

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 MAJA 1939.

## PATENTNI SPIS BR. 14859

N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij (International Hydrogenation Patents Company) Haag, Holandija.

Toplotna obrada ugjenastih materijala i katalizatori podesni za istu.

Prijava od 29 novembra 1937.

Važi od 1 decembra 1938.



Poznati su postupci za proizvodnje ili poboljšanje tečnih ili topljivih ugljovodonika kao što su benzini, solventi, ulje za dizel motore, ulje za pogon, ulje za podmazivanje ili parafina ili ugljovodoničnih gasova putem izlaganja ugljenastih materijala koji sadrže u svom molekulu više nego jedan atom ugljenika takvoj toplotnoj obradi, koja u molekulu početnog materijala ili delu početnog materijala izaziva raskid veza ugljenika sa ugljenikom ili veza, koje vezuju ugljenik sa drugim elementima ili izaziva uklanjanje asfalta ili smola ili supstancija, koje njih stvaraju i u mnogim od ovih postupaka bilo je predlagano da se radi u dodiru sa katalizatorom koji bi se sastojali iz smeše dvaju ili više sastojaka.

Sada smo pronašli da se u ovim postupcima postizavaju naročito povoljne okolnosti ako se radi sa katalizatorima, koji se sastoje iz smeše ili jedinjenja jedinjenja ili i smeše i jedinjenja sastojaka (a) i sastojaka (b). Pri ovome se sastojak (a) sastoji iz jednog ili više metala slabo hidrogenizujuće prirode sa rednim brojem između 25 i 30 u obliku prethodno obrazovanog sumpornog jedinjenja, naročito u obliku prethodno spravljenih sulfida jedinjenja fosfora, naročito fosfata (pri čemu se fosfat cinka, ako se upotrebljava, uzima uvek da bude neutralan fosfat) ili se taj sastojak može sastojati i iz jedinjenja metala i iz jedinjenja fosfora. Sastojak (b) sastoji se iz jednog ili više metala jako hidrogenizujuće prirode, sa rednim brojem najmanje 42 iz grupa od 4 do 7 periodičnog sistema ili vanadium, hrom, niki

ili kobalt ili njihova jedinjenja. Srazmera ovih sastojaka u katalizatoru je takva da sastojka (a) po težini ima više nego li sastojka (b).

Odnos težine sastojka (a) prema težini sastojka (b) prema ovom pronalasku obično iznosi najmanje 51:49 a prvenstveno treba da bude između 55:45 i 99,5:0,5.

Srazmera sastojka (b) u katalizatorima prema ovom pronalasku u većini slučajeva nije ispod odnosa 3 delova na 97 delova po težini sastojka (a). Najbolje je da u katalizatoru bude između 3 i 40 težinskih delova sastojka (b) na 97 do 60 delova po težini sastojka (a). Vrlo često se u 100 delova smeše sastojaka (a) i (b) nalazi između 15 i 30, recimo 20 delova sastojka (b). Specifične srazmere sastojaka (a) i (b) odabiraju se u svakom slučaju prema materijalima koje treba obraditi, prema rezultatima, koje hoćemo postići i prema radnim okolnostima pod kojima se oni imaju upotrebiti. Najbolje srazmere i uslovi mogu ako bi to bilo potrebno da se odrede prethodnim ogledima.

Metali slabo hidrogenizujuće prirode čiji se redni brojevi nalaze između 25 i 30 jesu mangan (25), gvožđe (26), bakar (29) i cink (30). Prethodno pripremljeni sulfidi gvožđa, mangana ili cinka predstavljaju najradije prihvaćene sastavne delove sastojka (a). U onim slučajevima kada u sastojku (a) ima više raznih sulfida metala veći se uspeh postizava ako se upotrebljavaju niži sulfidi, naprimer sulfid gvožđa, sulfid bakra ili sulfid mangana. Mogu, međutim, da budu upotrebljeni i viši sulfidi ili polisulfidi istih metala, naprimer feri-

sulfid, fero-feri sulfid, kupri-sulfid, mangani-sulfid i t. sl. Kao primeri drugih sumpornih jedinjenja pomenutih metala sastojka (a) sa kojima se mogu dobiti dobri rezultati, mogu da se navedu fero-sulfat, sulfat bakra, sulfat cinka, sulfat mangana ili sulfiti, tiosulfiti, merkaptidi ovih metala ili t. sl. U vezi s time naročito se mogu upotrebiti tiosoli ovih metala. Ove tiosoli mogu da budu soli tio-kiselina metala iz sastojaka (b) ili drugih metala. Najveći deo ovih sumpornih jedinjenja pod okolnostima reakcije pretvaraju se u sulfide. Kao fosfati obično se upotrebljavaju ortofosfati ali takode i drugi fosfati, naprimer metafosfati ili pirofosfati takode mogu doći u pitanje kada bi to bilo povoljno. Druga jedinjenja fosfora, koja mogu da budu upotrebljena jesu fosfiti ili fosfidi pomenutih metala.

Metali jako hidrogenizujuće prirode sa rednim brojem najmanje 42 iz 4 do 7 grupe periodičnog sistema (sastojak (b), jesu molibden (42), kalaj (50), tungsten (74), renium (75) i uranium (92) i ovi metali ili njihova jedinjenja predstavljaju najradije upotrebljene sastavne delove sastojka (b).

Metali sastojka (b) upotrebljavaju se prvenstveno u obliku njihovih jedinjenja, naročito u obliku oksida, hidroksida, sulfida, sulfata, tio-kiselina ili njihovih soli, merkaptida ili drugih sumpornih jedinjenja ali se dobri rezultati postizavaju takode i sa solima halogenih kiselina, selenidima, teluridima, fosfatima, karbonatima ili solima organskih kiselina i ovih pomenutih metala.

U mnogim slučajevima oba sastojka (a) i (b) upotrebljavaju se u obliku prethodno spravljenih sulfida. Ovi unapred spravljeni sulfidi mogu se spraviti radi upotrebe prema ovom pronalasku na razne načine. Naprimer metali ili metalni oksidi ili hidroksidi drugih podesnih metalnih jedinjenja mogu da budu izloženi obradi koja će ih pretvoriti u soli sumpornih kiselina pod okolnostima koje dopuštaju potpuno pretvaranje, sa takvim sulfidujućim agensima kao što su naprimer sumporvodonik, sumpor, ugljen disulfid, merkaptani i t. sl. Drugi način sastoji se u obaranju polisulfida iz vodenog rastvora, posle čega se pomenuti polisulfidi, ako treba izlažu toplotnoj obradi radi pretvaranja u niže sulfide. Isto su tako veoma pogodni i sulfidi spravljeni toplotnim razlaganjem odgovarajućih tiosoli. Može da bude veoma korisno da se sulfidi izlože obradi pomoću sulfidizujućih agenasa da bi se na taj način iz njih uklonili i poslednji tra-

govni kiseonika.

