

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 10 (5)

Izdan 1. Novembra 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6431

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M.

Postupak za dobijanje rafiniranih, neposredno gotovih za upotrebu motornih goriva, mazivnih ulja, ulja za gorivo i sličnog.

Prijava od 10. oktobra 1928.

Važi od 1. juna 1929.

Putem destilacije, krakiranja ili hidriranja pod pritiskom dobivena sirova, laka srednja ili teška mineralna odn. katranska ulja, kao n. pr. sirovi benzini, sirova ulja za osvetljenje, sirova gasna ulja, sirova mazivna ulje i slična, sadrže prema vrsti i poreklu polaznih materija više ili manje veliku količinu sumpora, naročito u obliku organskih jedinjenja, i druge sastojke koji su nezgodni za upotrebu pomenutih materijala, n. pr. kao motorno gorivo ili kao ulje za gorivo. Poznate metode rafinacije pri upotrebi hemikalija, kao kiselina i alkalija, dovode do znatnih gubitaka. Pokušavalo se također, da se absorpcionim sredstvima, kao Full-zemljom i sličnim, postigne rafinacija, ali je ipak rezultat nezadovoljavajući.

Sad je ipak pronađeno, da se dobijaju praktično bez sumpora, neposredno gotovi za upotrebu produkti od sirovih veštačkih ili prirodnih lakih, srednjih ili teških mineralnih odn. katranskih ulja, izuzevši samo od benzola, kad se ta ulja zajedno sa vodonikom ili sa gasovima, koji sadrže vodonik ili izdaju vodonik u parnom obliku ili u tečnom stanju, pri pritiscima iznad 10 at. i pri temperaturama oko 300° ili višim izlože uticaju katalizatora, koji nisu oseljivi prema sumporu, tako, da praktično ne nastaje razdvajanje u ugljo-vodonike, koji imaju nisku tačku vrenja i koji su u gasnom stanju. Pritisци i temperature, koji dolaze u obzir, zavise od dotičnog materijala, koji treba da se tretira, odn. od njegove sadr-

žine sumpora, pa i od vrste upotrebljenih katalizatora, a i od trajanja tretiranja. Radi se pri temperaturama oko 300° a i sa višim ali ipak celjishodno ne preko 420°. Uopšte se radi se pritiscima od 20 i više atmosfera, ipak dolaze u obzir i viši pritisci n. pr. takvi od 100, 200 i više atmosfera. Kad se radi pod takvim uslovima, reagiraju u glavnom, pored eventualno prisutnih nezasićenih jedinjenja, obično prisutna sumporna jedinjenja sa vodonikom pri obra-zovanju sumpornog vodonika. Kao katalizatori dolaze u obzir n. pr. oni koji su spomenuti u jugoslovenskim patentima br. 4647, 4650, 4653, 4654. Kao naročito preimućstveni pokazali su se takvi katalizatori, koji sadrže elemente 6 grupe periodičnog sistema, kao molibdena, volframa, hroma ili njihova jedinjenja, ili pak kobalta ili njegova jedinjenja.

Kao polazne materije za ovakvo postupanje pored benzina i srednjih ulja, dobivenih destilacijom ili zagrevanjem u bezvazdušnom prostoru, dolaze naročito u obzir takvi tečni produkti na način benzina ili svetlećih ulja, koji su dobiveni hidriranjem pod pritiskom bez upotrebe katalizatora ili krakiranjem.

Prema ovom postupku tretirani benzini i ulja praktično ne sadrže sumpora i nemaju takve materije, koji pri sagorevanju ostavljaju smolaste ostatke ili im sagoreli gasovi imaju neprijatan zadah, pa se mogu pre-

imućstveno upotrebiti za pokretanje motora kao i za gorivno ulje.

Ovaj postupak je vrlo dobro podesan za čišćenje mazivnih ulja i za proizvodnju ulja za Diesel-Motore. Ovo drugo uspeva odlično zato, jer se ovakim načinom rada, pored toga što se izbegava razdvajanje ugljovodonika sa niskom tačkom vrenja, nastaje hidriranje frakcija, koje dolaze u obzir za upotrebu kao ulje za Diesel-Motore. Tu se radi na primer tako, što se goriva sa takvim tačkama vrenja, da dolaze u obzir za upotrebu kao ulja za Diesel-Motore, koja u motoru inače polagano sagorevaju, podvrgavaju postupku prema ovom načinu rada u prisustvu katalizatora sa dejstvom hidriranja. Jedna podesna polazna materija za proizvodnju ulja za Diesel-Motore, dobija se n. pr. pored ostalih time, što se ulja, koja su dobivena hidriranjem pod pritiskom uglja, rastave u sastojke sa mnogo vodonika i u sastojke sa malo vodonika, n. pr. upotrebom sumporične kiseline ili sličnim, pa se sastojci sa malo vodonika tretiraju prema ovom pronalasku. Tako se mogu, n. pr. od katrana od kamenog uglja proizvesti odlična ulja za Diesel-Motore.

