

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Juna 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8047

**Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij,
Haag, Holandija.**

Postupak za spravljanje važnih tečnih proizvoda iz uglja ili materija, koje sadrže ugljenika.

Prijava od 3. aprila 1930.

Važi od 1. septembra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 14. augusta 1929. (Engleska).

Pronalazak se odnosi na postupak za spravljanje važnih tečnih proizvoda iz uglja ili drugih materija koje sadrže ugljenika, na primer iz tera, iz tera od kamenog uglja, raznih naftinih proizvoda, naftinih zostatata, lignita, celuloze i tome slično.

Poznato je, da gore pomenute materije, pomoću postupanja sa vodonikom pri povišenoj temperaturi i pri visokom pritisku, mogu biti pretvorene u važnije proizvode, na primer u tečne gorivne materije, koje su podesne za rad eksplozivnih motornih mašina. Zanim su činjeni razni predlozi, da se gore pomenuta reakcija ubrza i olakša dodavanjem izvesnih materija, koje dejstvuju katalitički. Poznati katalizatori za ovaj cilj jesu na primer metali, metalna jedinjenja, razni drugi nemetalni elementi ili jedinjenja ovih materija. Od mnogih već predloženih katalizatora ovde pominjemo kao specijalan primer samo molibden i molibdenova jedinjenja.

Sad je pronađeno da molibdenova jedinjenja, ako bivaju primenjena u naročitom obliku, koji će biti dočnije opisan, imaju povećano dejstvo u odnosu na do sada predlagana i upotrebljena molibdenova jedinjenja, usled čega se postiže povećano iskorišćenje. Katalizator, koji treba da se prema pronalasku upotrebi sastoji se iz fino izdeljene adsorbujuće supstance, na primer uglja za oduzimanje boje, ili fino iz-

deljenog uglja, koji je prisno izmešan sa fino izdeljenim molibdenovim jedinjenjem. Pri tome je dobro da se upotrebi molibdenovo jedinjenje koje je u koloidalnom stanju adsorbovano od, ili nanese na, adsorpcioni ugajl ili fini izdeljeni ugajl. Spravljanje katalitičke mase sa jakim dejstvom pomenute vrste može na primer da se izvede na sledeći način;

15 gr. amonijum molibdata biva rastvoreno u 400 cm³ vode, posle čega se dodaje 100 cm³ 3—4 normalne sumporne kiseline. Rastvor se tada zagreva skoro do ključanja i redukuje se sa sumporvodoni-
kom, usled čega se obrazuje plavo obojeni koloidalni rastvor. Ovom koloidalnom rastvoru dodaje 40 gr. aktivnog uglja, koji ukupno koloidalno izdeljenu supstancu adsorbuje oduzimajući pri tome boju rastvoru. Umesto aktivnog uglja može se upotrebiti i ekvivalentna količina fino izdeljenog mrkog uglja. Aktivni ugajl, koji sadrži molibdenovo jedinjenje ili pak fino izdeljeni mrki ugajl biva tada izdvojen iz rastvora pomoću filtriranja, ispran sa malom količinom vode i osušen, i to najpre pri običnoj temperaturi a zatim pri temperaturi od oko 50—60° C. Da bi se pokazalo bolje dejstvo katalizatora, pri hidriranju, spravljenih na gore opisani način, navedeni su ovde kao primeri rezultati ogleđa.

1) 204 gr. mrkog uglja sa 2% vlage i 9,3% pepela bivaju zagrejani u autoklavu sa vodonikom u prisustvu 20 gr. katalizatora, spravljenog na gore opisani način, koji sadrži količinu molibdena, koja je skoro ekvivalentna sa 5 gr. molibdenovog oksida (MoO_3). Početni vodonički pritisak iznosi 100 kgr. na cm^2 . Kroz 40 minuta temperatura se dovodi od sobne temperature na skvoro 437° C.

Tada se dobija računato na suvi i bez pepela ugalj, iskorišćenje od 16,1% benzina i kerozina, koji ključa do 300° C, 3,1% krezola i 42,9% asfaltnog zaostatka.

Nepretvoreni deo ugljenog zaostatka iznosi 4,6% kiseonika u vidu organskih jedinjenja. Ovaj se kiseonik nalazi skoro potpuno 10,6% u ugljen dioksidu i 17,8% u vodi, koji se obrazuju za vreme reakcije.

Boja asfaltnog zaostatka je mrka, drugi tečni reakcioni produkti imaju otvorenu boju.