Poželjno je da razni sastavni delovi katalizatora budu veoma prisno izmešani jedni sa drugima.

Mešanje sastavnih delova katalizatora može da se izvodi na razne načine, naprimer mehanički. Tako naprimer sastojci (a) i (b) mogu da budu spravljeni odvojeno a zatim pomešani.

Često može da bude poželjno da se prisna mešavina ili jedinjenje sastojaka (a) i (b) dobije neposredno prilikom hemijskog spravljanja katalizatora, naprimer istovremenim hemijskim pretvaranjem smeše ili jedinjenja sastojaka (a) i (b) ili njihovih početnih materijala. Isto tako pomenutim istovremenim pretvaranjem mogu se spravljati razni drugi sastavni delovi sastojka (a) ili (b) ili i sastojka (a) i sastojka (b) ili drugi katalizatori koji se sastoje iz smeša jako i slabo hidrogenizujućih sastavnih delova. Tako se naprimer legure, koje sadrže metalne osnovne sastojaka (a) i (b) u podesnim srazmerama i koje se nalaze u sitno razdrobljenom stanju, naprimer prašku, opiljaka ili iverja, mogu sulfidizovati pod energetičnim okolnostima u cilju proizvodjenja mešovitih sulfida. Na ovaj način praškovi, opiljci ili iverje molibdenovih ili tungstenovih čelika mogu biti pretvoreni u korisne mešovite sulfidne katalizatore radi primene u skladu sa ovim pronalaskom.

Šta više soli metalne baze sastojka (a) sa tio-kiselinom metala sastojka (b) mogu da se razlažu da bi se dobile smeše sulfida, ali se u ovakvim slučajevima, kao po pravilu, da bi se dobili katalizatori koji se mogu upotrebiti prema ovom pronalasku, pre za vreme ili posle razlaganja tio-soli treba da se dodaju još izvesne količine sastavnog dela ili početnog materijala sastojka (a).

Isto tako korisno je pri izradi pomenutih katalizatora putem istovremenog hemijskog pretvaranja početnih materijala za dobijanje njihovih sastavnih delova, da se kao polazni materijal upotrebi smeša rastvora odgovarajućih metalnih soli i da se smeše samih katalizatora koji odgovaraju ovom pronalasku ili samo njihovih početnih materijala dobiju zajedničkim obaranjem. Tako naprimer rastvori sulfata, halida nitrata ili acetata gvožđa, mangana, cinka ili bakra, kao početni materijala za slabo hidrogenizujućim sastojak (a), mogu da se mešaju u odgovarajućim srazmerama sa rastvorima početnih materijala jako hidrogenizujućeg sastojka (b), naprimer sa rastvorima soli nikla ili kobalta ili tiosoli ili halogenih soli metala sastojka (b) ili rastvorima amonijačnih ili alkalno me-

talnih soli kiselina proizvedenih od metala iz sastojka (b), kao što su naprimer hromna kiselina ili molibdenova kiselina a željene smeše mogu da se obore iz ovih mešavina. Najzad smeše početnih materijala sastojaka (a) i (b) mogu da budu rastvorene u srazmerama propisanim u saglasnosti sa ovim pronalaskom u podesnom sredstvu za rastvaranje a zatim da se iz ovog rastvora pomoću podesnog sredstva za obaranje može da bude oborena prisna smeša sastojaka (a) i (b) ili njihovih početnih materijala. Kao podesna obarajuća sredstva mogu da posluže naprimer amonijak, amonijum karbonat, amonijum sulfat, sumporvodonik, oksalna kiselina ili soli oksalne kiseline. Ako treba ovako dobiveni mešani talog može se zatim pretvoriti u katalizator koji odgovara ovom pronalasku, što se postizava podesnom obradom naprimer sulfidizacijom. Pre, za vreme ili posle ovog pretvaranja mogu se dodavati drugi metali ili metalna jedinjenja u podesnim srazmerama.

Dobar se katalizator dobija, naprimer, mešanjem rastvora fero-sulfata sa podesnom količinom amonijum tio-molibdata, rastvorenom u tolikoj količini rastvora amonijum sulfida koja će biti dovoljna da obori gvožđe, pri čemu se na ovaj način dobija talog smeše sulfida gvožđa i tio-molibdata gvožđa. Ako se želi ovaj oboreni talog može se još i dalje sulfidizirati.

Slično tome može se rastvoru ferihlorida dodati rastvor amonijum tungstata sa tolikim suviškom amonijaka koji će biti dovoljan za obaranje gvožđa. Na ovaj se način dobija smeša hidroksida gvožđa i tungstata gvožđa koja se zatim obradom rastvorom amonijum sulfida ili sumporvodonika na povišenim temperaturama pretvara u smešu sulfida.

Slično tome dodavanjem amonijum sulfida rastvorima, koji s jedne strane sadrže soli gvožđa, cinka, mangana ili bakra a s druge strane soli nikla ili kobalta u odgovarajućim srazmerama mogu se dobiti katalizatori, koji odgovaraju ovom pronalasku.

Drugi način proizvodjenja mešoviti katalizatora prema ovom pronalasku sastoji se u tome, što se sa metalnim sulfidom, koji pripada grupi, koju sačinjava sastojak (a) prisno izmeša propisana srazmera mešavine jako hidrogenišućih metalnih sulfida, koji pripadaju, grupi, iz koje se uzima sastojak (b) a koji su bili dobiveni zajedničkim sulfidisanjem odgovarajućih metala ili metalnih jedinjenja. Ovakvo spravljeni katalizator često ima jače delovanje nego materijal dobiven jednostavnim mešanjem istih sastavnih delova

katalizatora u istim srazmerama.

Dalji način proizvodjenja neobično delotvornih katalizatora prema ovom pronalasku sastoji se u natapanju metalnog sulfida koji spada u grupu iz koje se uzima slabo hidrogenišući sastojak (a) rastvorom podesne srazmere jako hidrogenišućeg sastojka (b) ili njegovog početnog materijala.

