



PATENTNI SPIS BR. 5648.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt na Majni.

Postupak za oplemenjivanje raznih vrsta uglja, katrana, mineralnih ulja i tome slično.

Prijava od 31. jula 1926.

Važi od 1. marta 1928.

Kao što je poznato, moguće je razne vrste uglja, katrana, mineralna ulja, njihove destilacione proizvode ili proizvode preobraćanja i ostatke kao i asfaltna tela i slične teško hidrišuće materije prevoditi u tečne skupocene proizvode pomoću vodonika ili gasova, koji odavaju vodonik, naročito pri upotrebi visokih pritisaka i katalizatora. Medjutim potpuno preobraćanje je teško. Kod običnog načina rada, gde se vodonik sa materijama, za hidriranje meša pomoću kakve mešalice, lako postaje stvaranje koksa, koje izaziva zaprtivanje, prekide u radu i druge nezgode.

Sad je pronadjeno da se ove nezgode mogu ukloniti, i povećati iskorišćenje u manje ili više lako-tečnim, dragocnim sastojcima, ako se materije za oplemenjivanje obrazuju na visokoj temperaturi, t. j. pre početka razlaganja i na pritiscima iznad 50 at., prvenstveno 100 at. i više, u fino razdeljenom stanju sa vodonikom, ili materijama koje odaju ili sadrže vodonik. Materije za hidrisanje se prvenstveno u malim količinama unose u reakcioni prostor, koji se nalazi na višoj temperaturi, i tamo, ponajbolje mehanički pretvaraju u gas pomoću uvedenog vodonika, pretvaraju u maglu ili pulveriziraju. Mogu se unositi i katrani (terovi) mineralna ulja ili fino razdeljeni ugalj sa indiferentnim gasovima ili lako isparljivim materijama ili, bez ovih, kroz podesnu spravu n. pr. kroz siskove ili tome slično, u vreli sa vodoni-

kom ispunjeni reakcioni prostor. U pojedinim slučajevima je korisno mestimično pregrevanje prostora za isparenje ili raspodelu u cilju potpunijeg dejstva. Sirovine se mogu i u tankim slojevima izložiti obradi vodonika ili gasovima, koji odaju vodonik. Ovi se slojevi mogu proizvoditi na telima sa velikom površinom, naročito metalnim telima, koja ne nagrizaju hemijske materije, dakle zadržavaju glatku površinu. Na pr. sirovina se u tankom sloju vodi preko zavrtnajske površine ili preko talasaste pantljike i tome slično kroz reakcioni prostor. Može se upotrebiti snop talasastih traka ili štapova ili tome slično, ako se vodi računa o tome, da ne nastupi zaustavljanje tečnosti. Površina tela se obično sastoji od katalitički dejstvjućeg metala ili iz materija, koje ne stvaraju koks i metan. Za povećanje dejstva mogu se preduzeti i druge mere, na pr. mehaničko kretanje, na pr. obrtanjem tela velike površine. Kod ovog načina rada često je korisno, dodavati sirovinama takve čvrste materije, prvenstveno u vodnjikavom (šle-movanom) obliku, koje povećavaju napadnu površinu vodonika, na pr. magnezium, drveno brašno, infuzorska zemlja i tome slično, bilo same ili u isto vreme sa katalizatorima.

Zatim se može fina raspodela i brze pretvaranje u gas materije za hidriranje postići time, što se upotrebljivi gasovi puštaju kroz sitno-pornu masu u materiju

za obradu. Porozna masa može biti homogena ili rastresita na pr. iz delova stakla, kvarca, gline, metala, uglja i t. d. i biti hladna ili zagrevana do reakcione temperature ili iznad nje. Na primer tečnost za obradu jako se meša i gas dodiruje sa njom u najfinijoj podeli. Veličina ulazećih gasnih mehurića i gasne količine za dovod može se menjati u najvećim granicama i to sa veličinom pora i debljinom poroznog sloja kao i razlikom pritiska odnosno brzinom strujanja. Na primer može se pri prevodjenju srednjih ulja pomoću vodonika u benzin poroznost prolazne mase i brzina proticanja gasova urediti tako, da se stvori pena, koja obezbeđuje najintimniji dodir čestica tečnosti sa reagirajućim gasom. Podesno ugrađenim spravama, na pr. odbojnim površinama, sitima i t. d., može se ograničiti visina penjanja materije za obradu. Može se samo jedan deo podloge, na koju leži materija za obradu, načiniti kao porozan sloj, čime se može postići regulisano cirkulirajuće kretanje, na pr. tečnosti odnosno pene. Pokadkad potrebno je da samo jedan deo upotrebljenog gasa ide kroz porozni sloj.

