

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 15 februara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9765

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

Postupak za oplemenjivanje materija, koje sadrže ugljenika.

Dopunski patent nz osnovni patent broj 9298.

Prijava od 3 marta 1932.

Važi od 1 juna 1932.

Traženo pravo prvenstva od 4 marta 1931 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 31 decembra 1947.

Glavnim patentom zaštićen je jedan postupak za oplemenjavanje materija, koje sadrže ugljenika izlažući iste uticaju vodonika ili gasova, koji sadrže vodonika na višim temperaturama i pritiscima u prisustvu katalizatora od gvožđa, nikla ili kobalta pojedinačno ili u smeši, pri čemu se treba starati o tome, da u reakcionom sudu bude uvek takve količine vodonik-sulfida sa zajedničkim dejstvom metalnih katalizatora i vodonik-sulfida da se postigne povećano dejstvo prema upotrebi samih metalnih katalizatora.

Prema predstojećem pronalasku izvodi se postupak glavnog patenta tako da se u višku upotrebljeni hidrogenizacioni gas održava u kružnom kretanju i upotrebljava za podešavanje i održavanje one koncentracije vodonik sulfida u hidrogenizacionom sudu, koja je potrebna za povećanje dejstva. Postupak se izvodi tako, da se proizvodi, koji odlaze iz hidrogenizacionog suda posle hlađenja razlažu u jedan tečan i jedan gasoviti deo a gasoviti deo, koji se u glavnom sastoji iz vodonika sprovodi se natrag u hidrogenizacioni sud zajedno sa za povećanje dejstva potrebnim količinama sumpor vodonika.

Može se na pr. tako da postupi da se gasovi hidrogenizacionog procesa podvrgnu delimičnoj ekspanziji i pri tome dobiveni, u vodoniku bogati gas, koji odlazi (A) sprovodi natrag u hidrogenizacioni

proces, s time da se vodonik-sulfid u cirkulišućem hidrogenizacionom gasu održava u takvoj količini, da on zajedno sa vodonik-sulfidom, koji se gradi iz polaznog materijala povećava dejstvo katalizatora. Koncentracija vodonik-sulfida cirkulišućeg hidrogenizacionog gasa može se podesiti na željenu meru odgovarajuće i zabranim ekspanziacionim pritiskom, kao i sa drugim merama, kao podešavanjem temperature, podesnim podešavanjem vremena, za koje je gas i tečnost u dodiru. Pri potpunoj ekspanziji tečnih hidrogenizacionih proizvoda na atmosferski pritisak dobija se još jedan u ugljovodonicima bogati gas (B) koji sadrži još znatne količine vodonik-sulfida. U slučaju da količina vodonik-sulfida, koju sadrži gas A nije dovoljna, može se poznatim metodama od gasa B oduzimati vodonik-sulfid i gasu A dodati količina koja mu nedostaje

Po jednom drugom obliku izvođenja ovog pronalaska radi se tako da se gasovi, koji odlaze iz hidrogenizacionog procesa razlažu u jedan gasoviti i jedan tečan deo održavajući ili približno održavajući pritisak, na kome se radilo i gasoviti deo, koji se u glavnom sastoji iz vodonika sprovodi natrag u reakcionu sud zajedno sa takvim količinama vodonik sulfida da se u ovome održi željena koncentracija vodonik-sulfida.

Pri ovom načinu rada treba savladati

samo neznatne razlike u pritisku. Usled tog može se izaći na kraj sa jednostavnim aparatima, koji pružaju manje mesta za napad korodirajućem dejstvu vodonik-sulfida i pružaju mogućnost, da se lako postigne umereno povećavanje pritiska radi uspostavljanja reakcionog pritiska. Pri preradi u sumporu bogatih materialia, sadrže gasovi, koji se odvođe u danom slučaju toliko vodonik-sulfida, da pri sprovođenju nepromenjenog gasa natrag, nastane bogaćenje u vodonik-sulfidu iznad optimalne koncentracije. U ovakvim slučajevima ili se udalji višak vodonik-sulfida, ili se udalji celokupna količina, zatim doda onoliko vodonik-sulfida koliko je za povećavanje dejstva potrebno.

Za oduzimanje vodonik-sulfida iz cirkulišućeg hidrogenizacionog gasa mogu se korisno upotrebiti u sumporu siromašna ulja, koja treba podvrći hidrogenizovanju i time ove podesiti na željenu sadržinu sumpora.

