

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1. avgusta 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10220

The Gas Light And Coke Company, London, Engleska.

Poboljšanja u postupku za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika visoke tačke ključanja i dobijanje iz njih ugljovodonika sa nižom tačkom ključanja.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 9307.

Prijava od 25. decembra 1931.

Važi od 1. marta 1933.

Traženo pravo prvenstva od 12. januara 1931 (Engleska).

Najduže vreme trajanja do 31. januara 1947.

Ovaj pronalazak predstavlja poboljšanje postupka prema pat. br. 9307, koji se odnosi na razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika i njihovih derivata, čija je tačka ključanja visoka, i to tretiranjem tih supstancu pomoću vodonika ili drugih redukujućih gasova, kao što je vodenj gas, i to na visokoj temperaturi i pod visokim pritiskom, pri čemu se dobijaju ugljovodonici, čija je tačka ključanja niža nego tačka ključanja tretiranih ugljovodonika i njihovih derivata. Svi će ti postupci ovde biti obuhvaćeni izrazom »postupci naznačene vrste«.

Vrste ugljovodonika sa visokom tačkom ključanja, na koje se ovaj pronalazak daje zgodno primeniti, obuhvataju katran kamenog uglja, sirovo petroleumsko ulje, odnosno nafta, asfalt, bitumen, teška ulja i uljane frakcije, dobijene iz tih supstancu. Ugljovodonični derivat može biti kakvo feolno telo.

Poznato je da se reakcija pri razlaganju hidrogenacijom u postupcima naznačenog tipa, mogu u mnogome pospešiti prisustvom molibdenskog katalizatora i nekog pospešivača.

Isto je tako poznato da se reakcija može pospešiti u takvim postupcima upotrebljavajući odgovarajuće proporcije sumpor-

vodonika zajedno sa molibdenskim katalizatorom i njegovim pospešivačem.

Mi smo našli, pri ispitivanju upotrebe jednog pospešivača sa molibdenskim katalizatorom u postupcima za hidrogenaciono razlaganje ugljovodonika visoke tačke ključanja, da ako se karakteristična krivulja katalizatorskog dejstva načini, i to tako da ordinate te krivulje označavaju dejstvovanje katalizatora u procentima dobijenog proizvoda posle hidrogenacije, koji ključa ispod neke date temperature, recimo 180° C, a da apscisa predstavlja atomsku proporciju pospešavajućeg elementa, u odnosu na molibden, koji je u postupku bio upotrebljen, onda će takva krivulja pokazivati jedan ili više oštih vrhova ili maksimuma. Prisustvo tih izrazitih vrhova ukazuje na to, da neke vrlo kritično određene proporcije pospešivača u odnosu na katalizator, daju znatno bolje rezultate u dobijanju hidrogenacionog proizvoda, nego ma koje druge proporcije uzete sa te krivulje, i glavne odlike takvog jednog postupka pri odabiranju proporcija pospešivača u odnosu na katalizator za upotrebu u postupku za razlaganje hidrogenacijom, u kome se upotrebljava molibdenski katalizator zajedno sa nekim pospešivačem, opisane su u osnovnom patentu.

Mi smo sada otkrili da naglašeni vrhovi na krivulji katalizatorskog dejstva postoje i u slučajevima gde se reakcija potpomaže zajedničkim dejstvom nekog molibdenskog katalizatora, nekog pospešivača za isti, i odgovarajuće proporcije sumporvodonika, sumpora ili supstance, koje daju sumporvodonič pod okolnostima reakcije, i da se ti maksimumi pojavljuju na istom mestu takve jedne krivulje.

Prema ovom pronalasku, postupak naznačenog tipa za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika i njihovih derivata sa visokom tačkom ključanja u prisustvu nekog molibdenskog katalizatora, njegovog pospešivača i sumporvodonika, sumpora ili nekih materija koje oslobodavaju sumporvodonič pod okolnostima reakcije, odlikuje se time, što se izvrši odabiranje i što se upotrebljava jedna proporcija pospešivača u odnosu na katalizator, koja daje maksimalno dejstvo, a to će reći jednu od onih proporcija pospešivača u odnosu na katalizator, koje su obuhvaćene jednim ili više maksimalnih mesta na krivulji katalizatorskog dejstva, koja je napred bila pomenuta.

