksimuma na krivulji, nego što bi to bio slučaj, ako se upotrebi samo molibdenski katalizator zasebno, to jest, bez dodatka ma kakvog pospešujućeg sredstva. Najzad, opaziće se da je dobitak veći, kada je uzeta ona proporcija katalizatora prema pospešujućem sredstvu, koja odgovara drugom maksimumu na krivulji.

Peti primer. 200 delova katrana niske tačke ključanja, od kojih najveći deo ključa do 200° C, zagreva se sa vodonikom za vreme od jednog sata na temperaturi od 440° C, pod pritiskom od 200 atmosfere i u prisustvu 10 delova katalizatora, koji se sastoji od molibdenske kiseline i borne kiseline, i čiji je atomski odnos molibdena prema boru ravan 100:8,7. Dobijeni proizvod sadržavao je 20 delova vode i približno 111 delova ulja, od čega je 51% ključalo ispod 180° C.

Šesti primer. Isti takav katran tretiran je na sličan način, samo sa katalizatorskim mešavinama kao što su: molibdenska kiselina-litijum oksid, molibdenska kiselina-kalcijum oksid i molibdenska kiselina-oksidi fosfora, u kojima je atomski odnos molibdena prema litijumu, molibdena prema kalcijumu i molibdena prema fosforu bio respektivno: 100:7,1; 100:7,6 i 100:4,25. Te mešavine dale su sledeće količine proizvoda: 105 delova ulja, od čega je 49,5% ključalo ispod 180° C, 122 delova ulja, od

kojeg je 44,5% ključalo ispod 180° C i 128 delova ulja, od kojeg je 44,5% ključalo ispod 180° C.

Sedmi primer. 200 delova nekog aromatičnog ugljovodoničnog plinskog ulja bili su zagrevani, u prisustvu 10 delova molibdenske kiseline — borne kiseline kao katalizatora, čiji je odnos atomske proporcije molibdena prema boru iznosio 100:8,75. Dobijeni proizvod sadržavao je 145 delova nekog ulja od kojeg je 45% ključalo ispod 180° C.

Osmi primer. Neko lako kreozotno ulje bilo je zagrejano u istim količinama u prisustvu katalizatorske mešavine molibdenske kiseline — borna kiselina, čiji je atomska proporcija molibdena prema boru bila 100:8,75. Proizvod je sadržavao 10 delova vode i približno 147 delova ulja, od kojeg je 56% ključalo ispod 180° C.

Deveti primer. 200 delova sirovog naftalina kada se tretiraju na sličan način, daju približno 143 dela ulja od kojeg 48% ključa ispod 180° C, i koje se poglavito sastoji od benzina, toluena i ksilena.

Deseti primer. Neko ulje, koje je dobijeno destilacijom škotskog bitumenskog škriļjca, kada se tretira pod sličnim uslovima, daje približno 156 delova ulja, od kojeg 54,5% ključa ispod 180° C.

Jedanaesti primer. Jedno ulje, koje je dobijeno ekstrakcijom katrana niske tačke ključanja pomoću nekog rastvora alkalija, posle čega je ekstrakt zakiseljen, davalo je pod istim uslovima tretiranja, približno 130 delova ulja, od kojeg je 42% ključalo ispod 180° C i 16 delova vode.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za razlaganje hidrogenizacijom ugljovodonika visoke tačke ključanja, u kome se upotrebljavaju jedan katalizator, koji može biti molibden ili molibdenovo jedinjenje, i neko pospešavajuće sredstvo, naznačen time, što se molibdenski katalizator i pospešavajuće sredstvo, upotrebljavaju u onom međusobnom odnosu, koji odgovara odnosima obuhvaćenim u opsegu ili u opsezima maksimuma na krivulji katalizatorskog dejstva, dobijenom ubeležavanjem vrednosti, uzimajući za apsisku broj atoma pospešavajućeg elementa u odnosu na 100 atoma molibdena, a za ordinate vrednost katalitičnog dejstva, koja je izražena merenjem u procentima hidrogenizacijom dobijenog proizvoda, koji ključa ispod naznačene temperature, od recimo, 180° C.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je pospešavajući element jedan od lakih metala, zemno-alkalnih metala, metaloida ili čvrstih nemetalnih elemenata.

3. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se kao pospešavajući elemenat uzima silicijum ili bor ili litijum ili fosfor ili kalcijum.

4. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što se kao pospešavajući elemenat upotrebljava silicijum pri čemu se atomski odnos elementa silicijuma prema molibdenu udešava da bude između vrednosti od 2:100 do 3,5:100, ili 5:100 i 7:100.

5. Postupak prema zahtevu 3, u kome se kao pospešavajući elemenat upotrebljava fosfor, naznačen time, što se atomski odnos fosfora prema molibdenu udešava da bude između vrednosti od 3:100 i 3,25:100, ili između 4:100 i 4,5:100.

6. Postupak prema zahtevu 3, u kome se kao pospešavajući elemenat upotrebljava litijum, naznačen time, što se atomski odnos litijuma prema molibdenu udešava da bude između 7:100 i 7,5:100.

7. Postupak prema zahtevu 3, u kome se kao pospešavajući elemenat upotrebljava kalcijum, naznačen time, što se udešava da atomski odnos kalcijuma prema molibdenu bude između 7,5:100 i 7,8:100.

8. Postupak prema zahtevu 3, u kome se kao pospešavajući elemenat upotrebljava bor, naznačen time, što se atomski odnos bora prema molibdenu udesi da bude između vrednosti 4:100 i 5,5:100, ili između vrednosti 8:100 i 9:100.



Fig. 3.

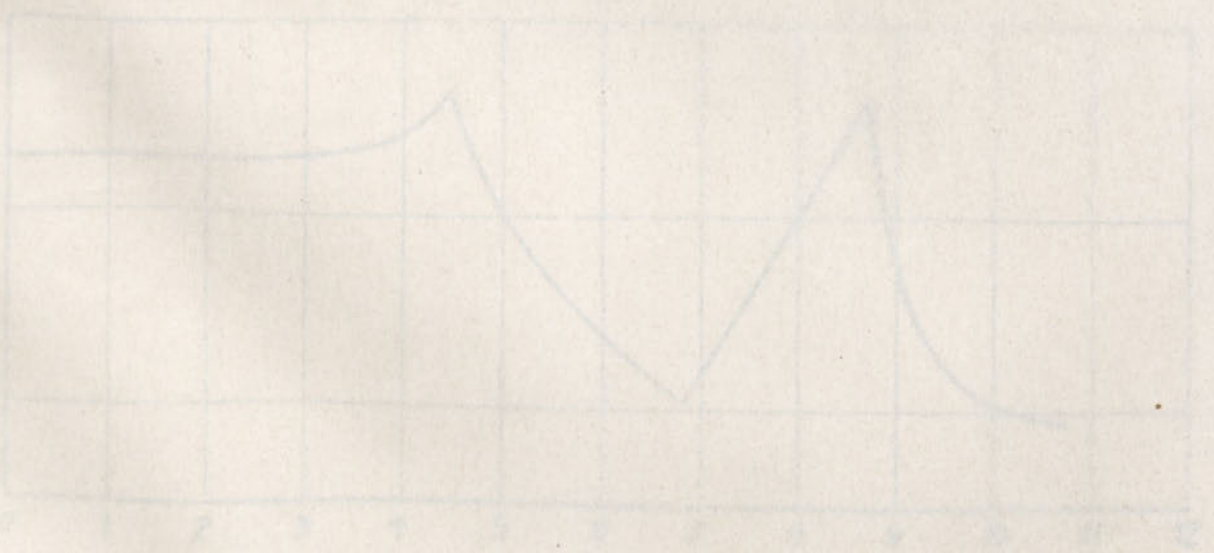
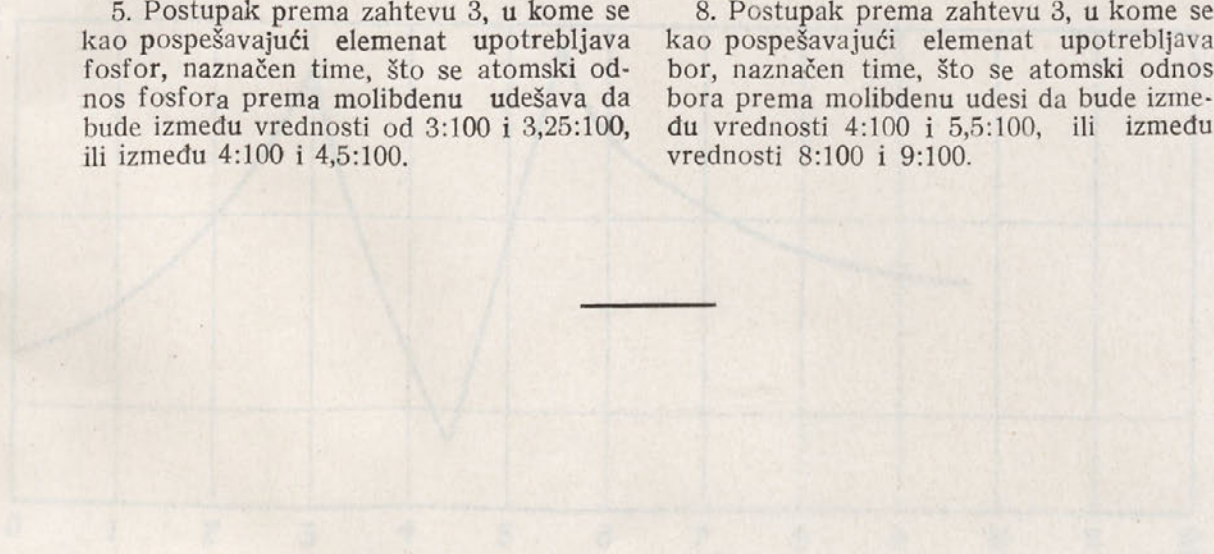


