

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 23 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Juna 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7087

Dr. Josef Varga, profesor, Budimpešta, Ugarska.

Postupak za oplemenjivanje materija, koje sadrže ugljenika.

Prijava od 11. juna 1929.

Važi od 1. novembra 1929.

Traženo pravo prvenstva od 12. juna 1928. (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na dobijanje većinom tečnih, korisnih proizvoda iz najraznovrsnijih materija, koje sadrže ugljenika, dejstvujući na njih vodonikom odnosno gasovima, koji sadrže vodonik ili koji se pri samoj reakciji razvijaju, pri čem se početne materije hidrogenizuju, redukuju, odnosno raskidaju, u datom slučaju mogu se i više ovakvih procesa primeniti. Kao polazne materije služe na primer: fosilne materije za gorivo, kao kameni ugalj, mrki ugalj, drvo, treset, lignit i t. d. dalje destilovanjem ekstrakcionim hidrogenizacijom onim „krakovanjem“ (destilovanje pod visokim pritiskom na višoj temperaturi) razlaganjem i na drugi način iz njih dobiveni proizvodi, ili njihovi delovi, kao proizvodi ugljenisanja drveta, katran mrkog uglja, dalje na pr. hidrogenizacijom i t. d. dobiveni dalji proizvodi. Druge početne materije su na pr. mineralna ulja, najraznovrsniji bitumeni, na pr. ulja nafte, škrljca, asfalt, osokerit, celuloza, materije koje sadrže celulozu, materije koje sadrže lignin i tome slično, kao i iz njih dobiveni proizvodi.

Hidrogenizacija ovakvih materija vršila se do sada najčešće tako, što su se izložile dejstvu vodonika ili smeši gasova, koja je sadržavala vodonika na običnom ili višem pritisku na višoj temperaturi u prisustvu katalizatora ili bez njih. Sumpor i neka sumporna jedinjenja važila su do sada, kao neugodni otrov katalizatora. Polazne materije, na pr. katran, koje su sadržavale

sumpore zbog tog su se na jedan zametan i skup način morali osloboditi sumpora. Pokušavalo se da se pronađu „prema sumporu poslojani“ katalizatori i na taj način izbegne štetno dejstvo sumpora i njegovih jedinjenja.

Neočekivano pokazalo se pri dubljem ispitivanju, da podesna sumporna jedinjenja, upotrebljena u podesnim količinama, u prisustvu drugih određenih katalizatora vrlo povoljno utiču na destruktivno hidrogenizovanje, ako se radi pri visokim pritiscima i povišenoj temperaturi a vodonik upotrebi u višku, odnosno ako ga upotrebljeni gasovi sadrže u višku, ili ako su pogodbe reakcije takve, da se takvi gasovi u višku razvijaju. Nađeno je da su katalizatori u smislu ovog pronalaska vodonik-sulfid, odnosno takve materije koje sadrže sumpora, a koje pri danim uslovima rada mogu da grade vodonik-sulfid. Kao materije iz kojih se prema danim uslovima rada može da gradi vodonik-sulfid dolaze u obzir među ostalima jedinjenja sumpora, koji se lako raspadaju, kao na pr. alkalni i zemnoalkalni-sulfidi, dalje organska jedinjenja sumpora, koja se na isti način lako raspadaju, kao na pr. tiofen, ugljendisulfid, dalje pak i u prvom redu sam sumpor.

Kada se dejstvuje vodonikom na sirovine, na pr. na u početku pomenute materije, u prisustvu katalitički dejstvujućih odgovarajućih količina vodonik sulfida odnosno odgovarajućih količina podesnih materija,