Ovakvi katalizatori mogu se naprimer spravljeti natapanjem sulfida gvožđa, cinka, mangana ili bakra ili njihovih smeša rastvorima podesnih srazmera sastojka (b) ili njegovih početnih materijala, naprimer tio solima ili halogenim solima metala iz 6 grupe periodičnog sistema ili amonijskim ili alkalno metalnim solima kiselina ili tio kiselina ovih metala ili rastvorima jedinjenja nikla ili kobalta, naprimer halogenim solima, nitratima, acetatima ili sulfatima. Ovakvo natapanje može se izvoditi bilo potapanjem sulfida sastojka (a) u rastvor sastojka (b) ili njegovog početnog materijala ili prskanjem ovim rastvorom. Posle toga se katalizator suši, a ako treba, sulfidiše putem obrade gasovitim ili lako isparljivim sumpornim jedinjenjem ili sumpornom parom na visokoj temperaturi a najradije i pod povišenim pritiskom. Može da bude korisno i da se potrebna primesa sastojka (b) da sastojku (a) njegovim dovodenjem u dodir sa koloidalnim rastvorom sastojka (b) iz kojeg će se on upijati.

Najzad se sastojak (a) može dovesti u dodir sa pravim rastvorom sastojka (b) iz kojeg se zatim sastojak (b) obara na sastojak (a) ili u kojem je sastojak (b) doveden u koloidalno stanje i u ovom stanju biva upijan od sastojka (a).

Gore navedeni postupci za zajedničko spravljanje katalitičnih mešavina mogu se takode upotrebiti za izradu drugih katalizatora, koji sadrže slabo hidrogenišuće sastavne delove u smeši sa manjim količinama jako hidrogenišućih sastavnih delova.

Mešoviti katalizatori prema ovom pronalasku mogu se takode dobijati zajedničkom kristalizacijom.

Kao jedan primer hemijskog jedinjenja sastojka (a) sa sastojcima (b), koje se neposredno može upotrebiti kao katalizator prema ovom pronalasku, mogu da se navedu soli metala (a) sa tio kiselinama metala (b), naprimer tioletungstat gvožđa, tiomolibdat cinka, koji se mogu smatrati kao jedinjenja sulfida odgovarajućih metala. Kao što je već bilo naznačeno ove tiosoli, međutim, obično sadrže suviše malo sastojka (a) za ciljeve ovog pronalaska i prema tome potrebno je njima prisno

primešati odgovarajuće količine sastojaka (a).

Kao tipične primere dobrih katalitič-

99 delova fero sulfida  
90 delova fero sulfida  
80 delova fero sulfida  
75 delova fero sulfida  
55 delova fero sulfida  
85 delova fero sulfida  
75 delova fero sulfida  
55 delova fero sulfida  
85 delova fero sulfida

85 delova mangano sulfida  
85 delova mangano sulfida  
75 delova mangano sulfida  
70 delova mangano sulfida  
70 delova cink sulfida  
70 delova cink sulfida  
60 delova cink sulfida  
60 delova cink sulfida  
80 delova fero sulfida  
80 delova fero sulfida  
75 delova fero sulfida  
95 delova fero sulfida  
55—75 delova fero sulfida  
60 delova fosfata bakra + fosfat cinka  
(u molekularnim srazmerama)  
60 delova fosfata bakra + fosfat cinka  
(u molekularnim srazmerama)  
70 delova fosfata gvožđa  
60 delova fosfata gvožđa  
90 delova fero sulfida  
70 delova fero sulfida  
80 delova fero sulfida

Sulfidizana legura od 22,7 delova tungstena + 0,5 dela molibdena + 1,1 deo nikla + 1,4 dela vanadijuma + do 100 delova gvožđe. Sulfidizana legura od 6—7 delova hroma + 0,5 dela molibdena ostalo: — gvožđe.

Često se upotrebljavaju oni od pomenutih katalizatora, koji se uglavnom u celosti sastoje iz smeše sastojaka (a) i (b) u označenim razmerama (koncentrisani katalizatori). U pojedinim slučajevima, međutim može da bude od koristi da se ovi katalizatori upotrebe tako da ih nosi kakav šupljikavi noseći materijal kao što su naprimer aktivni uglj, zemlja za beljenje, kao što su naprimer zemlje poznate pod imenom »Terrana«, Fuller-ova zemlja za valjanje sukna, Florida ili diatomit, ili da sa ovim nosećim materijalom budu pomešani. Veoma je korisno da se noseći materijal odgovarajućom prethodnom obradom aktivira. U postupcima prema ovom pronalasku naročito se pretpostavljaju prethodno obrađeni aktivni ugljevi a naročito oni koji su aktivirani obradom

pomoću pare, naprimer sitan koks mrkog nih smeša za primenu prema ovom pronalasku možemo navesti:

+ 1 deo tungsten disulfida  
+ 10 delova tungsten disulfida  
+ 20 delova tungsten disulfida  
+ 25 delova tungsten disulfida  
+ 45 delova tungsten disulfida  
+ 15 delova molibden disulfida  
+ 25 delova molibden disulfida  
+ 45 delova molibden disulfida  
+ 15 delova smeše niklo sulfida i tungsten disulfida  
+ 15 delova molibden disulfida  
+ 15 delova tungsten disulfida  
+ 25 delova tungsten disulfida  
+ 30 delova molibden disulfida  
+ 30 delova tungsten disulfida  
+ 30 delova molibden disulfida  
+ 40 delova tungsten disulfida  
+ 40 delova molibden disulfida  
+ 20 delova kobalto sulfida  
+ 20 delova niklo sulfida  
+ 25 delova renium sulfida  
+ 5 delova renium sulfida  
+ 45—25 delova vanadium sulfida  
+ 40 delova molibden disulfida  
  
+ 40 delova tungsten disulfida  
+ 30 delova amonijum molibdata  
+ 40 delova amonijum molibdata  
+ 10 delova molibdenove kiseline  
+ 30 delova tungstenove kiseline  
+ 20 delova amonijum fosfomolibdata

uglja obraden sumpornom kiselinom i parom. Silikatni noseći materijali kao što su naprimer zemlje za beljenje sa uspehom se aktiviraju obradom fluorovodonikom ili fluorom.

Ponekad je veoma korisno da se noseći materijal pre ili posle toga kad se na njega stavi katalitična supstanca obradi drugim kiselinama, naprimer hlorovodonikom, azotnom kiselinom, fosfornom kiselinom, bornom kiselinom i t. sl. ili pak gasovima kao što su vodonik, lak o isparljiva sumporna jedinjenja slobodna od kiseonika, halogeni, oksidi ugljenika, fosfor vodonik i t. sl. najbolje na višim temperaturama i ako se to želi i pod povećanim pritiskom.