Primer 1.

Neki sirovi benzin proizveden hidriranjem pod pritiskom mrkog uglja bez upotrebe katalizatora, sa jednim brojem 106 i sa sadržinom sumpora oko 1%, koji posle 1—2 dana stajanja na svetlosti postaje crn, pa se samo pri velikim gubitcima kod rafinacije može da napravi upotrebljiv kao molarno gorivo, sprovodi se pri 200 at. i 375° kroz magnezijom obložen katalizator od anhidrida molibdenove kiseline i cinkovog oksida.

Dobiven proizvod ima prijatan benzinski miris i postojan na svetlosti. Jodni broj je spušten na 15, a sadržina sumpora iznosi manje od 0,01%.

Gubitci obrazovanjem gasa praktično nisu nastali.

Kod pomenutog katalizatora može se molibden zameniti volframom. Može takođe preimućstveno da se upotrebi katalizator, od molibdena i hroma odn. njihova jedinjenja ili pak kobalta ili njegova jedinjenja.

Primer 2.

Neki benzin, koji je dobijen hidriranjem pod pritiskom, bez upotrebe katalizatora, iz Panuco-sirovog ulja, a koji sadrži 0,5 do 1% sumpora i ima jodni broj od 80—100, sprovodi se pri 400° i pri 50 at. u vodoničkoj struji kroz katalizator, koji se sastoji iz mešavine od molibdenske kiseline i molibdenskog sulfida.

Dobiven benzin ima jodni broj 20—25 i sadržinu sumpora od 0,07%.

Može se takođe upotrebiti katalizator koji je dobiven tretiranjem molibdenovog oksida sumpornim vodonikom pri povišenoj temperaturi, a koji sadrži oko 25% sumpora.

Primer 3.

Neki nerafinirani benzin tamne boje, koji je dobijen hidriranjem pod pritiskom bez upotrebe katalizatora od katrana, dobivenog prženjem mrkog uglja u bezvazдушnom prostoru, sa jodnim brojem 108 i sa sadržinom sumpora 0,75% sprovodi se zajedno sa vodonikom pri 400° i pri 200 at. kroz katalizator, koji sadrži molibdena i cinka. Tako se dobija bezbojni benzin sa jednim brojem 17 i sa sadržinom sumpora 0,006%.

Na isti način može se tretirati neko srednje ulje dobijeno hidriranjem pod pritiskom, bez upotrebe katalizatora, od mrkog uglja, sa jodnim brojem 100 i sa sadržinom sumpora oko 1%, pa se dobija bezbojni produkt podesan za preradu u svetleće ulje sa 0,04% sumpora. Umesto pomenutog katalizatora može se upotrebiti kobaltov oksid ili kobaltov sulfid.

Primer 4.

Neki benzin izdestiliran od Panuco-sirovog ulja sa jodnim brojem 22,9 i sa sadržinom sumpora 0,6% sprovodi se zajedno sa vodonikom pri 150 at. i 400° kroz katalizator koji se sastoji iz molibdenske kiseline i cinkovog oksida. Dobija se bezbojni, na svetlosti pouzdan, prijatan mirisan benzin sa 0,02% sumpora. Jodni broj iznosi 14,4. Umesto oksidnih katalizatora mogu se upotrebiti i sulfidne katalizatorske mase. Umesto benzina izdestiliranog iz Panuco-sirovog ulja može se na isti način postupiti srednje ulje izdestiliranog od Panuco-sirovog ulja pa da se ovde sadržina sumpora od 1,5% smanji na 0,05%, čime nastaje gorivno ulje sa odličnim osobinama. Pri tome praktično ne nastaje obrazovanje benzina.

Primer 5.

Neki nerafinirani američki krakirani benzin sa jodnim brojem 120 sprovodi se zajedno sa vodonikom pri 420° i pod pritiskom od 200 at. kroz katalizator, koji se sastoji iz anhidrida volframske kiseline. Dobija se skoro bezbojni proizvod sa 0,03% sumpora i sa jodnim brojem 25, koji je pouzdan na svetlosti i može da se upotrebi kao molarno gorivo.

Na isti način mogu se rafinirati benzin i slično, porekla od estonskog škrljca.

Primer 6.

Neko sirovo mazivo ulje dobijeno destilacijom katrana od mrkog uglja sprovodi se pri 380° i 200 at. zajedno sa vodonikom kroz katalizator, koji se sastoji od molib-

denske kiseline. Dobije se, bez obrazovanja ugljo-vodonika sa niskom tačkom vrenja, sa izdašnim iskorišćavanjem mazivnog ulje bez smole, koje je odlično za upotrebu kao mazivno ulje. (Prema poznatim postupcima mogla se vršiti rafinacija mazivnog ulja, koje je ovde pomenuto kao polazni materijal, samo pri znatnim gubitcima).