iz kojih će se vodonik sulfid graditi i u istovremenom prisustvu katalizatora, kao što su molibden i volfram odnosno njihova jedinjenja, postizavaju se koristi, koje se sa samim već poznatim katalizatorima na pr. molibden ili volframovim jedinjenjima ne mogu postići. Sa ovakvim kombinacijama katalizatora može se povećati celokupan prinos ili prinos za određene proizvode na pr. kako isparljive ugljovodonike ili se može postići proizvod, koji samo u malim količinama sadrži štetne nezasićene ugljovodonike ili izbeći ili jako suzbiti smetnje, kao što su izdvajanje ugljenika, postajanje smole i t. d., ili na pr. prisutne fenole u ugljovodonike redukovati. Pokazalo se, da je naročito moguće tehnički čiste smeše ugljovodonika nagraditi, koje se neposredno t. j. bez daljeg rafinisanja mogu upotrebiti kao gorivni materijal za motore, ulja za podmazivanje, kao rastvarači, sirovine za organsko hemisku industriju i t. d. Na ovakav način dobiveni proizvodi mogu zahvaliti svoje korisne osobine toj okolnosti, što se sastoje tako reći potpuno iz zasićenih alifatičnih, aromatičnih, i hidroaromatičnih jedinjenja, dok praktično ne sadrže kiseonična sumporna i azotna jedinjenja a nezasićenih ugljovodonika imaju vrlo malo.

Bitno je za uspeh, da za vreme trajanja reakcije sumpor u obliku sumpor-vodonika stoji na raspoloženju. Pokazalo se je na pr. da je uspeh osujećen, ako je sumpor vezan za teške melele na pr. za metale grupe gvožđa u obliku sulfida, koji su postojni pod tim uslovima rada, dalje pak ako je potpuno vezan za molibden u obliku molibdensulfida. Ako upotrebimo kao katalizatore na pr. molibden i elementaran sumpor, da bi se postiglo jedno korisno dejstvo, potrebno je upotrebiti više sumpora nego što je potrebno, da se nagradi jedinjenje MOS_2 . Ako se radi u novom posuđu, na pr. gvozdenu, čiji zidovi mogu još neznatne količine sumpora da vežu, to se mora o ovim okolnostima da vodi računa i povećati dodatak sumpora odnosno njegovih jedinjenja.

Da bi se postigao uspeh nije samo dovoljno, da vodonik-sulfid bude samo prisutan uopšte ili u proizvoljnim količinama, nego se mora uvek od slučaja do slučaja količina vodonik-sulfida tako podesiti, da se ispolji katalitičko dejstvo, a reakcija odigra uvek pod željenim uslovima rada. Za reakciju povoljne količine vodonik sulfida pored ostalog zavise od prirode naročito od hemiskog svojstva sirovina i od vrste i količine pored vodonik sulfida upotrebljenog katalizatora. Uopšte kreću se ove količine između 1 i 12 delova vodonik sulfida na 100 delova početnog materijala.

Ako se upotrebe na pr. 2 dela molibdenove kiseline na 100 delova početnog materijala, pokazalo se, da je uopšte korisno upotrebiti 1—6 delova vodonik sulfida. Najpodesnije količine moraju se u ovim granicama za svaku sirovinu ponaosob odrediti. Na pr. za katran od bukovog drveta pokazalo se, da je za vreme reakcija prisustvo od 3%, vodonik sulfida korisno, dok kod katrana od mrkog uglja, dobivenog iz generator gasa, željeno dejstvo postiglo se u prisustvu 1.5% vodonik sulfida. Ako se ove vrednosti prekorače ili smanje rezultati su manje povoljni.

Kod prerade sirovina, koje samo sadrže sumpora kao na pr. katrana, mora se voditi računa o organski vezanom sumporu, koji pri danim uslovima može da gradi vodonik-sulfid. U ovim slučajevima moraju se dodatci na pr. sumpora tako odrediti, da se celokupna količina vodonik-sulfida koje za vreme reakcije stoji na raspoloženju, pada u granice u kojima se poboljšanje reakcije postizava. U naročitim slučajevima, naime kada se prerađuju sirovine, koje su dovoljno bogate u jedinjenjima sumpora, koje grade vodonik-sulfid, može se naročito dodatak sumpora izostaviti. Kod prerade, u sumporu vrlo bogatih sirovina, može se optimalna količina sumpora postići i mešanjem sa u sumporu siromašnom sirovinom.