2) 204 gr. mrkog uglja bivaju postupani pod istim uslovima kao i u primeru 1. Kao katalizator biva ipak upotrebljeno 10 gr. običnog molibdenovog oksida. U ovom slučaju iznosi iskorišćenje u benzinu i kerozinu, koji ključa do 300° C, 9,5%, u krezolima 2,7%, u asfaltnom zaostatku 25,8%. Nepretvoreni zaostatak uglja iznosi 19%.

3) 100 gr. zagasito mrkog gasnog uglja, koji najvećim delom ključa iznad 220° C i sadrži 2,9% sumpora, biva zagrejano u autoklavu sa vodonikom pod pritiskom i u prisustvu 13,6 gr. kontaktne mase, koja se dobija pomoću adsorpcije iz koloidalnog rastvora molibdenovog oksida i aktivnog uglja. Početni vodonički pritisak iznosi 18 (kgr) cm^2 . Za vreme od 40 minuta biva temperatura u autoklavu postepeno od sobne temperature povišena na skoro 460° C. Direktno po dostizanju ove temperature, biva obustavljeno zagrevanje. Kad temperatura spadne na skoro 300° C, bivaju iz autoklava izdvojeni i ohlađeni produkti, koji su pri ovoj temperaturi gasoviti, čime se dobija 66,6 gr. skoro bezbojnog uglja sa samo 0,62% sumpora. U autoklavu preostaje 24,1 gr. teškog žutog uglja sa 181% sumpora. Rastavljenjem gasnog uglja biva obrazovano 8,2% gasa. Ukupno biva pomoću postupanja uklonjeno 71% sumpora, koji se nalazi u gasnom uglju.

U ovom primeru opisani postupak podešan je za poboljšanje osobina raznih naftinih produkata. Boja proizvoda biva znatno bolja, njihova sadržina sumpora znatno manja i usled ne suviše jakog deljenja bivaju smanjene temperaturne granice ključanja, što za razne ciljeve upotrebe ulja može biti od važnosti.

4) 102 gr. Carisborg mrkog uglja u vidu praha sa 2% vlage i 9,3% pepela biva pomešano sa 100 gr. gasnog ulja opisanog u primeru 3. Ovoj mešavini biva godalo 10 gr. kontaktne mase, koja je spravljena na gore opisani način, koja sadrži toliko molibdenovog oksida, koliko je ekvivalentno sa 4 gr. MoO_3 , i koji je ne bazi aktivnog uglja spravljen kao adsorpciono sredstvo. Mešavina ishodnog materijal i kontaktne mase biva u autoklavu pri početnom vodoničnom pritisku od 100kgr/ cm^2 postupno zagrejana na 450° C, koja temperatura biva dostignuta u skoro 40 minuta. Direktno po dostizanju ove temperature biva obustavljeno zagrevanje i čim temperatura reakcione mešavine spadne na 300° C biva izvođen i ohlađen deo reakcionih produkata, koji je pri ovoj temperaturi u gasovitom stanju, da bi se time dobili važni sastojci. Računato na ukupnu težinu upotrebljenog uglja u suvom i bez pepela stanju, i na ukupnu težinu gasnog uglja, dobija se sledeće iskorišćenje:

12,3% benzina, koji ključa do 220° C, 19% kerozina koji ključa između 220 i 300° C, 1,7% krezola koji ključa do 300° C, 46% teškog asfaltnog i preko 300° C ključajućeg zaostatka, 3,9% gasovitih ugljovodnika, 4% ugljendioksida, 15% sumporvodnika i 9,5% vode. Ostao je samo 1,9% zaostatka ishodnog materijala u vidu uglja, koji nije mogao biti pretvoren u tečno stanje.

Postupak po pronalasku ima ne samo preimućstvo da se postiže bolje iskorišćenje reakcionih produkata, nego i to da je boja reakcionih produkata mnogo jasnija nego što je slučaj pri radu sa običnim molibdenovim katalizatorima.

Opisani katalizator može naći primene kod svih postupaka, kod kojih ugalj ili druge materije, koja sadrže ugljenika, bivaju postupane pod pritiskom i pri povišenoj temperaturi u prisustvu vodonika, nezavisno od primenjenih temperatura i pritisaka i nezavisno od vrste upotrebljenog hidrirajućeg gasa može sadržati vodonika, gasove koji sadrže vodonika, ugljenoksid sam ili u mešavini sa vodonikom ili vodenom parom, ili druge gasove koji sadrže vodonika ili koji vode ka obrazovanju vodonika u nevezanom ili vezanom obliku.