Fig. 1.

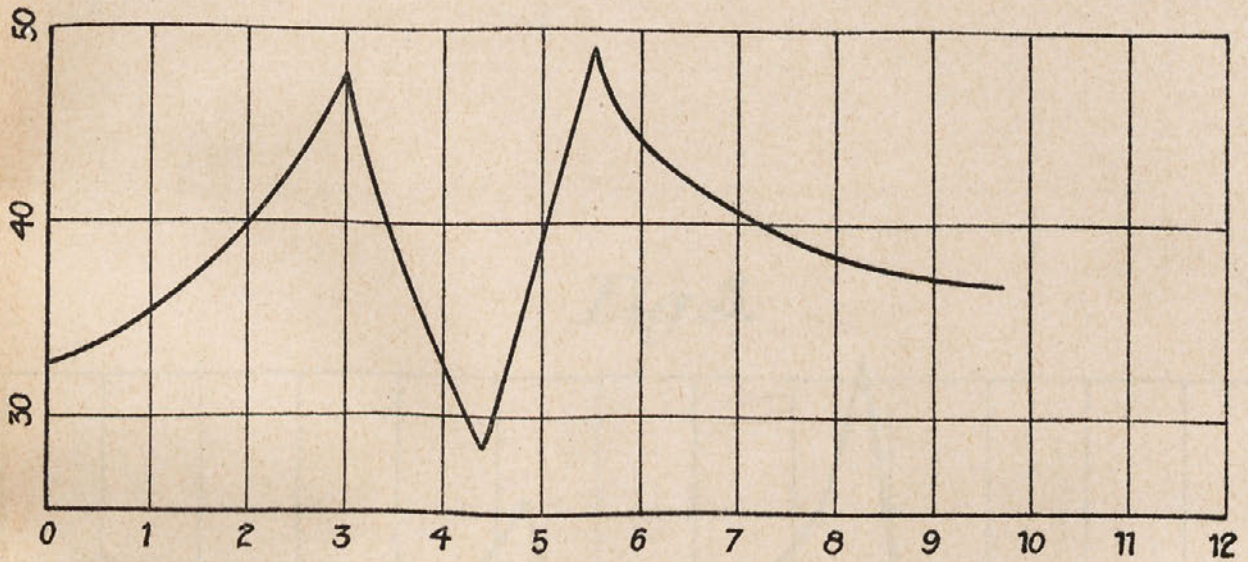


Fig. 2.