Nađeno je, da se povoljan uticaj sumpora pored ostalog u tome sastoji, da adiciranje vodonika, kako kod olefina tako i kod cikličnih ugljovodonika a time odmah i raskidanje nagrađenih zasićenih ugljovodonika potpomaže. Ovim se potpomaže postojanje korisnih, u glavnom lako isparljivih tečnih proizvoda, a sprečavaju neželjena, na pr. izdvajanjem koksa i razvljanjem gasa skopčana raspadanja. Naročito dejstvo vodonik sulfida ispoljava se na pr. na naročito povoljan način, kod hidrogenizacije smole i katrana, kao na pr. kod katrana bukovog drveta i katrana mrkog uglja. Ako se ovakva sirovina hidrogenizuje sa do sada uobičajenim katalizatorima produkti hidrogenizacije sadržavaće manje ili veće količine kiseoničnih, azotovih ili sumpornih jedinjenja, iz čega se može zaključiti, da dobru redukciju moć katalizatora sprečavaju neke primese sirovina. Kod kombinovane upotrebe sumpor-vodonika sa određenim drugim katalizatorima, kao na pr. molibdenovim ili volframovim jedinjenjima naprotiv će usled prisustva vodonik sulfida biti neobično olakšana, tako da se uspeva da se nagrade proizvodi, koji praktično ne sadrže kisonika, azota i sumpora.

Kao što je napred pomenuto, najbolje dejstvo vodoniksulfida javlja se u izvesnim

granicama, koje zavise od sirovina i načina rada. Ako se prekorače granice, dobar ulicaj opada, dok neželjeni procesi, kao na pr. polimerizacija, nastupaju. Suvviše velike količine vodonik-sulfida moraju se i zbog tog izbegavati, jer, neobazirajući se na moć polimerizovanja i tome sl. mogu nastati i druge štete, na pr. u vezi sa oslobađanjem vodonik sulfida i regeneracijom vodonik-sulfida.

Već je više puta predlagano, da se ova kve reakcije izvode u prisustvu raznih katalizatora. Ali nije slučaj da se kombinacijom, samih sobom podesnih katalizatora bez ičega daljeg, može povećati dejstvo. Tako dejstvuje nepovoljno na pr. jedna kombinacija molibdenovih jedinjenja sa azotnim jedinjenjima kao na pr. amoniak dok se kombinacijom molibdenovih jedinjenja sa vodonik-sulfidom, s pretpostavkom da se poslednji upotrebi u odgovarajućoj količini, mogu postići znatna povećanja dejstva u različitim pravcima.

Dalja ispitivanja pokazala su, da se katalitičko dejstvo vodonik-sulfida, odnosno jedinjenja, koja grade vodonik-sulfid, kombinovan sa molibdenom ili volframom i njihovim jedinjenjima, kao što su molibdenove kiseline, molibdabi, volframove kiseline, volframati i t. d. može još povećati sa dejstvom pomoćnih katalizatora (aktivatora). Ovde dolaze u obzir na pr. borna kiselina, kao i jedinjenja borne kiseline, na pr. borati, dalje neka hromna jedinjenja kao na pr. hromoxyd. Moć pomoćnih katalizatora zavisi pored ostalog od vrste sirovina i od vrste i količine upotrebljenih katalizatora.

Katalizatori, odnosno pomoćni katalizatori mogu se korisno staviti na nosače od podesnog materijala. U ostvarenju pronalaska može se na pr. tako raditi, da se hod diskontinualnog rada sirovina sa viškom vodonika, odnosno gasova, koji sadrže vodonik i sa katalizatorima u jednom podesnom aparatu na pr. autoklavu sa mešanjem ili okretanjem pod pritiskom zagrevaju. Za reakciju najpodesnije temperature uopšte su između 250 i 700°C, naročito između 350 i 550° a pritisci iznad 50 atm. naročito između 100 i 500 atm., reakcija je većinom za jedan sat završena. Vodonik odnosno redukujuća smeša gasova mora se u prilično velikom višku upotrebiti, na pr. treba dva put ili tri puta veća količina vodonika da se upotrebi od one količine, koja se za destruktivnu hidrogenizaciju troši.

Celishodno je najpodesnije količine jednom prethodnom probom odrediti. Kao opšte pravilo neka služi, da ako se na višim temperaturama radi, veće količine vodonika su potrebne da se suzbije dehidrogenizacija. U ostalom celishodno je uslove, na

ročito količine u takvom odnosu izabrati, da maksimalan pritisak ne bude manji od 100 atm. Za vreme zagrevanja penje se unutarjni pritisak do jednog maksimuma, koji se najčešće dostiže sa maksimalnom temperaturom. Zatim pri stalnoj temperaturi pritisak opada. Maksimalan pritisak, kao što je nađeno, karakterističan je znak za tok reakcije. Po završenoj reakciji gasovi i pare odvođe se i u danom slučaju kondenzuju se u razne frakcije.