Patentni zahtev:

1) Postupak za spravljanje važnih tečnih proizvoda iz uglja ili drugih materija, koje sadrže ugljovodnike, kao što su ter, ter iz kamenog uglja, razni naftini proizvodi, zaostaci nafte, lignit, celuloza ili tome slično, pomoću zagrevanja ishodnog materijala sa vodonikom pod pritiskom u prisustvu katalizatora.

katalizatora, a da bi se dobili proizvodi sa nižom tačkom ključanja, naznačen time, što kao katalizatori bivaju upotrebljena molibdenova jedinjenja u mešavini sa fino izdijeljenom adsorbujućom supstancom, kao adsorpcionim ugljem ili fino izdijeljenim ugljem.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se radi sa katalizatorima, koji sadrže molibdenova jedinjenja, koji su u koloidal-

nom stanju adsorbovana od strane adsorbujućih materija ili su na ove materije nanesene.

3) Po zahtevu 1—2, naznačen time, što kao katalizator bivaju upotrebljena molibdenova jedinjenja koja su u koloidalnom stanju adsorbovana od strane adsorpcionog uglja ili fino izdijeljenom uglja ili pak koja su na ove materije nanesena.

PATENTNI SPIS BR. 8077

Dr. Pauly Hermann, profesor i Feuerstein Kurt, Würzburg, Nemačka.

Postupak za dobijanje vanilina.

Priloga od 17. augusta 1929.

Vazi od 1. augusta 1930.

Traženo pravo prvenstva od 27. septembra 1928. (Nemačka).

Priloga se odnosi na dobijanje vanilina iz ekstraktovanih biljnih vlakana i proizvoda, koji iz njih vodom postaju, kao treset, lignit, maki uglji, kao iz njih na vatri ili prirodnim procesima nastaju lignina, ili tehničkih otpadaka u kojima su oni sadržani.

Pokazalo se je, da se iz ovakvih materija blagom oksidacijom na umjerenim temperaturama može dobiti vanilin u dovoljnim količinama za tehničko dobijanje i dosta čist, iako poznato je već oksidisanje ovakvih materija. Ali se prilikom ovog dobijanja vanilina mora tako što su se uvijek upotrebljavala oksidaciona sredstva u višku ili se ostavilo da vanilin samostalno djeluje. Naime, vanilin oksidacionih sredstava razoran već nagradom vanilin. Da bi se dobio vanilin potrebnu je prilikom vanilina oksidacionog sredstva uzeti vanilin od strane količini vanilina, koji pri tome vanilin da se dobije, tako da se razoran vanilin izbegne.

Potrebna količina oksidacionog sredstva određena se za svaki slučaj empirijski određuje, jer se iz pojedinih materija ne mogu dobiti jednake količine vanilina.

Praktično se ovaj postupak tako izvodi, da se oksidaciono sredstvo u ograničenoj količini ostavi da djeluje u ograničenoj količini vanilina, koji sadrži vanilin, fenol-lignina, lignita, koji sadrži vode posle iskuvavanja siroma, rastvori, koji nastaju pri fabricaciji celuloze posle oslobađanja vlakana od smole i ekstrahovane supstance, kao lignosulfokiselina i tome slična.

Ali se može upotrebiti permanganat, hromna kiselina, aktivni kiselinik, ozon i tome slično ili njihove smeske.

Dalje se neočekivano pokazalo, da ako se oksidovani material, posle potpunog ekstrahovanja nagradnog vanilina naknadno oksiduje sa primjer sa jakim kiselinama, posebno sa dušičnom kiselinom i to ponekad u dužem vremenu, nastaje od prvobitno dobijenih, iz ovog materija, koje daje vanilin, činjenica, da se materija, koje daje vanilin, vanilina u glukosidnoj formi u različitim stanjima nalazi u ekstrahovanim biljnim vlaknima. Prema tome važno je izučiti hidrolizu za vreme oksidovanja da bi se moglo kosidna veza a time i vanilin vanilin koji se gradi, ili duže odzlati.

Postupak je, posebno sa ekstraktovanim biljnim vlaknima svake vrste, na primer za treset, lignit, smole, vanilin, vanilin, kudelje, juta, pamuk, vanilin, vanilin, kao i za proizvode njihovog oguljenja kao što je treset, lignit, maki uglji, za na prirodni ili vatrični način izdijeljene lignine, ili tehničkih ostataka lignina, koji sadrži lignina, fenol-lignina, lignita, koji sadrži vode posle iskuvavanja siroma, rastvori, koji nastaju pri fabricaciji celuloze posle oslobađanja vlakana od smole i ekstrahovane supstance, kao lignosulfokiselina i tome slična.