U najviše slučajeva, takva krivulja prikazuje dva maksimuma i položaj drugog maksimuma potpuno je nezavisan od temperature, koja se u postupku upotrebljava a takođe i od prvobitnog ugljovodoničnog materijala, koji je uzet za preradu. Prema tome, najradije se upotrebljava ona proporcija pospešivača u odnosu na katalizator, koja leži na vrhu drugog maksimuma na krivulji katalizatorskog dejstva.

U slučajevima gde krivulja katalizatorskog dejstva ima dva maksimuma, onaj deo krivulje, koji leži između vrhova obično prikazuje naglo opadanje dejstva, a to će reći, da upotreba proporcija, koje leže između tih dvaju maksimuma na krivulji obično daje značajno smanjivanje katalizatorskog dejstva, čak ispod dejstva, koje bi katalizator imao, kada bi bio uporebljen bez ikakvih pospešivača, te je upotreba takvih proporcija sasvim štetna.

Slobodan sumporvodonič treba da bude prisutan u kritičnim proporcijama u odnosu na količinu prvobitnog materijala, koji je uzet u preradu, a koje osiguravaju maksimalnu količinu proizvoda. Ako bi bilo suviše sumporvodonika, dešavale bi se neke neželjene reakcije. Prekomeran sadržaj sumpora ili sumporvodonika isto tako može da proizvede preterano sulfuriziranje proizvoda hidrogenacije. Ako bi se suviše malo sulfida upotrebilo, njegovo pomoćno dejstvo na dejstvo katalizatora neće se u potpunosti ispoljiti, pa čak se u opšte može potpuno izgubiti, naročito u prisustvu

metalnog molibdena ili kiseoničnog jedinjenja molibdenovog, koji se kao katalizator upotrebljavaju. Može se napomenuti u vezi sa ovim, da se prvo dejstvo sumpora vidi u stvaranju molibdenskog sulfida (u slučaju da je metalni molibden bio upotrebljavan u postupku) i tek suvišak sumpora, preko onog upotrebljenog za stvaranje molibdenskog sulfida, služi da potpomaže dejstvo katalizatora, bar u koliko se to tiče onog očiglednog dejstva, koje je karakteristično za ovaj pronalazak. Stvarna proporcija za svaki dat slučaj zavisi od prirode, a naročito, od hemiskog sklopa prvobitnog materijala, uzetog za preradu, ali se uvek i vrlo lako može utvrditi praveći prethodne probe.

Sumporvodonič se može uvoditi u reakcionu komoru kao takav, ili se može na licu mesta stvoriti u samoj komori. U ovom poslednjem slučaju, može se unositi sumpor u njegovom elementarnom stanju, gde se može spajati sa vodonikom, koji se u komori nalazi, ili se može vrlo zgodno mešati ugljendisulfid sa katranom ili drugim prvobitnim materijalom, koji se ima prerađivati. Ili se, opet, potrebne količine sumpora mogu dobijati baš od samog prvobitnog materijala. U nekim slučajevima prvobitni materijal može se naći da sadrži i suviše mnogo sumpora, u kome slučaju pomenuti materijal mora da se dopunjuje sa drugim prvobitnim materijalom, koji sadrži manje ili sasvim nema sumpora.

Molibdenski katalizator se može sastojati bilo od molibdena u elementarnom stanju ili od nekog njegovog pogodnog jedinjenja, na primer, molibdenske kiseline.

Isto tako, pospešivač za ovaj katalizator može biti u elementarnom obliku, ili može biti u vidu nekog pogodnog jedinjenja, na primer oksida ili sulfida takvog elementa. U vezi sa ovim, ima se razumeti da izraz »pospešavajući elemenat«, koji se u ovom opisu upotrebljava, obuhvata i označava u slučaju nekog jedinjenja, i sam metal ili neki drugi elemenat, sa kojim se je kiseonik, sumpor ili neki drugi sastojak jedinjenja spojio.

Mi smo našli da razni elementi daju sasvim povoljne rezultate kao pospešivači u ovom postupku. Najradije se, ipak, upotrebljavaju kao pospešavajući elementi, laki metali, metali zemno-alkalne grupe, metaloidi ili drugi čvrsti nemetalni elementi. Približnije, sledeći pospešavajući elementi nađeni su da daju dobre rezultate: silicijum, bor, litijum, fosfor, kalcijum. Od tih naznačenih pospešivača izlazi da su silicijum, bor i fosfor najzgodniji, jer daju najbolje rezultate.