Katalizator se može staviti na noseći materijal obaranjem, absorbovanjem iz koloidalnog rastvora ili iz koloidalnog rastvora pipremljenog na licu mesta ili natapanjem rastvorom i docnijim sušenjem ili kojim drugim sredstvima. Sastavni delovi sastojaka (a) i (b) ili njihovi početni materijali mogu se

stavljati na noseći materijal istovremeno ili jedan posle drugog. Ako treba posle toga može da sleduje hemisko pretvaranje kao što je naprimer sulfidacija.

Kao primeri razblaženih katalizatora, t.j. katalizatora, koji se upotrebljavaju sa nosećim materijalima, mogu biti navedeni:

80 delova aktivnog ugljena + 12 delova fero sulfida + 8 delova tungsten disulfida.

80 delova zemlje za beljenje + 16 delova fero sulfida + 4 dela hromne kiseline.

Pored naznačenih srazmera sastojaka (a) i (b) katalizator može da sadrži takođe i druge sastavne delove. Tako se katalizatori mogu upotrebiti u smeši sa drugim katalizatorima, naprimer metalima ili metalnim jedinjenjima.

Ako u katalizatoru pored naznačenih sastojaka (a) i (b) ima i nosećih materijala ili drugih sastojaka ili i jednih i drugih, poželjno je da zbir sastojaka (a) i (b) ne bude manji od 10% celokupne težine katalizatora. Tako se naprimer noseće supstance sadrže u katalizatoru, ako su uopšte upotrebljene, u srazmerama od 20 do 90% po težini a naročito od 40 do 85%, recimo od 50 do 80%. U katalizatorima koji se upotrebljavaju prema ovom pronalasku i pored sastojaka (a) i (b) sadrže i druge sastavne delove ili noseće supstance, količina sastojka (b) ne treba da bude manja od 0,5 procenata od težine celokupnog katalizatora.

Metaloidi kao što su sumpor ili halogeni, naprimer jod, brom ili hlor, ili njihova jedinjenja, naprimer hloridi ili jedinjenja amonijuma ili ugljenika sa ovim metaloidima mogu se po želji upotrebljavati i to, kako će već kada biti slučaj, u podesnim srazmerama odabranim prema rezultatima, koje se hoće postići bilo u vezi sa ili u smeši sa pomenutim mešavinama sastojaka (a) i (b).

Prema potrebama onog postupka u kojem će se katalizator upotrebiti on može da se nalazi nepomično u prostoru u kojem se vrši reakcija ili pak može da bude fino razasut po materijalu, koji treba obraditi bilo pre, bilo za vreme, bilo posle zagrevanja ili u samom toku reakcije. Količine u kojima će se upotrebljavati katalizator razasut po materijalu, menjaju se u zavisnosti od potreba i mogu da dostižu i do 30 procenata po težini, naprimer da budu između 1 i 10 procenata po težini.

Nepokretni katalizatori mogu da se upotrebe u obliku komada nepravilnog oblika ili pak, ako bi to bilo zgodnije, mogu da budu u vidu tela naročitog oblika. Tako se katalizatori mogu upotrebljavati u obliku malih kocki, valjaka, lop-

tica, prstenova, zvezdica, prizme, sita, lop-ti, tela strujnog oblika i t. sl. Potreban oblik može se postići naprimer presovanjem. Ovi katalizatori mogu da budu naslagani pravilno ili pak da stoje u sudu u kojem se vrši reakcija potpuno nepravilno, oslanjajući se na sita ili slična sredstva, koja mogu da posluže kao oslonac. Grubo ili sitno izmeljeni materijal može takođe da leži na žičanoj mreži, rešetci ili t. sl.

Mešoviti katalizatori, koji odgovaraju ovom pronalasku mogu se takođe upotrebljavati u obliku pravih ili koloidalnih rastvora u pomenutim hemiskim postupcima i, ako bi se to želelo, njima se mogu natopiti čvrsti ugljenasti početni materijali.

Jedna od najkorisnijih odlika katalizatora koji se upotrebljavaju prema ovom pronalasku, koja naročito pada u oči, jeste neobično velika mera u kojoj su oni otporni prema gubljenju radne sposobnosti pri termiskoj obradi vodonikom ili pri krakovanju ugljenastih materijala, koji sadrže ili koji obrazuju asfaltne ili smolaste supstance.

Druga prednost katalizatora, koji odgovaraju ovom pronalasku sastoji se u tome što u koliko se oni upotrebljavaju u termiskim postupcima u svrhu proizvodnje benzina, ovi benzini imaju velike oktanske brojeve. Zaista u mnogim postupcima katalizatori pokazuju naročitu aktivnost upravljenu na stvaranje aromatskih ugljovodonika ili na zadržavanje aromatskog karaktera početnih materijala.

Nezavisno od toga mešoviti katalizatori prema ovom pronalasku obično su jevtiniji od katalizatora, koji se sastoje iz samog sastojka (b). Šta više u mnogim zemljama sastojak (a) kojeg katalizatori prema ovom pronalasku sadrže u pretežnoj količini mnogo se lakše dobija nego li sastojak (b) i stoga je veoma iznenađujuća i dobro došla činjenica da se uz ovu uštedu mogu postići uglavnom isti ili čak i bolji rezultati nego li pri radu sa katalizatorima, koji se sastoje samo iz sastojka (b).

Katalizatori, koji odgovaraju ovom pronalasku bolji su bar u jednom od gore navedenih pogleda a obično su bolji takođe i u drugim pogledima od katalizatora, koji bi se sastojali samo iz sastojka (a) ili iz sastojka (b) ili pak iz smeša ovih sastojaka ali u drugim srazmerama nego one, koje su ovde naznačene.

Sad će podrobnije biti opisani primeri obrada koje spadaju u obim ovog pronalaska.

Ovde opisane toplotne obrade obično se izvode pri temperaturama u granicama

od 180° do 700° C., recimo između 250° do 650° C., naročito od 300° do 600° C., a većina ovih toplotnih obrada izvodi se na temperaturama između 400° i 500° C.

Za svaku toplotnu obradu upotrebljava se onaj pritisak, koji je za nju najpodesniji. Tako se, naprimer, prema potrebi može upotrebiti atmosferski pritisak ili povećani pritisci, naprimer od 20, 50, 300, 500, 800, 1000 atmosfera i više. Tamo gde bi to moglo da pruži naročite koristi upotrebljavaju se izuzetno i pritisci manji od atmosferskog.