Ovaj i slični rasporedi mogu se upotrebiti za sebe ili skupa, da bi se dobila najfinija raspodela i brzo pretvaranje u gas. Odbojne površine, na koje bi se još nepreradjena materija mogla taložiti pre vremena, izbegavaju se. Telu, koje se hidrira, ili reakcionom gasu, mogu se davati materije, koje povoljno utiču na reakciju.

Zatim je konstatovano, da pri prevodjenju raznih vrsta uglja, katrana, mineralnih ulja i t. d. u dragocena organska jedinjenja na višoj temperaturi i pod pritiskom valja voditi računa o tome, da parcijalni pritisak proizvedenih proizvoda, naročito sa niskom tačkom ključanja, ostane vrlo nizak u reakcionom prostoru, dakle da vodonika bude u izobilju. Parcijalni pritisak na proizvode, koji će se dobiti, ne treba da je veći preko 10% od celokupnog pritiska, prvenstveno treba da je 1—5% od istog; na pr. sa pritiskom od 200 at. korisno je, ako parcijalni pritisak nije veći od 5—20 at. Radi se sa gasovima koji teku, prvenstveno u kružnom toku, pri čem se upotrebljavani pritisak održava. Ako se hoće pak parcijalni pritisak proizvoda za oplemenjivanje održavati vrlo mali, onda se moraju odgovarajuće izabrati: brzina strujanja, količina primenjenih sirovina i temperatura. Pri radu u cirkulaciji može vodonik ili gas sa istim, posle podesne dopune, eventualno opet služiti za finu podelu male količine

početnog materijala i njegovo hidrisanje. Ako se upotrebljuje čvrsta sirovina, na pr. uglj, onda se on dovodi u štemovanom stanju u reakcioni prostor. Isti se onda može dovoditi u kontra struji prema hidracijom gasu, koji ga zapljuskuje. Ostaci ili neoplemenjeni odnosno na zidove bačeni deliči skupljaju se pomoću naročite naprave, opet na gore opisani način fino dele i onda na pr. ispiranjem uklanjaju. Pri prvoj obradi dovoljno nepreobrađeni deliči mogu se u idućoj peći, koja leži pozadi, obradivati na sličan način ili pumpati u cirkulacionom toku pod visokim pritiskom, pri čem se preradjeni deo zamenjuje novom materijom, pri čem se ostatak odnosno pepeo uklanja na podesan način.

Izdvajanja čvrstih delova ili delova, koji ključaju na visokoj temperaturi, na pr. parafini, na zidovima ili drugim zaustavnim površinama reakcionog prostora, često se teško uklanjaju i lako izazivaju defekte ozledom kontakta, zaptivanjima i stvaranjem koksa. Ova izdvajanja se mogu, kao što je utvrđeno, još unapred izbeći time, što se takav početni materijal, koji destilira u srazmerno uskim granicama, podvrgava obradi. Pri obradi čvrstih sirovina, uglja, asfalta, smole, i drugih čvrstih ostataka mineralnih ulja, katrana i t. d. treba ove prvo prevesti delom ili potpuno u tečne proizvode na osnovu poznatih postupaka, na pr. suvom destilacijom, hidriranjem i tako dalje. Ova, kao i sirova ulja ili slična tečna bitumina razlažu se onda u frakcije uskih granica ključanja i tako uz podesan izbor uslova (prema sastavu) svaka za sebe ili u podesnim mešavinama podvrgavaju hidrisanju pod pritiskom.

Medjutim može se raditi i tako, da se upotrebljuju materije sa širokim granicama ključanja, naročito što se izvesnim frakcijama dodaju druge materije, koje ključaju potpuno ili delom van granica ključanja frakcija za oplemenjivanje, i ove podvrgavaju prethodnoj obradi, na pr. krakiranju ili hidrisanju pod pritiskom, tako da iste prelaze u proizvode željenih granica ključanja, koje se onda u istom aparatu ili odvojeno dalje obradjuju. Korisno je ako se frakcije sa visokom tačkom ključanja obradjuju fino razdeljene u tečnom stanju, a sa niskom tačkom ključanja u obliku pare.

Naročito je korisno ako se, po pronalasku, frakcije sa srednjom tačkom ključanja, na pr. srednja ulja t. j. uopšte sa tačkom ključanja između 200—350° C podvrgavaju u obliku pare hidriranju pod pritiskom. Na ovaj se način može

ovaj postupak vrlo dugo vreme (u tehničkom smislu) izvoditi, bez poremećaja usled obrazovanja čvrstih ili delova sa visokom tačkom ključanja, i to sa odličnim iskorišćavanjem u ugljo-vodonicima niske tačke ključanja tipa benzina.