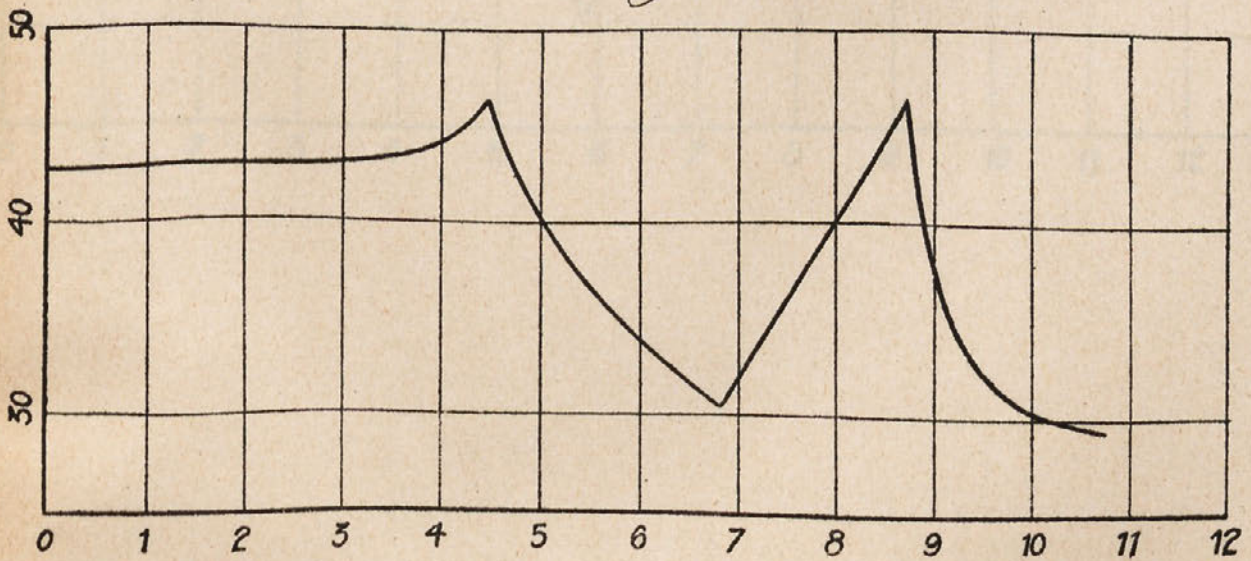


Fig. 1.