Kod kontinualnog rada sprovede se jedan sa čvrstim katalizatorom ispunjen i do reakcione temperature zagrejeni autoklav sirovina na pr. kao gas, para, tečnost sprášena tečnost ili čvrsta materija, ili kao smeše čvrste i tečne materije na pr. u obliku paste zajedno sa odgovarajućom količinom vodonika ili gasova, koji sadrže vodonik i sumpor-vodonik ili materije, koje grade vodonik-sulfid u prvom redu elementarnog sumpora. Ovde se uopšte preporučuje pritisak od 200—300 atm. U ovom slučaju je potrebno starati se da se odnos količina sirovine, vodonika i vodonik-sulfida za vreme reakcije, kao i brzina proticanja cele smeše gasova i para ostane konstantna, odnosno da se količina vodonik-sulfida za vreme procesa održava u, za reakciju, povoljnim granicama.

Primeri: 1. 390 gr. katrana od bukovog drveta, koji prelaze između 180 i 237°, a iz kojih se 60% rastvara u 14% natriumhidroksidu, staviti u jedan autoklav od 4 litra, koji se može okretati zajedno sa 12 g (4%) sumpora (ili odgovarajuće količine ugljendisulfida) i 6 g (2%) molibdenove kiseline i zagrevati sa vodonikom na 450° jedan sat, početni pritisak iznosi 125 atm. Maksimalan pritisak od 250 atm. postizava se na 375°, krajnji pritisak iznosi 238 atm. a kada se ohladi 58 atm. Kada se ohladi gas se pušta u autoklavu, zaostaje jedan proizvod iz dva sloja, koji se sastoji iz 210 g ulja i 55 gr vode. Spec. težina ulja je 0.789 i ne daje reakciju na fenole sa FeCl₃. U 14% natriumhidroksidu rastvara se 0.5%. Proizvod sadrži 2.8% nezasićenih jedinjenja. Pri destilovanju prelaze do 150° 88.2%, do 200° 96.2%. Ulje je potpuno bistro i ne menja se ni pri stajanju.

Preimućstvo kombinovanih katalizatora vodonik-sulfid molibdena prema samom katalizatoru molibdena vidi se iz jednog uporednog oglada sa 300 g istog uglja i dodatkom 6 g 1.2% molibdenove kiseline bez sumpora pri ostalim istovetnim uslovima. U ovom slučaju maksimalan napon od 292 atm. dostiže se na 410°, krajnji pritisak je 270 atm. a kada se ohladi oznoši 73 atm. pored 51 g vode dobije se 218 gr zelenkastog ulja spec. tež. 0.858, od koga se u

14% natrium hidroksidu rastvore 15.5%. Ulje sadrži 8.3% nezasićenih jedinjenja, pri destilovanju prelaze do 150° 62.2%, do 200° 89.2%. Posle kraćeg stajanja postaje jako mrko.

2. Jedan mađarski katran mrkog ulja (iz Berente) koji sadrži 2.72% sumpora pri gore opisanim uslovima rada u prisustvu 1% sumpora, 2% molibdenove kiseline i 0.5% borne kiseline daje jedno ulje u prinosu 78.8% bez primetnog izdvajanja koksa.

Upotrebi li se pri ostalim istim uslovima kao katalizator 0.5% kiseline i 2% molibdenove kiseline (bez dodatka sumpora) dobija se jedno ulje samo sa 63.0% prinosa, ali se javlja jako izdvajanje koksa.

3. 300. gr. katrana jednog generatorgasa iz mrkog uglja (spec. težine 0.944; sa 1.88% sumpora, u 14% hidroksidu rastvara se 16%) zagrevaju se na 450° sa 3 g. 1% sumpora i 6 g 2% molibdenove kiseline sa vodonikom jedan sat. Početni pritisak 125 atm. maksimalni pritisak 274 atm. krajnji pritisak na 400° 246 atm. Kada se ohladi 66 atm. Dobije se 18 g vode i 218 g jednog potpuno bistrog ulja sa spec. težinom 0.813. Nema u natrium hidroksidu rastvornih sastojaka. Pri destilovanju do 200° prelaze 79%.