Može se na pr. i samo od jednog dela u vodoniku bogatog gasa, koji se odvodi iz hidrogenizacionog procesa oduzeti vodonik-sulfid potpuno ili u velikoj meri na pr. procesom ispiranja i mešanjem ispiranog gasa sa ne ispiranim podesiti sadržina vodonik-sulfida kod gasa, koji se sprovodi natrag u reakcioni sud na željenu visinu.

U izvesnim slučajevima može se doći do optimalne koncentracije vodonik-sulfida već i time, što se jedna izvesna količina gasa, koji se odvodi i sadrži vodonik-sulfida, pusti kroz jedan ventil iz procesa isključena količina gasa, koji je sadržavao vodonik-sulfid, zameni se odgovarajućom količinom vodonika. Mogu se i sve mere — odvođenje jednog dela hidrogenizacionih gasova i oduzimanje željenih količina vodonik-sulfida kombinovati jedna s drugom.

U slučajevima, u kojima sadržina vodonik-sulfida gasova, koji se odvođe iz reakcionog suda nije dovoljna da se postigne optimalno povećavanje dejstva, potrebno je starati se o dodatku onih količina vodonik-sulfida, koje ne dostaju ili je potrebno dodati ulju, koje treba hidrogenizovati ili tome sličnom takve količine vodonik-sulfida ili druga sumporna jedinjenja, koja grade vodonik-sulfid da u reakcionom sudu bude obezbeđena željena koncentracija vodonik-sulfida.

Vodonik-sulfid dodaje se cirkulišućoj struji gasa u svima oblicima izvođenja ovog pronalaska tek onda, pošto struja gasa prođe kroz sve naprave za transportovanje (pumpe i tome slično) prema tome neposredno pred ponovno uvođenje gasa u hidrogenizacioni sud. Pri ovome

može se potrebni vodonik sulfid dodavati zajedno sa svežim vodonikom.

Može se na pr. i onda, kada količina vodonik sulfida u cirkulišućem gasu obezbeđuje optimalnu koncentraciju vodonik-sulfida u kontaktnom prostoru, vodonik-sulfid pred napravom za transportovanje po mogućstvu prvo potpuno odstraniti, na pr. procesima ispiranja, održavajući pritisak, a zatim iza ove naprave ponovo ga uvesti u podesnim količinama u cirkulaciju.

Može se na pr. i tako postupiti da se smeša gasova i para, koje odlaze iz hidrogenizacionog suda, provede kroz postrojenja za hlađenje zatim na pr. uvede u jedan prvi stub za ispiranje, u kome odzgo curi voda pod pritiskom na suprot smeši tako, da stub za ispiranje istovremeno funkcioniše i kao hladnjak sa prskanjem. Smeša od vodene tečnosti i uljastog kondenzatora, koja otiče, odvaja se, vodeni sloj, u kome je amon-sulfid i najveći deo vodonik-sulfida rastvoren i još uvek stoji pod pritiskom, koji je vladao u reakcionom sudu, odvodi se na pr. jednom monteju postrojenju; ovo prenosi vodenu tečnost sa dovoljno jako komprimovanom vodonikom u jedan drugi stub za ispiranje. Ovde ulazi, u danom slučaju sa alkalnom tečnosti naknadnim ispiranjem od vodonik-sulfida potpuno oslobođeni cirkulacioni gas, pošto je na pr. jednom pumpom doveden do potrebnog radnog pritiska. U drugom stubu za ispiranje gas prima potrebne količine vodonik-sulfida, na pr. tako, što se dovodi do unutarnjeg dodira sa tečnošću, koja preostaje posle ispiranja u prvom stubu za ispiranje, a koja sadrži vodonik-sulfida. Ponovno primanje vodonik-sulfida može da se olakša na pr. zagrevanjem. Smeša hidrogenizacionog gasa i vodonik-sulfida može se iz drugog stuba sprovoditi direktno u hidrogenizacioni sud.

Kao izvor za vodonik-sulfid, koji treba dodavati mogu služiti i kondenzati dobiveni kondenzovanjem pod pritiskom. Iz ovih se može korisno dobijati vodonik-sulfid ispiranjem i ponovnim isterivanjem iz preostalih tečnosti, na pr. zagrevanjem. Ali se može i, kao što je to već ranije pomenuto, vodonik-sulfid, koji treba dodavati, dobijati i iz gasne frakcije (B) koja se dobija pri ekspanziji kondenzata.