Prema ovom pronalasku naročite se koristi dobijaju od onih toplotnih obrada koje se izvode uz dodavanje vodonika ili gasova, koji sadrže dovoljne količine slobodnog vodonika.

Ove toplotne obrade sa vodonikom ili gasovima koji sadrže vodonik obično se izvode na temperaturama između 250° i 650° C., a kao po pravilu između 380° i 550° C. Pritisci koji se pri tome upotrebljavaju obično su iznad 20 atmosfera a kao po pravilu najbolje je da budu iznad 50 atmosfera. Medutim u pojedinim reakcijama mogu da se upotrebe atmosferski pritisci ili pritisci tek nešto viši od atmosferskog, naprimer pritisci od 10 atmosfera. Obično, pak, dolaze u pitanje pritisci od oko 100, 200, 300, 500, 700 a u nekim slučajevima čak i 1000 atmosfera.

Količina vodonika koja se održava u prostoru reakcije i u vrelim delovima koji sa njim stoje u vezi, ako se vodonik uopšte upotrebljava, menja se u veoma širokim granicama u zavisnosti od prirode posebnih početnih materijala koji se obrađuju ili od rezultata, koji se imaju u vidu. Obično se može upotrebiti 500, 600, 1000, 2000 kubnih metara vodonika i više na svaku tonu ugljenastog materijala, koji se obrađuje, izmereno pod normalnim uslovima temperature i pritiska. Najmanja količina vodonika, koja se upotrebljava po toni ugljenastog materijala bila bi oko 100 m<sup>3</sup>. vodonika a količine sve do 3000, 4000, 6000 ili 8000 i više kubnih metara mogu biti upotrebljene u mnogim slučajevima a opšti uslovi koji će biti najpovoljniji za upotrebu u svakom pojedinom slučaju poznati su onima koji su upućeni u ovu struku.

Može da bude veoma korisno da se radi na taj način, što će se sveži ugljenasti materijal neprekidno uvoditi u reakcioni sud iz kojeg će se takođe neprekidno odvoditi gotovi proizvodi. Ako se želi može se upotrebiti nekoliko reakcionih sudova u kojima bi se održavali razni uslovi temperature ili pritiska ili i jednog i

drugog, ako bi to bilo potrebno, i u kojima bi se mogle upotrebiti i razne vrste katalizatora. Dovoljno pretvoreni proizvodi reakcije mogu se izuzimati iza kojeg bilo od reakcionih sudova. Materijali, koji nisu dovoljno učestvovali u reakciji, mogu nanovo da se vrate u kruženje materijala kroz reakciju ili se mogu obraditi u narednom reakcionom sudu. Tako naprimer supstance, koje imaju višu tačku ključanja od benzina mogu da se vrate u kruženje u destruktivnom hidrogenisanju srednjeg ulja,

Hidrogenišući gasovi, koji će se upotrebiti u reakciji mogu da se sastoje iz samog vodonika ili iz smeša koje sadrže vodonika, naprimer smeše vodonika sa azotom, vodenog gasa, ili vodonika pomešanog sa ugljen dioksidom, sumporisanog vodonika, vodene pare ili metana ili drugih ugljovodonika u podesnim ili odgovarajućim količinama. Gasovi se sa većim uspehom mogu upotrebiti u neprestanom kruženju a njihov sastav može se podešavati prema potrebi.

Potrošnja obično se kreće između 0,2 i 1,5 kilograma po litru prostora reakcije za jedan sat, ali se u pojedinim slučajevima mogu usvojiti i druge potrošnje.

Prema ovom pronalasku postizavaju se znatne koristi pri destruktivnom hidrogenisanju ugljenastih materijala, kao što su razne vrste uglja, računajući tu i bituminozni ugalj i lignit, drugi čvrsti ugljenasti materijali kao što su treset, škrljci i drvo a naročito pri destruktivnom hidrogenisanju tečnih ili topljivih ugljenastih materijala kao što su mineralna ulja, katriani i proizvodi destilacije, pretvaranja ili izvlačenja (ekstrakcije) ovakvih čvrstih, tečnih ili topljivih ugljenastih materijala. Pomenuto destruktivno hidrogenisanje može da se iskorišćuje u svrhu spravljanja svih vrsta ugljovodonika, kao što su goriva za motore, a naročito anti-detonirajuća goriva, solvent-nafte, srednja ulja, petroleum, dizelova ulja, gorivna ulja i ulja za podmazivanje a eventualno i sporedni proizvodi kao što su naprimer fenoli.

Drugi postupak u kojem se ovaj pronalazak može primeniti jeste krakovanje, naprimer krakovanje srednjih ulja, gasnih ulja ili teških ulja. Katalizatori mogu da budu fino rasprostrti po početnom materijalu ili se pak mogu nepomično nalaziti u prostoru, u kojem se vrši krakovanje. Gasovi se mogu uvoditi naprimer kao sredstva za zagrevanje ili kao zaštićujući agensi. Tako se naprimer mogu ponovo vraćati u kruženje gasovi dobiveni krakovanjem ili se pak mogu dodavati vreli prirodan gas ili prečišćeni gas ili para. Doda-

vanje manjih količina vodonika takode je veoma korisno. Pritisци, koji se pri tome upotrebljavaju mogu da budu uglavnom atmosferski ili nekih 20, 50, 70, 100 atmosfera ili više.

Ovaj pronalazak je naročito pogodan za proizvodnje korisnih ugljovodonika iz ugljenastih materijala, koji sadrže asfalt, kao što su naprimer proizvodi ekstrakcije pod pritiskom uglja ili treseta, zatim katrani, sirova ulja na asfaltnoj osnovi kao i ostatci bogati asfaltom a dobiveni krakovanjem ili hidrogenisanjem pod pritiskom, pri čemu se samo ovo proizvodnje postižava termiskom obradom, naročito pomoću vodonika, naprimer destruktivnim hidrogenisanjem ili krakovanjem. Do sada su prilikom toplotne obrade asfalta ili supstancija, koje sadrže više nego 5% asfalta, čak i kada se obrada vršila sa vodonikom, a naročito sa katalizatorima, koji se nepomično nalaze u reakcionom sudu, često nastajali poremećaji, naprimer talozi na katalizatoru ili začepijavanja reakcionog suda ili cevi, tako da je u ovakvim slučajevima neprekidan rad na toplotnoj obradi ovakvih početnih materijala predstavljao veoma tešku stvar. Primenom mešovitih katalizatora prema ovom pronalasku omogućen je tečan neprekidan rad. Kada se ovakav početni materijal obrađuje vodonikom ili gasovima, koji sadrže vodonik, sa uspehom se upotrebljavaju pritisci od više nego li 300 atmosfera, naprimer 400 do 800 atmosfera, a ako se želi i više sve do 1000 atmosfera i više. Pri ovakvim obradama prvenstveno se održavaju temperature iznad 430° C. naročito temperature između 450° i 550° C., naprimer između 475° i 500° C. dok su potrošnja u jedinici vremena održava prvenstveno na velikoj visini, da bi se na taj način sprečilo bitnije cepanje.

