

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 JANUARA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 13794

Houdry Process Corporation, Dover, Delaware, U. S. A.

Postupak obrade katalitičnim putem teških ugljovodonika kao što su sirov petroleum, bitumensko ulje, ulje od škrljca, katran, proizvodi krakovanja i t. sl.

Prijava od 29 januara 1932.

Važi od 1 avgusta 1937.

Pravo prvenstva od 30 januara 1931 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak, koji pomoću katalize pri umerenim temperaturama i pod pritiskom, koji nije bitno viši od atmosferskog pritiska pretvara ma koji ugljovodonik sa granicom vrenja iznad granice opšte pripisivane za gazoline ili motorna goriva, u gazoline ili motorna goriva oslobođenih od sumpora sa velikom stabilnošću, ili pomoću kojeg postupka se ugljovodonični materijal može delimično pretvoriti u takvo motorno gorivo ili delimično u teže proizvode, kao što je mazivo ulje, naznačeno viskozitetom, stabilnošću, kao i time, što je slobodno od sumpora.

Rad ovim postupkom zavisi od primene temperature pod odgovarajućim uslovima, od serija kataliza, koje sve nisu uopšte nove, ali koje prema mom saznanju, do sada nisu bile upotrebljavane za postizavanje rezultata ovde niže opisanih. Pronalazak se sastoji u celosti u postupku, opisanom u ovom opisu, i kao što je karakterisan u patentnim zahtevima.

Priključeni nacrt diametrički predstavlja aparat, u kojem se postupak izvodi.

Predstavljeni aparat ima komoru ili sud, 1, u kojem se postupano ulje vaporezira. Ulje se dovodi do gornjeg kraja komore preko prečaga 2, na kojima se isto zagreva u tankim slojevima, a zatim isto ulazi u mašu 3, koja je vrlo porozna, ali koja ne adsorbuje odnosno koja nema katalitična svojstva. Ova se masa može napraviti n.pr. od sitnih delića porozne glinene zemlje. U toj masi se ulje postepeno

dovodi do temperature, koja je podesna za njegovu vaporizaciju. Na gornji kraj komore se također i para dovodi u cilju koji će se u opisu izložiti.

Donji deo vaporizirajuće komore je u direktnoj vezi sa gornjim delom konverzione komore 4, koja sadrži jednu od katalističnih masa, karakterističnih za ovaj postupak. Ova masa 5 se u prvom redu sastoji od adsorbujućeg silikata, kao što je n.pr. Fullerova zemlja ili aktivna glina. Materija je najbolje da se ispresuje u obliku tankih cevastih ili prstenastih delića, da se na taj način stvori masa, kroz koje uljane pare mogu brzo da prođu. Dok adsorbujući silikat deluje efektivno sam po sebi kao katalizator, potrebno je, da se pri postupanju kakvog hidrokarbona, u silikat doda mala količina ilovače. Obađe komore 1 i 4 su smeštene u odgovarajućem omotaču odn. peći, u kojoj se isti mogu zagrevati ma kakvim odgovarajućim sredstvom.

Sa donjeg kraja katalitične komore 4, uljane pare i voda se odvođe kroz cev 7 u frakcioni cilindar 8. Sa gornjeg kraja ovog cilindra, nekondezirane pare se odvođe kroz cev 9 u komoru sa drugim katalizatorom 11. U slučaju, kad je potrebno, da se svi proizvodi iz komore 4 podvrgnu katalizatoru 11, cilindar 8 se neće upotrebiti, nego će se pare propustiti kroz cev 7 u cev 9 kroz jedan prolaz 10, koji je ventilom snabdeven.

Katalitična masa 11 se sastoji od inertnog poroznog nosača, kao što su n.pr. delići porozne glinene zemlje, po kojem

odn. u kojem nosaču je naslagan kakav metal srodan sa mineralnim sumporom, kao što je nikleni kobalt ili bakar, i to na taj način, da se je ovaj nosač natapao u nitratu ili drugoj kakvoj metalnoj soli, a zatim se zagrevao, da bi se nitrat pretvorio u oksid.

Od katalizatora 11 pare prelaze u komoru, koja sadrži treću katalitičnu masu 13. Ova masa se sastoji u prvom redu od adsorbirajućeg silikata, kao što je aktivna glina ili t.sl. koja se može ispresovati u obliku sitnih cevastih delića. U slučaju izvesnih glina, potrebno je dodati malu količinu, ne više od 3%, čiste ilovače, da se spreči isticanje za vreme reakcije. Između ovih adsorbirajućih delića može se umetnuti mala količina od prilike 1% nikla ili kobalta u metalnom obliku dodavanjem metalnog hidrata u silikat i pretvaranjem metala u vrlo aktivno stanje grejanjem ili redukcijom.