Proces hidrogenizovanja korisno je izvoditi pod jakim pritiscima, naročito takvim od preko 100 atm. i na temperaturama od 400—600°. Koncentracije vodonik-sulfida, koje su potrebne za povećavanje dejstva, kreću se uopšte između 1—15% u odnosu na polazni materijal, koji treba hidrogenizovati. Najpodesnija koncentraci-

ja vodonik-sulfida može se u ovim granicama svagda prethodnim ogledima lako ustanoviti. Kod svakog hidrogenizacionog postupka potrebno je prethodnim ogledima odrediti najpodesnije uslove rada što se tiče pritiska temperature itd. za polazni materijal, koji treba hidrogenizovati sa obzirom na željeni krajnji proizvod, na pr. benzin ili srednje ulje. Po postupku glavne prijave potrebno je ove prethodne ogledne još i u tom pravcu proširiti, da se varijacijom sadržine vodonik-sulfida u hidrogenizacionom sudu odrede uslovi, kojih se kombinovanim dejstvom vodonik-sulfida i katalizatora postizavaju najbolji prinosi u željenom krajnjem proizvodu.

Primer 1.

Jedno srednje ulje katrana mrkog uglja spec. tež. 0.979 sa sadržinom sumpora od 0.9% hidrogenizuje se pod pritiskom od 200 atm u prisustvu nikl-hidroksida kao katalizatora u struji vodonika, tako da na 1 kg ulja dode 1560 l hidrogenizacionog gasa. Reakcija počinje uz dodatak od 2% sumpora katranskom ulju od mrkog uglja. Reakcioni proizvodi ekspanduju se na 100 atm i hlade. Po kg upotrebljenog ulja odlaze 970 l gasa (A) mereno na 760 mm i 0° koji sadrži oko 83% vodonika 12.5% ugljovodonika i 21.8 mg vodonik sulfida po litru. Ovaj se gas ponovo komprimuje na 200 atm pošto mu je dodato 590 l svežeg vodonika ponovo se vraća hidrogenizovanju. Kod daljeg ekspandovanja na atmosferski pritisak dobijaju se još 87 l gasa (B) sa 13% vodonika, 79% ugljovodonika metanovog reda i 90 mg vodonik sulfida po l.

Dobiveni reakcioni proizvod je jedno ulje otvorene boje spec. težine 0.842 od kojeg 58% prelazi do 180°, ne sadrži fenole i jedva nešto nezasićenih ugljovodonika.

Hidrogenizuje li se isto srednje katransko ulje mrkog kamenog uglja pod istim uslovima, ali tako, da se gas (A) ne vraća natrag procesu, nego da se stalno na kg polaznog materijala upotrebe 1560 l svežeg vodonika, tako da se dobije jedan hidrogenizacioni proizvod spec. težine 0.858 sa 5% fenola i 11% nezasićenih ugljovodonika i sa 50% sastojaka, koji prelaze do 180°.

Primer 2.

Sirovo mineralno ulje sa spec. težinom 0.868 i 2.6% sumpora hidrogenizuje se na 450—560° pod pritiskom vodonika od 200 atm. Prethodnim ogledima je utvrđeno da je optimum katalitičkog dejstva kobalt katalizatora kod ovog mineralnog ulja pri jednoj sadržini od 6% vodonik sulfida u odnosu na sirovo ulje.

Hidrogenizovanje se u velikom izvodi na taj način, što se na kg ulja upotrebe 1780 l vodonika. Pošto je hidrogenizovanje dodatkom od 3% sumpora mineralnom ulju otpočeto, odlazilo je posle kondenzovanja pod pritiskom od 200 atm 1335 l jednog u vodoniku bogatog gasa sa 95.8 vodonika i 2% metana, koji je sadržavao po l 30 mg vodonik-sulfida.

Prema tome iz ovog gasa, koji odlazi, dobijaju se po 37.8 g sumpora natrag. Da bi se optimum održao potrebno je samo 30 g sumpora. Od 1335 l gasa, koji odlazi odvode se 335 l i oslobode se vodonik sulfida pomoću alkalne suspenzije gvožđa h.droksida. Od vodonik-sulfida ovako oslobodeni gas zajedno sa 445 l svežeg vodonika i 1000 l ne ispiranog gasa, koji sadrži vodonik sulfida, a koji se odvodi, vraća se ponovo reakciji. Pri ekspanziji tečnog kondenzacionog proizvoda oslobađaju se još 113 l gasa sa 59% ugljovodonika metalnog reda, 35% vodonika i 160 mg sumpora po l.