Naročito su podesna takva srednja ulja, koja se preobraćanjem dobijaju iz tečnih proizvoda sa visokom tačkom ključanja, na pr. krakovanjem sa ili bez kontaktnih masa ili hidrisanjem sa ili bez primene pritiska i kontakta kao i odgovarajućim frakcionisanjem.

I štetna taloženja mogu se izbeći time, što se razne sirovine jedno za drugim naizmenično obrađuju. Čim popusti obrazovanje željenog, naročito proizvoda sa niskom tačkom ključanja iz kakvog određene početnog materijala, upotrebljava se druga koja sirovina, koja je po svom sastavu različita od prve. Ovde se mogu naizmenično upotrebljavati na pr. čvrste i tečne sirovine, prvenstveno pak naizmenično tečne raznog sastava, na pr. naizmenično, katranska ulja i mineralna ulja ili naizmenično, druga mineralna ulja raznog porekla ili frakcije istih. Pri radu sa kontaktnim masama dolaze u obzir na pr. porozne, na pr. razne porozne vrste uglje, kao aktivni ugalj, drveni i žareni ugalj, zatim silikati, naročito hidrosilikati, aktivna silicijumova kiselina i druge porozne materije. Od drugih kontaktnih masa pominjemo na pr. molibden, hrom, volfram, uran ili uopšte elemente 4., 3. i 2. grupe periodičnog sistema ili njihova jedinjenja, eventualno sa raznim primesama, na pr. alkalije ili elementi 7. i 8. grupe, na pr. bakar, gvoždje, smeše kobalta i njegova jedinjenja.

Aparati se prvenstveno, naročito delovi, koji dolaze u dodir sa vrelim reakcionim gasovima grade od materijala ili oplakuju takvim materijalom, koji ne pomaže izdvajanje ugljena ili obrazovanje metana i koji je neosetljiv prema sumporu.

U procesu utrošeni vodonik može se zameniti vodenom parom odnosno smešom iz vodene pare i vodonika. Pored bržeg hidrisanja i praktičnog isključenja opasnosti koksovanja postiže se i ta dobra strana, što je postojanje po sebi beznačajnog u radu jako smetajućeg metana vrlo znatno ograničeno.

Primer 1.

Katran mrkog uglja vodi se pod pritiskom od 200 at. na 45° C sa suviškom vodonika au fino razdeljenom stanju preko volframskog kontakta. Iz peći izlučeni proizvodi, jesu retki, svetle boje i sa-

drže 30—40% benzina, koji ključaju do 150° C.

Pri radu na ovaj način i za duže vreme ne opaža se obrazovanje koksa, dok se pri radu sa tečnom nerasprišenom masom lako izdvaja ugalj na pregrejanim mestima, koja se ne mogu izbeći. Usled pulveriziranja rasti i količina prerade, jer se finom raspodelom dobija intenzivno mešanje sa redukcionim gasom i većim površinama reakcije.

Primer 2.

Smeša iz jednog dela mrkog uglja iz srednje Nemačke, koji sadrži 40% vode, sa 2 dela Elwerath-skog sirovog ulja pulverizira se u peći pod pritiskom od 200 at., pri 450° obrađuje sa smešom iz azota i vodonika. Ugalj za kratko vreme skoro potpuno prelazi u dragoceni tečan proizvod. Peć se može držati, bez štetnog izdvajanja uglja, dugo vremena u radu i ista dopušta znatno veći promet, nego ako bi se radilo bez pulveriziranja.

Primer 3.

Elwerath-sko sirovo ulje fino se pulverizira u struji vodonika na 450° i pod pritiskom od 200 at. i provodi kroz reakcioni prostor. Proizvodi, koji se ne nose dalje u gasnu struju, hvataju se i ponovo izlažu obradi. Pri hladjenju para iza reakcionog prostora kondenzuje se redak proizvod, koji se sastoji iz 60—70% iz benzina. Ugalj se ne luči.

Primer 4.

U jedan vertikalni reakcioni prostor, čiji se vrela delovi sastoje iz aluminijuma ili su njime oplaceni, uvodi se pod pritiskom od 200 at. i 450—475° pamukovo ulje a u struju suvišnog vodonika i preko helikoidalno rasporedjenog lima od aluminijuma. Ulje se pod pritiskom šalje u peć.

Pri hladjenju pare, koja izlazi iz peći, dobija se proizvod, koji se za 70—80% sastoji iz benzina. Vodonik se može vratiti u kružni tok. Delovi sa višom tačkom ključanja mogu se ponovo obrađivati ili na drugi način preradjivati u maziva. U peći se ugalj ne luči, a gubitak usled obrazovanja gasa je vrlo mali.

Ulju se mogu pridati kontakti n. pr. molibdenska kiselina i tome slično.

Primer 5.