Upotreba sumpora, kao takvog, za vršenje uloge pospešivača u ovom postupku, stavlja se izvan opsega ovog pronalaska, pošto je sumpor takva supstanca, da sama po sebi ne može da dejstvuje kao pospešivač u ovom postupku.

Kao što je to napred bilo naznačeno, najradije se upotrebljava ona proporcija pospešavajućeg elementa u odnosu na molibden, koja je obuhvaćena drugim maksimalnim vrhom na katalizatorskoj krivulji. U slučaju silicijuma, drugi maksimalni opseg na toj krivulji pretstavlja proporcije približno 5-8:100. U slučaju bora, taj opseg obuhvata proporcije približno od 7-10:100. Odgovarajući opsezi maksimalnog dejstva za druge elemente obuhvataju ove proporcije, i to za litijum 7-7½:100; za fosfor, 4-4½:100 i za kalcijum 7,5-7,8:100.

Približne vrednosti proporcija pospešivača prema molibdenu za gore odabrane pospešivače označene su na krivuljama prikazanim na crtežima podnetim uz osnovni patent br. 9307.

Priloženi diagram prikazuje manje-više tipične krivulje dobijanja lakih proizvoda, kada se normalni katran, dobijen ugijenisanjem na niskoj temperaturi, podvrgava razlaganju hidrogenacijom u prisustvu nekog molibdenskog katalizatora, i to prva, kada je katalizator samo molibden, druga kada se reakcija vrši u prisustvu molebdenkog katalizatora, potpomognutog raznim pospešivačima, a treća, kada mu se dodadu razne količine sumpora u obliku ugljenbisulfida. Ordinate predstavljaju procenat destilata, koji ključaju ispod 180° C, a apsisa predstavlja broj gramova ugljenbisulfida dodatih na 100 grama katrana (koji je prethodno destilisan do temperature od 200° C).

Krivulja I predstavlja promene u dobijanju destilata, kada se sve veće količine ugljenbisulfida dodaju molibdenskom katalizatoru. Krivulja II predstavlja promene u procentu destilata, kada se ugljenbisulfid u sve većim količinama dodaje molibdenskom katalizatoru sa silicijumom kao pospešivačem, čiji je odnos prema molibdenu obuhvaćen gore pomenutim i naznačenim proporcijama za maksimalno dejstvo. Krivulja III a sličan način predstavlja promene u dobijanju destilata, kada se molibdenski katalizator potpomaže pomoću fosfora, a odnos fosfora prema molibdenu je obuhvaćen u jednom od gore napomenutih maksimalnih opsega.

Sasvim se jasno daje videti sa pomenutih krivulja, da postoji jedna optimalna količina ugljenbisulfida, koja, kada se doda molibdenskom katalizatoru, bilo da je sam,

bilo da je u društvu sa nekim pospešivačem, daje maksimalne količine proizvoda željene vrste iz katrana, te se prema tome može zapaziti da upotreba samog molibdenskog katalizatora sa izvesnom količinom ugljenbisulfida bez drugog pospešivača, daje uvek mnogo manje proizvoda željene vrste, nego kada se upotrebi molibdenski katalizator, koji je bio potpomognut najboljim odnosom pospešivača, uz davanje iste količine ugljenbisulfida.

Prema tome, glavna je odlika ovog pronalaska, da ne samo da se odnos pospešivača prema molibdenu nalazi u opsegu jednog ili drugog od ovde naznačenih najpovoljnijih odnosa, već se i postupak naznačenog tipa, za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika i njihovih derivata sa visokom tačkom ključanja, izvodi sa optimalnom proporcijom sumporvodonika, sumpora ili materija, koje oslobodavaju sumporvodonik pod okolnostima reakcije, kako je to radi ilustracije, bilo prikazano na dijagramu, koji je priložen uz ovaj opis.

Sada ćemo opisati sledeće primerke izvođenja ovog pronalaska.

Prvi primer:

200 grama katrana, dobijenog na niskoj temperaturi, koji je prethodno frakcioniran do 200° C, i koji je bitno oslobođen sumpornih jedinjenja, iz kojih bi se sumporvodonik mogao osloboditi pod uslovima reakcije, zagrevano je za vreme od jednog časa u autoklavu od 3 litra, sa vodonikom i na početnom pritisku od 110 atmosfera u prisustvu 10 grama sumpora i 10 grama katalizatorovog pospešivača i katalizatora u mešavini od silicijum oksida i molibdenske kiseline, čiji je atomski odnos u toj mešavini bio Mo:Si kao 100:5,5. Dobijeni hidrogenacioni proizvod sadržavao je 19 cm³ vode i 130 cm³ nekog ulja od kojeg je 53% destilisalo ispod 180° C.