Pri ovom načinu rada dobijaju se 81.5% nekog ulja otvorene boje spec. težine 0.760. Prinos u benzinu iznosi 56% u odnosu na polazni materijal. Radi li se bez dodatka sumpora samo sa svežim gasom, prinos je u ulju 74% a prinos benzina samo 48%.

Radi li se u kružnom procesu ne redukujući sadržinu vodonik-sulfida gasa, koji se odvodi i koji treba vratiti ponovo u reakcioni sud na potrebnu meru u gasu, koji se odvodi, brzo se nakupi vodonik-sulfid a prinos u benzinu brzo spadne na 40% niže.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za oplemenjivanje materija, koje sadrže ugljenika naročito takvih, koji imaju sumpora, tretirajući iste sa vodonikom na povišenim temperaturama i visokim pritiscima u prisustvu gvožđa, kobalta, nikla ili njihovih jedinjenja i vodonik sulfida, naznačen time, što se proizvodi, koji odlaze iz hidrogenizacionog suda razlažu hladenjem u jedan tečan i jedan gasovit deo i što se gasoviti, u vodoniku bogati deo, sprovodi natrag u hidrogenizacioni sud zajedno sa takvim količinama vodonik sulfida, da se u hidrogenizacionom sudu za povećavanje dejstva potrebna koncentracija vodonik-sulfida podešava i održava hidrogenizacionim gasom, koji cirkulira u kružnom procesu.

2. Oblik izvođenja po l patentnom zahtevu, naznačen time, što se smeša vodonika, vodonik-sulfida i hidroegnizacionih proizvoda koja se odvodi iz hidrogenizacionog suda, pošto je delimično ili potpuno rashladena, podvrgava jednoj parcial-

noj ekspanziji i pri tome dobivena smeša vodonika i vodonik-sulfida uz dodatak utrošenog vodonika vraća u hidrogenizacioni sud, pri čemu se proces ekspanzije celishodno tako izvodi, da se sadržina vodonik-sulfida gasne smeše podesi na količinu, koja je potrebna za povećavajuje dejstva.

3. Oblik izvođenja postupka po 1 patentnom zahtevu, naznačen time, što se održavajući ili delimično održavajući radni pritisak smeša gasova i para, koja se odvodi iz hidrogenizacionog suda, razlaže u jedan tečan i jedan gasoviti deo i gasoviti, u vodoniku bogati deo, koji sadrži vodonik sulfida sprovodi natrag u hidrogenizacioni sud sa potrebnom količinom svežeg vodonika, pri čemu se u prisustvu suviše velikih količina vodonik-sulfida višak odstranjuje a u prisustvu nedovoljnih količina vodonik-sulfida, dodaje ona količina koja nedostaje.

4. Postupak po zahtevima 3—4, naznačen time, što se pri dodatku vodonik-sulfida hidrogenizacionom gasu, koji cirkuliše, dodavanje sprovodi tek pošto je hidrogenizacioni gas prošao kroz naprave

za transportovanje, kompresore i tome slične aparate.

5. Postupak po zahtevima 1—3, naznačen time, što se cirkulišućem hidrogenizacionom gasu pre prolaženja kroz naprave za transportovanje oduzima vodonik-sulfid delimično ili potpuno i što se struji gasa, pošto je prošla kroz napravu za transportovanje celishodno neposredno pre uvođenja struje gasa u hidrogenizacioni sud, dodaje za podešavanje i održavanje radi povećanja dejstva u hidrogenizacionom sudu potrebne koncentracije vodonik-sulfida.

6. Postupak po zahtevima 1—5, naznačen time, što se proizvodu, koji preostaje posle odvajanja u vodoniku bogate u kružnom procesu cirkulišuće gasne smeše, posle ekspanzije oduzima vodonik-sulfid i što se ovaj vodonik-sulfid upotrebljava za podešavanje sadržine vodonik-sulfida cirkulišućeg hidrogenizacionog gasa, celishodno na taj način, što se vodonik sulfid u potrebnoj količini uvodi u hidrogenizacionu struju gasa iza naprave za transportovanje.