U aparatu, čiji su vrela delovi oplaceni legurom načinjenom u vakuum-rastopini i koja se sastoji iz oko 10% Cr, 2% Mo, 10% Co i oko 70% gvoždja, sipa se nepre-

kidno kakvo srednje ulje na poroznu ploču, koja se sastoji iz sinterovanog staklenog praha. Kroz tu ploču se tera odozdo vodonik. Prema brzini strujanja postaje intenzivno kovitanje, ili se stvara pena. Ako se reakcione materije zagreju do oko 550° C, onda se sa skoro kvantitativnim iskorišćenjem dobija proizvod, čija kriva ključanja leži za 30° niže i koji sadrži oko 25% benzina. Dodavanjem kontakta može se dejstvo još više povećati. Po odvajanju benzina može se proizvod ponovo obrađivati. Podesno ugrađenim napravama, n. pr. odbojnim površinama, sitima i t. d. može se ograničiti visina penjanja materije, koja se obrađuje.

Primer 6.

Ugljena čorba iz 1 dela mrkog uglja sa 5—10% vlage i 1 dela teškog antracеноvog uglja vodi se, kroz vertikalnu peć, čiji su vrela delovi oplaceni aluminijumom, uz dodatak od 1% bauksita pri 450° pod 200 at. pritiska, u najfinijoj podeli sa kružnim, do skoro iste temperature zagrejanim vodonikom u takvom izobilju, da na 1 litar čorbe ima vodonika 12—15 m³.

Pretvaranjem u tečnost oko 80—85%, ugljenika iz uglja dobija se iza peći, pri hladjenju, tečan proizvod, koji se pored 10% benzina sastoji iz 60% srednjih ulja, pri čem je potpuno izbegnuto izdvajanje koksa u peći, i stvarno se ne stvara metan. Čvrsti ostatak uklanjanja se iz peći na podesan način i vodonik, nadoknađivši potrošeni deo svežim gasom, vraća u ciklus.

Primer 7.

Srednja frakcija je Elwerath-skog sirovog ulja sa malim količinama sastojaka sa višom tačkom ključanja pulverizira se fino, u neprekidnom radu, u struji suvog vodonika pri 480° i pritisku od 200 atm. vodi se preko aktivnog uglja. Posle izvesnog vremena opaža se popuštanje kontakta, pri čem procenat benzina pada od 70—90% na 40—50%. Zatim se javljaju izvesna zgušnjavanja, koja se moraju ispirati.

Ako se proizvod menja, time što se sad na pr. iznad 200° ključajući proizvod hidriranja iste sirovine ili kakvog katrana mrkog uglja, obrađuje u istoj peći, onda se

procenat benzina penje približno na staru vrednost.

Patentni zahtevi.

1. Postupak za prevodjenje raznih vrsta uglja, katrana, mineralnih ulja i tome slično, na višoj temperaturi, u skupa organska jedinjenja, naznačen time, što se te materije najmanje na 50 at., prvenstveno na 100 at. i više, obrađuju u fino razdeljenom stanju sa vodonikom ili gasovima, koji odaju vodonik, prvenstveno u prisustvu katalizatora.

2. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se sirovine prvenstveno isparavaju pomoću gasa za hidriranje i pretvaraju u maglovito stanje ili pulveriziraju.

3. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se radi sa gasovima, koji struje, prvenstveno u krugu, sa vodonikom u velikom izobilju i vodi računa o tome, da parcijalan pritisak postajućih oplamenjenih proizvoda uvek bude nizak u reakcionom prostoru.

4. Postupak po zahtevu 1. i 3., naznačen time, što se radi sa tankim slojevima sirovine i ovi (slojevi) prave na tela velike površine, prvenstveno metalne površine.

5. Postupak po zahtevu 1. i 3., naznačen time, što se vodonik ili gasovi, koji odaju vodonik uvode potpuno ili delom kroz poroznu masu u material za obradu.

6. Postupak po zahtevu 1.—5., naznačen time, što se iz sirovina, ma na koji način, dobijaju frakcije sa srazmerno uskim granicama ključanja, prvenstveno sa srednjim (tip srednjih ulja) i ove obrađuju po zahtevima 1.—5.

7. Postupak po zahtevu 6., naznačen time, što se unapred upotrebljuju materije sa širokim granicama ključanja i ove uz primesu podesnih kontakata sa vodonikom ili gasovima, koji odaju vodonik, pod pritiskom prevode u proizvode sa uskim granicama ključanja.

8. Postupak po zahtevu 1.—7., naznačen time, što se čim popusti obrazovanje željenog proizvoda, menja početna sirovina.

9. Postupak po zahtevu 1.—8., naznačen time, što se u procesu utrošeni vodonik naknadjuje smešom iz vodonika i vodene pare ili samom vodenom parom.