Primer 7.

Pri krakiranju mineralnih ulja ili proizvoda od hidriranja pod pritiskom sa visokom tačkom vrenja, od uglja, katrana, mineralnih ulja i sličnog, ili drugih tečnih proizvoda od uglja sa visokom tačkom vrenja, kao katrana, n. pr. katrana od mrkog uglja, u prisustvu vodene pare od prilike pri 650—700° postaju često tečnosti sa niskom tačkom vrenja u granicama benzinove tačke vrenja, koje sadrže aromatična jedinjenja, a koje sadrže do 50% nezasićenih ugljo-vodonika. Vrednost tako dobijenih proizvoda je mala usled poteškoće oko njihovog rafiniranja; rafinacija takvih benzina sa sumpornom kiselinom jedva je moguća pod uobičajnim, uslovima pa daje, i kad se ona poduzme pri povoljnim uslovima pri niskim temperaturama, uvek znatne gubitke. Kad se takav benzin pri 50 at. i 380—400° zajedno sa vodonikom sprovodi kroz katalizator, koji sadrži molibdena i cinka, dobija se bez znatnih gubitaka bistar, bezmirisni benzin, koji je bez ili posle vrlo slabe rafinacije bistar kao voda i pouzdan na svetlosti.

Tako dobivena goriva odlikuju se naročito time, što ne lupaju nikako u motoru i svojim protivlupnim dejstvom u mešavini sa drugim gorivima, koja su sklona lupanju.

Primer 8.

Neka mešavina od jednog dela benzola sa sadržinom sumpora 0,025% od dva dela benzina od krakiranja nekog mrkog uglja, koji je vrlo nezasićen, sadrži oko 0,9% sumpora i vrlo neprijatno zaudara, a koji se prema do sad uobičajnim metodama mogao vrlo teško da rafinira i to sa velikim gubitcima, sprovodi se pri 400° i pod pritiskom od 100 at. sa vodonikom kroz katalizator, koji se sastoji iz molibdenske kiseline i hromne kiseline. Dobija se produkt bistar kao voda sa sadržinom sumpora manje od 0,02%, koji je pouzdan na svetlosti, miriše prijatno aromatično pa ne lupaju ni u motorima sa visokom kompresijom.

Primer 9.

Neko sirovo mazivo ulje, izolirano destilacijom, od katrana iz bezvazdušnog prženja mrkog uglja, koje se na uobičajan način može samo vrlo teško i pri znatnim gubitcima rafinirati, sprovodi se zajedno sa vodonikom u tečnoj fazi pri temperaturi, oko 400° i pritisku od 200 at. sa takvom brzinom strujanja kroz katalizator, koji je izrađen od cinkovog oksida, magnezije i molibdenove kiseline, da ne nastaje nikakvo odvajanje. Dobije se u glavnom jedno mazivno ulje sa karakterom nekog srednjeg mazivnog ulja, sa brojem obrazovanja kiseline 1,3, koje se bez znatne rafinacije može neposredno da upotrebi. Umesto pomenutog katalizatora, može da se upotrebi i takav, koji je napravljen od cinkovog oksida i hromne kiseline.

Primer 10.

Neka frakcija američkog sirovog ulja koja ima tačku vrenja iznad 325° sprovodi se pri 420' i pritisku od 200 at., u vodoničkoj struji u tečnoj fazi, tako brzo kroz čvrsto postavljen katalizator, koji je napravljen od molibdenske kiseline, manganskog oksida i hromne kiseline, da dobijen produkt praktično ne sadrži benzina; on se sastoji iz više od 50% vodoničkih delova, koji vru između 200 do 325°, sa specifičnom težinom 0,835 do 0,840, pa je odličan za upotrebu kao ulje za Diesel-Motore.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje rafiniranih, neposredno gotovih za upotrebu goriva za motore, mazivnih ulja, gorivnih ulja i sličnog naznačen time, što se sirova veštačka ili prirodna, laka, srednja ili teška mineralna odn. katranska ulja, izuzevši samo benzol, izlažu, zajedno sa vodonikom, ili sa gasovima koji sadrže ili izdaju vodonik, u parnoj struji ili u tečnom stanju pod takvim pritiscima iznad 10 at. i pri takvim temperaturama oko 300' ili višim, uticaju katalizatora, koji nisu osetljivi prema sumporu, da ne nastaje praktično nikakvo odvajanje u ugljovodonike u gasnom obliku i koji imaju nisku tačku vrenja.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju katalizatori, koji sadrže elemente iz 6 grupe periodičnog sistema ili njihova jedinjenja ili pak kobalt ili njegova jedinjenja.