Od katalizatora 13 pare mogu kroz cev 14 preći u frakcioni cilindar 15, odakle nekondenzirane pare i vezani gasovi prolaze kroz cev 16, u kondenzator 17 i prijemnik 18. U slučaju, kad se upotrebi frakcioni cilindar 8, cilindar 15 se ne treba upotrebiti, i u takvom slučaju materije mogu prolaziti iz cevi 14 u cev 16 kroz cev 19 snabdevenu ventilom.

I ako su dva frakciona cilindra predstavljena u ovom aparatu, to je učinjeno samo zbog diagramatičnog predočenja pronalaska, ali se ima razumeti, da u aparatima, udešenim za običnu upotrebu u praksi t.i. za trgovačku primenu specifičnog postupka za dobijanje izvesnog proizvoda, ima se samo jedan takav cilindar upotrebiti. Ako se kod kojeg postupka želi, da se sva količina ili praktično sva količina ugljovodonika pretvori u gazolin ili motorno gorivo, upotrebiće se frakcioni cilindar tako smešten, kao cilindar 8, tako, da će samo krajnji proizvod, naime oni sastavni delovi sa niskom tačkom vrenja, od kojih će postati željeni proizvod, proći kroz katalizator 11 i 13, dok se gustiš iz cilindra 8 izvlači pri dnu i ponovo podvrgava rastvaranju u komori 4 ili sličnoj katalitičnoj komori. U drugu ruku, kad se želi, da se proizvede kakav poboljšani proizvod, kao što je mazivo ulje, a ulje sa niskim vrenjem odn. gasolin je samo sporedan rezultat postupka, sve pare se sprovode kroz katalizatore 11 i 13, a frakciono kondenziranje će se tek zatim vršiti, kao u slučaju cilindra 15, pri čemu se pretvoreni i prečišćeni proizvodi s visokim vrenjem izvlače pri dnu tog cilindra.

Na početku normalnog rada aparata,

katalitični metal u komori 11 je metaličnog oblika i u vrlo razdeljenom stanju, a to isto važi i za metal u komori 13. Metal ili metali upotrebljeni u komori 4, dodati adsorbirajućem silikatu, su u obliku oksida. Pritisak kroz ceo aparat nije ni u kom slučaju veći, nego što je potrebno, da se pare nateraju da teku t.i. jedva nešto veći od atmosferskog pritiska, a u nekim slučajevima je čak povoljno, da se upotrebi pritisak ispod atmosferskog pritiska, koji se može osigurati na poznati način pomoću vakuumske pumpe. Temperatura, koja se održava u vaporizirajućoj komori 1 i brzina toka ulja su takve, da se po mogućstvu dovrši vaporizacija ulja za vreme, dok isto stigne u konverzionu komoru 4. Ova vaporizacija je potpomognuta dovođenjem vodene pare, koja se skroz pomeša sa uljenim parama u masi 3. Konverzioni katalizator 5 se održava na temperaturi zavisno od prirode sirovog materijala, kao i od trajanja odnosno vrste željene konverzije. Temperatura se u praksi menja između 290°C i 540°C a za „cracking« će biti obično iznad 425°C. Dejstvo katalizatora na materijal je komplikovano i ne može se ovde potpuno opisati, ali u glavnom rezultat je taj, da se postigne rastvaranje izvesnog dela materijala, sa proizvodom slobodnog uglja i vezanih gasova, kao i da se dobije izvesna količina aromatičnih i nezasićenih smeša. Neorganske sumporne smeše se pretvore sasvim u hidrogenske sulfide, dok se između 70 i 80% organskih sumpornih smeša poništi i pretvori u hidrogenske sulfide.

Dejstvo drugog katalizatora u komori 11 se sastoji u prvom redu u tome, da se ukloni sumpor. To se postizava reakcijom između hidrogenskog sulfida i metala, pri čemu se metal pretvara u metalne sulfide. Ovaj katalizator dejstvuje i na dalje pretvaranje u ulju, i to naročito u pravcu povećavanja nezasićenih smeša. Temperatura u komori 11 se može održavati između 320°C i 425°C, ali najbolje rezultate daje pri 350°C.