4. Jedan mađarski katran od mrkog uglja sa 2.92% sumpora hidrogenizuje se na gore opisani način sa 2% molibdenove i 0.5% borne kiseline na 440° jedan sat. Dobije se jedan potpuno bistar proizvod spec. težine 0.795, bez u natriumhidroksidu rastvornih sastojaka, koji sadrži 45% aromatičnih ugljovodonika. Pri destilovanju do 150° pralaze 63.2% do 200° 84.7%.

5. Dejstvuje li se na prakatran iz primera 4 u prisustvu 2% molibdenove kiseline i 0.6% borne kiseline sa vodonikom jedan sat na 400°, kao krajnji proizvod dobija se jedna bela masa, koja sadrži 8.5% parafina, koji se bez ičeg daljeg presovanjem može da izoluje. Od ovog proizvoda prelaze do 150° 15.5%, do 200° 31.3%.

6. Jedan „švelovanjem“ (suva destilacija na nižoj temperaturi) dobiveni katran iz mrkog uglja izloži se dejstvu vodonika na 450° jedan sat u prisustvu 2% sumpora, 5% molibdenove i 2% volframove kiseline. Pri hidrogenizovanju upotrebilo se na 1000 g sirovine 2250 litara vodonika, od kojih 1000 gr. sirovina utroše 700 litara. Proizvod je jedno ulje sa spec. težinom 0.787, ne sadrži fenole i daje do 150° jednu frakciju od 52%.

7. Isti katran zagreva se na 400° C jedan sat sa 1700 litara vodonika na 1000 gr. sirovine, 2% molibdenove kiseline, 4% sumpora i 4% hromhidroksida. Dobije se jedna zelenkasta masa, koja sadrži 17% parafina

i koja daje do 160° jednu frakciju od 1.8%. Presovanjem ove mase može se dobiti čisto beo parafin.

8. Jedan zagasilo mrki sirovi parafin mrkog uglja, izloži se dejstvu vodonika od 1300 litara na 1000 gr. na 400° u prisustvu 2% molibdenove kiseline i 4% sumpora, kao i 4% hramhidroksida. Proizvod je jedan beli parafin sa 100% prinosa.

9. 250 gr. tehničkog trikresola (sadržine sumpora 0.87% sa 5% volframove kiseline i 2% sumpora, zagrevaju se jedan sat sa vodonikom na 480°. Rezultat je 40 g. vode i 205 g. potpuno bistrog ulja sa spec. težinom 0.852 od kojeg do 150° prelaze 94%.

10. Jedan engleski katran dobiven „švelovanjem“ iz kamenog uglja sa spec. težinom 0.965 od kojeg se 60.4% rastvaraju u 14% natriumhidroksidu, zagreva se sa vodonikom jedan sat na 450° u prisustvu 2% molibdenove kiseline i 2% sumpora. Proizvod je potpuno bistro ulje spec. težine 0.811 sa 56% aromatičnih ugljovodonika i daje jednu frakciju od 76.5% koja prelazi do 150°.

11. Jedno meksikansko sirovo ulje (Panao-ulje) koje daje jednu frakciju od 8.5% do 200° zagreva se sa vodonikom na 450° u prisustvu 2% molibdenove kiseline, 2% sumpora i 2% volframove kiseline. Proizvod daje jednu frakciju koja prelazi do 150° od 32.5% i do 200° od 49.5%.

Već je poznato da se u datom slučaju upotrebljavaju molibden i volframovo jedinjenje u smeši sa drugim katalizatorima, kao na pr. gvoždem, kobaltom i t. d. Ovakve kontaktne mase postale su čuvene svojim imunitetom prema katalitičkim otrovima naročito prema sumporu. Ovaj pronalazak se naprotiv osnuje na tom novom zapažanju, da se upotrebom podesnih količina vodonik-sulfida i materija, koje grade vodonik-sulfid, naročito sumpor, kombinovani molibdenom, volframom i njihovim jedinjenjima mogu postići sasvim naročite koristi.