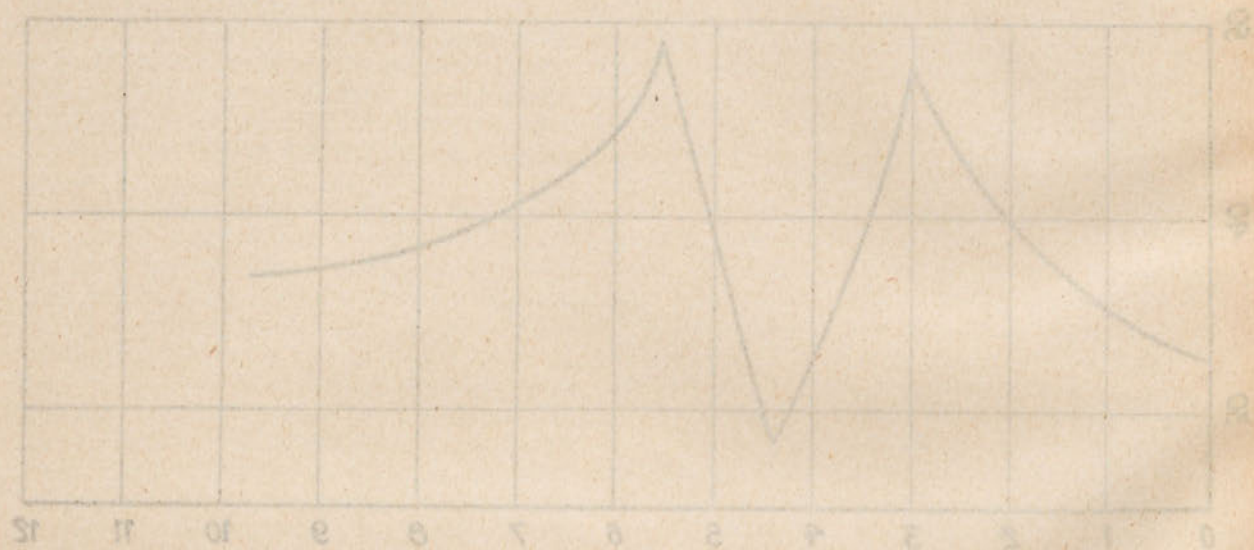


Fig. 2.

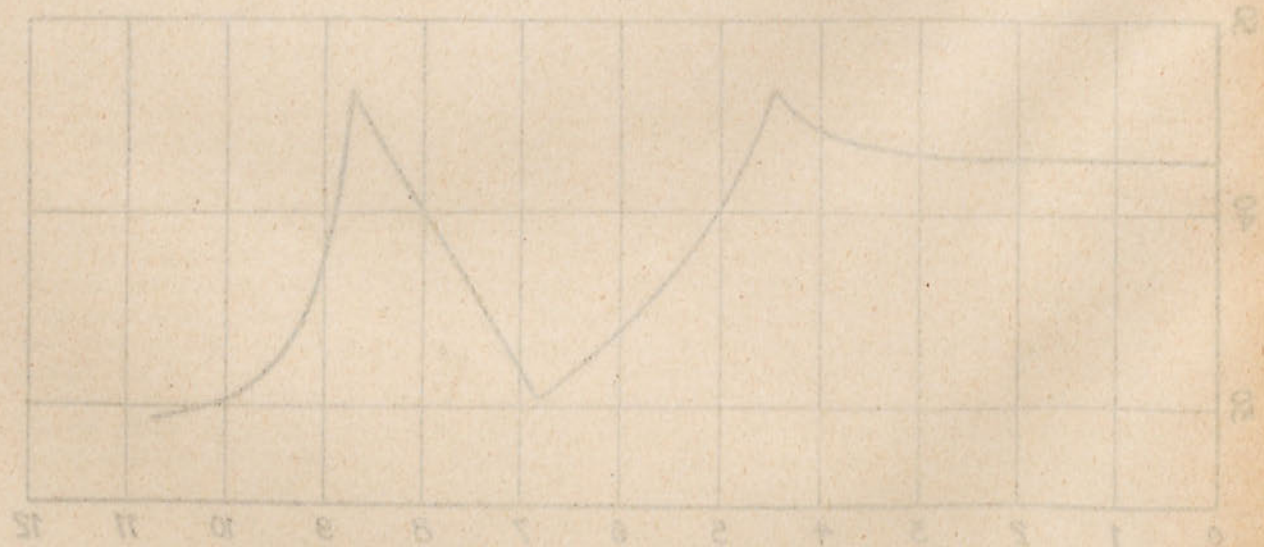


Fig. 3.