Proizvodi dobiveni iz komore 11 su nestabilni i sadrže neželjenog bojadilačkog materijala. Ovi nedostaci se ispravljaju u poslednjem katalizatoru 13, gde se također i zaostala mala količina sumpora uklanja. U tom katalizatoru temperatura se održava između 150°C i 320°C, sa najboljim rezultatima za »cracking« proizvede pri 290°C.

Vodena para ne rastvara i uopšte ne uzima učešća ni u kojoj hemijskoj reakciji u postupku, pošto se ona potpuno oporavi u kondenzatoru 17. Ali ista ipak vrši

pri potpomaganju vaporizacije i kretanju ulja vrlo važnu funkciju, naime ona potpomaže odvođenje iz adsorbirajućeg katalizatora reakcionih proizvoda, koji bi inače bili adsorbirani od ovih katalizatora i sprečili bi neprekidno i uspešno dejstvo postupka. Upotreba vodene pare je samo primena jednog pronalaska, za koji se ovde ne traži zaštita, a niti se dalje ovde opisuje.

Pojedini katalizatori se za vreme postupanja zaprljaju, i to katalizator 5 naslagom slobodnog ulja, a katalizatori 11 i 13 pretvaranjem metala u sulfide. Prema tome je potrebno, da se ovi katalizatori reaktiviraju s vremena na vreme, što se može izvršiti na već dobro poznat način time, da se pusti da vazduh prođe kroz njih, da bi oksidirao odn. sagoreo sumpor i ugalj. Tako proizvedeni metalni oksidi se mogu zatim redukovati u katalizatorima 11 i 13 propuštanjem gasova, koji sadrže ugljovodonike bogate sa vodonikom. Postupci reaktiviranja se ne moraju dalje opisati, pošto isti čine predmet odvojenih patentnih prijava.

Sirov materijal upotrebljen kod ovog postupka, može biti ma kakvo ugljovodonično ulje, a proizvod ma koji inače poznat proizvod sa visokom tačkom vrenja, kao što je mazivno ulje ili t.sl. U svakom slučaju se dobija izvesna količina isparljivog motornog ulja, i njegova oznaka je, da je bez boje, slobodan od sumpora, da je dobrog mirisa, i da je vrlo stabilno (trajno). Tipičan proizvod će sadržati: otprilike 45% parafina, 16% nafte, 30% aromatičnosti i 9% stalne nezasićenosti. Specifična težina će varirati između 730 i 760, prema količini punjenja, a destilaciona kriva je obično prava linija.

Gde je motorno ulje prvi proizvod postupka, svi teži zgusnuti ostatci se mogu ponovo postupati radi potpunog rastva-

ranja. U tom slučaju je potrebno, da se upotrebe povišene temperature, u konverzionalnoj komori 4, pošto je ovaj materijal, kojim se ima ponovo postupati, postao otporniji za rastvaranje.

U slučaju, da je prvi proizvod postupanja kakvo rafinirano ili mazivno ulje, proizvod motornog ulja je relativno malen i sporedan. Primenom ovog postupka se ulje oslobada sumpora i sastojaka, koji brzo oksidiraju, a i njegov viskozitet se povećava.

#### Patentni zahtevi:

1.) Katalitični postupak niskog pritiska za pretvaranje ugljovodoničnog ulja u trajan (stabilan) proizvod bez sumpora, naznačen time, što se sastoji od vaporizacije ulja i mešanja istog sa vodenom parom, i što se izmešane pare podvrgavaju sukcesivnom dejstvu triju katalitičnih masa odn. adsorbirajućem silikatu, adsorbirajućem ali ne adsorbirajućem nosaču impregnisanom sa niklom, kobaltom ili ilovačom, pri čemu ove katalitične mase dejstvuju pri raznim temperaturama.

2.) Katalitični postupak niskog pritiska za pretvaranje ugljovodoničnog ulja u jače isparljiv, stabilan proizvod slobodan od sumpora, naznačen time, što se sastoji od vaporizacije ulja i mešanja istog sa vodenom parom i što izmešane pare prolaze kroz katalitičnu masu, koja sadrži adsorbirajući silikat, pri temperaturi dovoljno visokoj, da se prouzrokuje taloženje ugljenika u masi, pri čemu se razdobljeni teži sastojci proizvoda kondenzuju, a lakši sastojci se u obliku pare pri progresivno nižim temperaturama podvrgavaju dejstvu katalitičnih masa, koje sadrže adsorbirajući, ali ne adsorbirajući nosač impregnisan niklom ili kobaltom redukovanim iz njegovog hidrata.