Ovakve se toplotne obrade početnih materijala, koji sadrže asfalt, sa uspehom se izvode postepeno. Pri ovakvom više-stepenom radu može da bude uputno da se sa ovakvim početnim materijalom radi pod takvim uslovima da se u prvom stepenu toplotne obrade dobija proizvod, koji sadrži oko 35 do 60% ugljovodoničnih ulja, koja ključaju ispod 325° C. što zavisi od sadržine asfalta u početnom materijalu; dalje se pretvaranje može zatim izvesti na taj način što se supstance, koje ključaju iznad 325° C. vraćaju ponovo u kruženje ili obrađuju u jednom ili više daljih stepena rada. Pri ovome se, ako treba, mogu upotrebljavati sve veće temperature i pritisci. Kao katalitične mešavine za toplotnu obradu početnih materijala bogatih asfaltom ili takvih, koji povećanje sadr-

žine asfalta naročito su pogodne takve, kod kojih slabije hidrogenišući sastojak (a) kao i jače hidrogenišući sastojak (b) predstavlja sulfid ili tio-so pomenutih metala ili kod kojih se sastojak (a) sastoji iz jednog ili više metalnih sulfida, dok sastojak (b) ima oblik jednog ili više metalnih oksida. Pri obradivanju početnih materijala, koji sadrže asfalt, aktivnost ovih katalizatora uopšte ne strada ili veoma malo trpi od visoko molekularnih asfaltnih ili smolastih supstancija a pored toga razvijanje gasova kod ovih katalizatora je veoma malo a prema tome i dobivena količina korisnih proizvoda u koje ulaze i goriva otporna prema detonaciji sa velikom sadržinom aromatičnih ugljovodonika sa niskom tačkom ključanja biće velika. Pri toplotnom obradivanju pomoću vodonika ili krakovanju početnih materijala veoma bogatih asfaltom srazmera jako hidrogenišućeg sastojka (b) ne treba da bude ispod 10 delova prema 90 delova po težini slabo hidrogenišućeg sastojka (a).

Pri proizvodnji supstancija sa niskom tačkom ključanja iz proizvoda ekstrakcije uglja putem destruktivnog hidrogenisanja sa katalizatorima prema ovom pronalasku jedan deo negasovitih proizvoda, koji izlaze iz reakcionog suda, može da se pomeša sa svežim punjenjem početnog materijala koji treba obraditi a od ostalog dela može se dobiti dobro ulje za gorivo uklanjanjem čvrstih sastojaka. Najbolje je da se ulju za gorivo dodaju sastojci proizvoda, koji se pojavljuju u gasovitom stanju a imaju višu tačku ključanja od benzina.

Ovaj pronalazak naročito je koristan za proizvodnje ne-detonirajućih ili anti-detonacionih goriva za motore ili ugljovodoničnih mešaja bogatih aromatičnim ugljovodonicima putem toplotne obrade ugljenastih materijala.

Tako se naročito dobri rezultati postizavaju sa pomenutim katalizatorima pri njihovoj primeni u aromatišućem destruktivnom hidrogenisanju ugljovodoničnih ulja, naprimer srednjih ulja ili detonirajućih benzina; sem toga pri proizvodnji nedetonirajućih goriva putem preobražavanja katalizatori prema ovom pronalasku nalaze korisno polje njihove primene.

Korisne osobine katalizatora, koji se upotrebljavaju prema ovom pronalasku jasno se ispoljavaju i prilikom njihove primene u postupcima dehidrogenisanja. Kao početni materijal za dehidrogenisanje dolaze na prvo mesto u pitanje benzin ili njihove frakcije, ali isto tako i frakcije mineralnih ulja sa višim tačkama ključanja, hatrani ili proizvodi ekstrakcije pod pritiskom ili destruktivnog hidrogenisanja

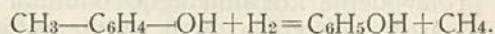
uglja, kao što su naprimer srednja ulja, ili teška ulja i t. sl. Isto tako ovi katalizatori, a naročito smeše sulfida u potrebnim srazmerama sa uspehom se upotrebljavaju u dehidrogenisanju hidroaromatičnih ugljovodonika, naprimer hidrotoluena, hidronaftalena ili viših hidrogenisanih cikličnih jedinjenja kakva se naprimer mogu dobiti hidrogenisanjem pod podesnim okolnostima uglja i katranâ, naročito bituminoznog uglja.

Pomenuto dehidrogenisanje može se izvoditi u tečnoj ili gasovitoj fazi na temperaturama od 200° do 700° C. ako se želi i u prisustvu pare ili gasova, kao što su azot ugljen dioksid ali naročito u prisustvu vodonika. Ono se može izvoditi pod atmosferskim ili još manjim pritiskom ali se prvenstveno izvodi pod povećanim pritiskom naprimer od 20, 50, 200 ili i više atmosfera. Katalizator se u ovoj reakciji ili sadrži nepomično u reakcionom prostoru ili se, pak, dodaje početnom materijalu u veoma usitnjenom stanju.

Druga naročito korisna primena ovog pronalaska sastoji se u proizvodnju aromatičnih ugljovodonika ili ugljovodoničnih smeša bogatih aromatičnim ugljovodoincima putem obrade ugljenastih materija na visokim temperaturama dealkilisanjem ili izomerisanjem prvenstveno uz dodavanje vodonika (hidroformisanje). Pri pomenutim izomerisanjima ugljovodonici sa pravim lancem mogu da budu pretvoreni u ugljovodonike sa razgranatim lancem. Dealkilisanje izvodi se na sličan način kao i napred pomenuto hidrogenisanje pri čemu se bočni lanci otepljuju od viših homologa benzola ili višejezgrenih jedinjenja. Pomenuti katalizatori mogu se takode upotrebljavati za otepljivanje krajnjih radikala ili radikala, koji stoje blizu kraja molekula ugljovodonika sa dugačkim otvorenim lancem, pri čemu se i u ovim slučajevima sa uspehom dodaje vodonik. Za ovakva dealkilisanja i izomerisanja sastavni delovi sastojka (b) sa uspehom mogu da budu metalni oksidi. Često se nekoliko ovakvih reakcija vrši jedna pored druge.