Dalje je poznato da se za sprovođenje ovakvih procesa upotrebljavaju vodonične gasne smeše, koje pored vodonika sadrže još materije, kao što su na pr. azot, ugljen-oksidi, ugljendioksidi, vodonik-sulfid, vodena para, melan i tome slično, pri čemu je vodonik sulfid predstavljao jedan ekvivalent inertnih gasova kao azot i ugljendioksidi, ili štetnih gasova kao ugljenmonoksidi. Mogućnost za postizavanje naročitih efekata, kombinovanom upotrebom određenih količina vodonik-sulfida sa određenim drugim katalizatorima, kao molibdenovim i volframovim jedinjenjima iz poznate činjenice, da se gasne smeše, koje sadrže vodonik-sulfid mogu upotrebiti, mogla se tim manje

izvesti, jer su sumpor i neka sumporna jedinjenja važila kao katalitički otrovi. U ostalom uspeh ovim pronalaskom postizava se samo upotrebom određenih količina vodonik-sulfida, koje se za dati slučaj zasebno određuju.

Već je predlagana upotreba sumpora u vezanom obliku kao katalizatora. Kao primer za ovo navedeni su isključivo sulfidi teških metala, naročito sulfidi metala iz grupe gvožđa prema tom baš oni, koji pri reakcionim uslovima ne razvijaju vodonik sulfid. Sa ovim kontaktnim masama, koje su sadržavale sumpora, pripisivala se velika otpornost prema sumporu i drugim katalitičkim otrovima.

Ovaj pronalazak protivno ovom osniva se na saznanju, da baš vodonik-sulfid i materije, iz kojih se on razvija, naročito sumpor, upotrebljen u podesnim količinama i u zajednici sa molibdenom i volframom i njihovim jedinjenjima, jesu naročito korisne kombinacije katalizatora.

Najzad poznata je još upotreba azotnih jedinjenja, naročito amonijaka u danom slučaju kombinovanog sa proizvoljnim drugim katalizatorima, kao katalizatora, u datom slučaju na taj način, što bi se azotna jedinjenja u čvrstom obliku na pr. kao nitridi ili amonijumsulfid trebala upotrebiti. Ni iz ovog predloga se ne vidi mogućnost naročito korisne upotrebe određene količine vodonik sulfida u vezi sa određenim drugim katalizatorima, kao molibdatima i volframatima.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za oplemenjavanje materi-

jala, koji sadrže ugljenika, kao ugljena svake vrste, katrana, ulja, smole i tome slično sa vodonikom ili gasovima, koji sadrže vodonika, naznačen time, što se na sirovine dejstvuje sa vodonikom u višku na višoj temperaturi i višem pritisku i u prisustvu onolikih količina vodonik-sulfida ili materija, iz kojih se pri tim uslovima rada razvija vodonik sulfid, koje katalitički pomažu reagovanje sirovina u vezi sa molibdenom, volframom ili njihovim jedinjenjima.

2. Postupak po patentnom zahtevu 1, naznačen time, što se stara o tome, da bude 1—12% (u prvom redu 1—16%) slobodnog vodonik-sulfida za vreme reakcije, pri čemu se celishodno u ovim granicama za svagdašnju sirovinu najpodesnije količine vodonik-sulfida upotrebljavaju.

3. Postupak po patentnom zahtevu 1—2 naznačen time, što se pri preradi sirovina, koje sadrže sumpora uzme u obzir količina onih sastojaka, koji grade vodonik sulfid, na taj način, što će se dodati još samo tolika količina vodonik sulfida ili materija, koje ga grade, da količina vodonik sulfida dostigne potrebni optimum.

4. Postupak po patentnom zahtevu 1—3, naznačen time, što se kao materija koja gradi vodonik-sulfid unese elementarni sumpor u odelenje za reakciju.

5. Postupak po patentnom zahtevu 1—4 naznačen time, što se sem vodonik-sulfida odnosno materije, koje grade vodonik sulfid i katalizatora, kao malibdenovih i volframovih jedinjenja upotrebljavaju još pomoćni katalizatori na pr. borna kiselina ili hromhidroksid.