Drugi primer:

Isti takav katran bio je tretiran pod istim uslovima, ali je katalitična mešavina bila molibdenska kiselina sa silicijum oksidom, a atomski odnos između Mo i Si u ovoj mešavini iznosio je približno 100:3. Dobijeni proizvod sastojao se od 22 cm³ vode i 140 cm³ nekog ulja od kojeg je 53% ključalo ispod 180° C.

U prvom primeru razmera pospešivača prema katalizatoru bila je uzeta prema drugom maksimumu na krivulji katalitičnog dejstva za silicijumske pospešivače. U drugom primeru, proporcija pospešivača uzeta je prema prvom maksimumu na pomenutoj krivulji.

Treći primer:

Isti takav katran bio je prepariran pod

uslovima iz primera prvog i drugog, samo što je sada atomski odnos Mo:Si u mešavini iznosio 100:4,4. Ova proporcija nalazi se na krivulji katalizatorskog dejstva za silicijum između prvog i drugog njenog maksimuma. Proizvod dobijen hidrogenacijom sadržavao je 147 cm^3 nekog ulja od kojeg je svega 44% ključalo ispod 180°C . Kao što se može iz ovog primera videti, vrlo su nezadovoljavajući rezultati, kada se upotrebi proporcija pospešivača prema katalizatoru, koja ne odgovara jednom ili drugom od maksimalnih opsega, zahvaćenih na katalizatorskoj krivulji.

Četvrti primer:

Isti takav katran, dobijen na niskoj temperaturi, tretiran je pod sličnim okolnostima kao i prethodni primer, samo što je sada katalizatorska mešavina sadržavala molibden kao katalizator, i bor kao pospešivač. Odnos atoma Mo:B bio je 100:8,7. Proizvod, dobijen hidrogenacijom sadržavao je 160 cm^3 nekog ulja, od kojeg je 54% ključalo ispod 180°C .

Patentni zahtevi:

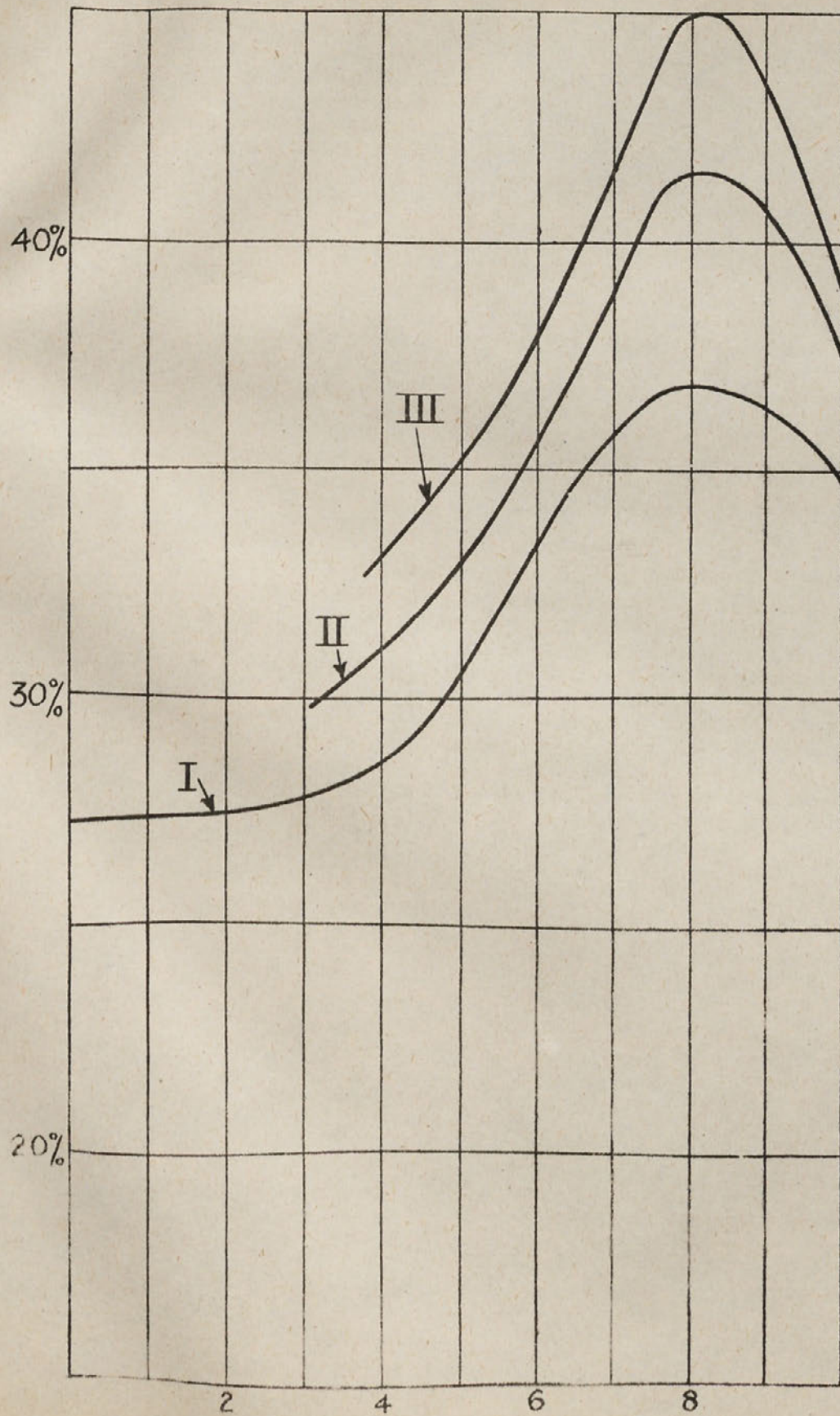
1. Postupak po osnovnom patentu br: 9307, naznačen time, što se ugljovodonici i njihovi derivati visoke tačke ključanja izlažu pod pritiskom i na visokoj temperaturi, dejstvu vodonika ili nekog drugog gasa, koji pod okolnostima reakcije otpušta vodonik, pri čemu se upotrebljava još i sumporvodonik, sumpor ili ma koja materija, koja otpušta sumporvodonik pod okolnostima naznačene reakcije i to kao dodatak uz katalizator, sastavljen od molibdena i njegovog pospešivača, pomešanih u proporciji ili proporcijama, koje spadaju u