Utvrđeno je da je naročito povoljno da se kao početni materijal za proizvodnje aromatičnih ugljovodonika sa niskom tačkom ključanja ili ne detonirajućih benzina prema ovom pronalasku upotrebe sastojci siromašni vodonikom, koji se dobijaju odvajanjem od smeše sastojaka, bogatih vodonikom i sastojaka siromašnih vodonikom pomoću sredstava za rastvaranje sa odabiranjem, kao što su naprimer sumpor, dioksid, anilin, ugljovodonici pretvoreni u tečnost i mnogi drugi.

Ovaj pronalazak koristan je takode i za takve reakcije kao što je pretvaranje krezola pomoću hidrogenišućih gasova u fenol (u kojem slučaju glavna reakcija protiče prema sledećoj tipičnoj formuli reakcije:



Druga korisna primena ovog pronalaska sastoji se u redukovanju fenolâ u odgovarajuće aromatične ugljovodonike.

Radi redukovanja hidroksilnih grupa fenola početni materijal, naprimer sirovi krezol ili frakcije katrana koje sadrže fenol propuštaju se preko pomenutih katalizatora, naročito sulfida, prvenstveno u gasovitoj fazi, zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 20 atmosfera ili više, prvenstveno pod pritiskom od 100 do 200 atmosfera i više i na temperaturama od 350° do 500° C. ili ponekad i više, obično pak od 400° do 475° C. Na ovaj se način dobivaju neutralna ulja koja sadrže 70 do 90 procenata aromatičnih ugljovodonika kao što su benzol ili toluol. Na sličan način mogu se dobijati ugljovodonici iz organskih jedinjenja sumpora, azota ili haloida.

U jednom te istom postupku mogu se iskorišćavati posebne odlike koncentrisanog katalizatora upotrebljenog prema ovom pronalasku i mešovitoj katalizatora u naznačenim srazmerama na nosećem materijalu na taj način što će se cepanje početnih materija vršiti u prisustvu ovih katalitičnih smeša na nosećim materijama a pre ili posle ovog cepanja izvodiće se toplotna obrada, kako će već kada biti slučaj, bilo početnog materijala bilo već dobivenih proizvoda, u prisustvu pomenutih katalitičnih smeša bez nosećeg materijala. Na taj način prednosti rada sa nosećim materijama, što će reći postizavanje dalekosežnog cepanja kod supstanca sa niskom tačkom ključanja udružuju se sa prednostima rada bez nosećih materijala, koje se sastoje u praktičnom uklanjanju fenolâ.

Proizvodi dobiveni u stepenu cepanja ovakvog višestepenog postupka mogu se pre njihove dalje obrade osloboditi ugljovodonika sa tačkom ključanja u oblasti benzina. U slučaju kada obrada bez nosećih materijala sačinjava drugi stepen postupka korisno je da se iz proizvoda prvog stepena pre njihove dalje obrade uklone samo sastojci koji ključaju ispod 160° ili 180° C., kako kada bude trebalo, da bi se postiglo redukovanje svih fenola koji se sadrže u lakim uljima, koja ključaju iznad pomenute temperature.

Ulja koja se nisu pretvorila u benzin u drugom stepenu mogu se nanovo uvesti radi daljeg cepanja, što će reći bilo u prvi



bilo u drugi stepen. Obično je korisnije ponovo uvođenje u onaj stepen u kojem se radi sa upotrebom nosećih materijala pošto su ulja, koja ponovo treba vratiti u postupak već oslobođena fenola i prema tome se jače cepaju u ovom stepenu. U jednom reakcionom sudu mogu se rasporediti, ako se to želi dve vrste katalizatora da stoje nepomično jedna posle druge. Cepanje se u oba stepena izvodi prvenstveno u prisustvu vodonika i to sa više uspeha ako je pritisak povišen naprimer do 20, 50, 300 atmosfera ili više i na temperaturama između nekih 350° i 600° C., a naročito između 400° i 550° C. Pritisak temperatura i potrošnja u jedinici vremena mogu da budu isti u jednom i u drugom stepenu ili pak da budu različiti.

U mnogim je slučajevima najbolje da se početni materijali pre obrade prema ovom pronalasku, t. j. pre prvog stepena navedenog u prethodnom stavu izlože prethodnom hidrogenisanju u prisustvu katalizatora sa jakim hidrogenišućim delovanjem, naprimer samog tungsten disulfida, da bi se uklonili diolefini, asfalti ili t. l. Pri ovome se sa više uspeha može upotrebiti manji reakcioni sud nego li u glavnim reakcijama, koje se vrše posle toga. Pri ovom prethodnom hidrogenisanju obično se održavaju niže temperature nego li pri glavnim akcijama, naprimer između 200° i 350° C.

Na ovaj se način postizava velika dobivena količina benzina bogatog aromatičnim ugljovodonicima, kao što su benzol, toluol, etil, benzol, ksilol i viši homolozi. Ovi se mogu dobiti iz smeše, najzgodnije posle bogaćenja frakcionom destilacijom, uz pomoć sredstava za rastvaranje sa odabiranjem ili azeotropске destilacije. Radi ovih odvajanja kondenzovani ugljovodnici, koji su inače gasovi pod normalnim uslovima, kao što su naprimer etan ili propan, mogu da se mešaju sa sredstvima za rastvaranje sa odabiranjem ili se prvo mogu pomoću sredstava za rasmatranje sa odabiranjem izvući aromatični ugljovodnici pa se zatim rastvor može obraditi ugljovodonicima, koji su pod normalnim okolnostima gasovi, radi dalje rektifikacije.

Ovaj pronalazak takode je veoma koristan za prečišćavanje nečistih tečnosti ili topljivih ugljovodonika obradom sa vodonikom. Ovakvo prečišćavanje može takode da se sastoji ili samo da sadrži pretvaranje sastojaka koji obrazuju smole ili koji deznfikuju pomoću hidrogenisanja. Ovakvi se postupci često nazivaju „hidrofinisanjem“.

Ovakvo hidrofinisanje obično se izvodi na temperaturama između 300° i 500° C. i često pod velikim pritiskom vodonika pod takvim uslovima da ne nastupa primetno cepanje.