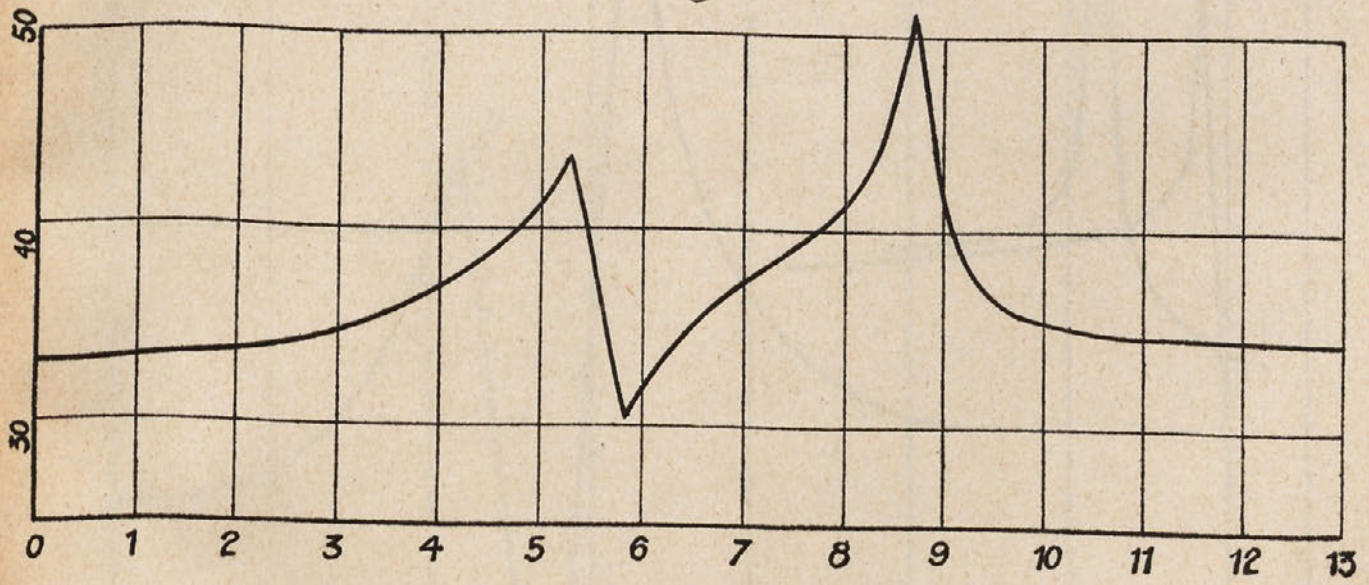


Fig. 2.

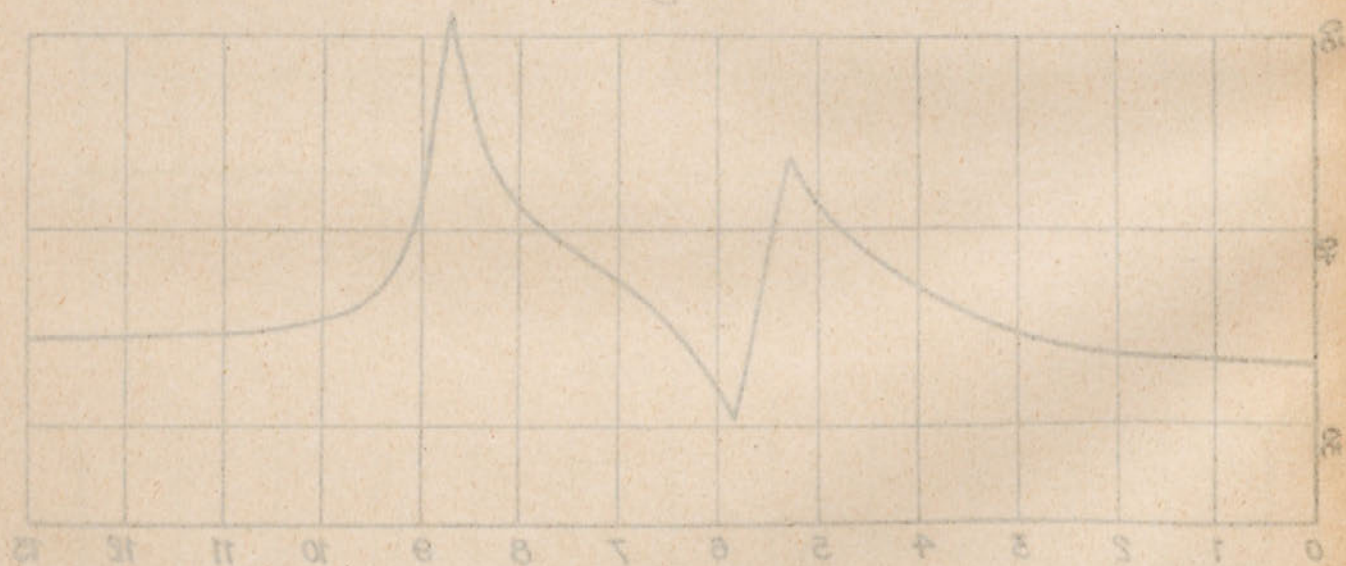


Fig. 4.