maksimalne opsege na krivulji katalizatorskog dejstva, dobijene kada se za apscise uzimaju vrednosti broja atoma pospešivačkog elementa u odnosu na 100 atoma molibdena, a ordinate onda predstavljaju katalizatorno dejstvo izraženo u procentima hidrogenacionog proizvoda, koji ključa ispod neke određene temperature, recimo ispod 180°C .

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je proporcija sumporvodonika, sumpora ili materije, koja otpušta sumporvodonik pod uslovima reakcije, odabrana tačno prema proporcijama, koje odgovaraju opsegu ili opsezima maksimuma na krivulji katalizatorskog dejstva dobijene tako, da se za apscise uzimaju vrednosti broja gramova sumpornog jedinjenja (izraženog na primer kao CS_2) dodatih za svakih 100 grama ugljovodonika, pri čemu ordinate predstavljaju katalizatorsko dejstvo izraženo u procentu hidrogenacijom dobijenog proizvoda koji ključa ispod neke određene temperature, recimo ispod 180°C .

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, za razlaganje hidrogenacijom ugljovodonika i njihovih derivata sa visokom tačkom ključanja, naznačen time, što se supstanca, koja otpušta sumporvodonik sastoji od ugljenbisulfida.

4. Postupak prema zahtevu 1, 2 ili 3, naznačen time, što se uz sumporvodonik upotrebljava i pospešivač za molibdenski katalizator, a taj se pospešivač sastoji od t. zv. lakih metala, zemno-alkalnih metala, metaloida ili čvrstih nemetalnih elemenata, kao što su silicijum, bor, litijum, fosfor, kalcijum i drugi metali iz tih grupa.



ISPRAVKA PAT. SPISA BR. 10428.

U prvom stavu pat. spisa red 5 treba mesto »arsinske kiseline« da stoji »aril arsinske kiseline«, a iz reda 6 treba reč »aril« izostaviti.

U prvom primeru red 8 u mesto »natrijum karbonatu« treba da stoji »natrijum bikarbonatu«.

U šestom primeru red 15 u mesto »metil-alkoholu« treba da stoji »metil-alkoholu« i isti red umesto »vodom« treba »sodom«.

U patentnom zahtevu red 11, treba iza reči »arsinska kiselina« staviti zapetu.

Uprava za z. i. s. Beograd (Jugoslavija).