Kao početni materijal za hidrofinisanje mogu da se uzimaju sirova ulja za podmazivanje ili frakcije koje njih sadrže ili druge smeše, koje sadrže jedinjenja kiseonika, azota ili sumpora ili nezasićena jedinjenja koja teže da polimerizacijom stvore smole, kao što su naprimer sirovi benzin, naprimer krakovani benzin ili benzin dobiven karbonizacijom na malo temperaturi, zatim sirovi benzol, mineralna ulja, katrani i srednja ulja ili teška ulja koja se iz njih dobijaju, zatim sirovi parafinski vosak, sirovi mineralni vosak, iskorišćena ulja za podmazivanje, sirovi naftalin i drugi višejezgreni sirovi ili nečisti ugljovodnici. Obično početni materijali treba da ne sadrže asfalta ili da ga sadrže samo malo, po pravilu asfalta ne treba da bude više od 5 procenata.

Pri prečišćavajućem hidrogenisanju prema ovom pronalasku početni materijali propuštaju se zajedno sa vodonikom obično pod pritiskom većim od 50 atmosfera, naprimer 150 do 600 atmosfera ili više, naprimer 1000 atmosfera i pri temperaturi naprimer od 300° do 450° C. preko katalizatora prema ovom pronalasku, pri čemu se okolnosti a naročito potrošnja u jedinici vremena tako podesi da se sa praktične tačke gledišta ne dešava nikakvo ili tek neprimetno cepanje molekula. U nekim slučajevima, naprimer pri hidrofinisanju sirovog benzola mogu se upotrebiti manji pritisci, naprimer pritisci od nekih 40 atmosfera. Kriva tačke ključanja proizvoda može međutim da se snizi u poredenju sa početnim materijalom u pojedinim slučajevima, naprimer ako kao primese imamo fenole zbog toga, što se ovi redukuju u odgovarajuće aromatične ugljovodnike. Kada se prečišćavaju proizvodi više tačke ključanja kao što su naprimer ulja za podmazivanje i t. sl. obično se ne može izbeći neznatno cepanje. Međutim mora da se vodi računa da se okolnosti pod kojima se vrši reakcija izabere tako, da obrazovanje proizvoda sa nižom tačkom ključanja bude ispod 20%, naročito obrazovanje proizvoda koji ključaju ispod 325° C.

Pri prečišćavajućem hidrogenisanju katalizator se obično nalazi nepomično u sudu, u kojem se vrši reakcija. Ali se on, međutim, može dodavati u fino usitnjenom stanju i u znatnim koncentracijama, naprimer u količinama većim od 5 procenata težine početnog materijala.

Kada se upotrebljavaju početni mate-

rijali sa visokom tačkom ključanja ili visokom sadržinom asfalta ponekada se može preporučiti dodavanje sredstava za razblaživanje kao što su naprimer hidrogenisane višejezgrene jedinjenja, naprimer tetra ili dekahidronaftalin, srednja ulja i tome slično.

Hidrofinisanje pomoću katalizatora prema ovom pronalasku može se naročito korisno upotrebiti kao prethodna obrada pre krakovanja ili destruktivnog hidrogenisanja, naprimer sa katalizatorima prema ovom pronalasku ili sa drugim katalizatorima, naprimer tungsten disulfidom na Terana zemlji pošto se tada količina tečnih proizvoda dobivenih u samom pretvaranju povećava, količina gasovitih proizvoda smanjuje a zagađivanje katalizatora izbegava. Stoga benzini, koji su bili prethodno obrađeni hidrofinisanjem sa katalizatorima prema ovom pronalasku predstavljaju korisne početne materijale za tako zvanu preobražujuću obradu, što će reći za obradu pomoću koje se oktanski broj poboljšava zagrevanjem do visokih temperatura ili za aromatizujuće destruktivno hidrogenisanje. Hidrofinisana srednja ulja veoma su korisna za pretvaranje u benzine a hidrofinisana teška ulja mogu se korisno upotrebiti za proizvodnje ulja za podmazivanje ili za pretvaranje putem krakovanja ili destruktivnog hidrogenisanja u srednja ulja ili benzine ili i za jednu i za drugu svrhu.

Pokazalo se, da je pri preradi srednjih ulja hidrofinisanih prema ovom pronalasku, naprimer srednjih ulja dobivenih hidrogenisanjem uglja, veoma korisno da se prerada vrši na temperaturi oko 420° do 440° C. dok se ne dobije 35 do 45 procenata benzina a da se proizvodi reakcije, koji ključaju na višim temperaturama od benzina cepaju najbolje u prisustvu katalizatora prema ovom pronalasku sa nosećim materijalom da bi se dobio benzin.

Ovaj pronalazak je takođe veoma koristan za poboljšanje ili proizvodnje ugljovodonika sa višom tačkom ključanja, kao što su naprimer ulja za podmazivanje, pomoću hidroformisanja.

Ovaj pronalazak može takođe da bude upotrebljen pri toplotnoj obradi ugljovodonika bogatih vodonikom sa ugljovodoncima ili bituminoznim supstancama siromašnim vodonikom, naprimer pri pretvaranju detonirajućih goriva za motore u goriva postojana u pogledu deonacije, naprimer benzina dobivenih pretvaranjem oksida ugljenika sa vodonikom, ako se želi, pod približno atmosferskim pritiskom sa malim količinama katrana, ekstraktâ dobivenih pod pritiskom i t. sl.

Katalizatori, koji odgovaraju ovom pronalasku mogu da se upotrebljavaju pri ekstrakciji iz uglja pod pritiskom uz prisustvo ili bez prisustva vodonika, obično u manjim količinama.

Isto se tako ovi katalizatori mogu upotrebljavati pri toplotnom obradivanju ugljenastih materijala kao što su ugljovodonična ulja sa gasovitim ugljovodoncima kao što su butan, propan i t. sl.

Ovi se katalizatori mogu takođe upotrebljavati i pri proizvodnju korisnih ugljovodoničnih proizvoda iz tečnih polučvrstih ili ugljenastih materijala, koji se daju rastapati i destilisati, koji sadrže asfaltne supstance, pri čemu se ovi početni materijali, najradije oni, koji nisu prošli kroz toplotnu obradu iznad 800° C., naročito proizvodi destruktivnog destilisanja čvrstih ugljenastih materijala, obrađuju u tečnoj fazi hidrogenišućim gasovima u dodiru sa pomenutim katalizatorima u jakoj koncentraciji sa potrošnjom između 0, 2 i 1,5 kilograma, a prvenstveno od 0,3 do 0,8 kilograma za 1 čas po litru reakcionog prostora pod pritiskom najmanje 50 atmosfere i pri temperaturi između 270° i 420° C., prvenstveno ispod 400° C. a naročito, ako se radi sa zako hidrogenišućim katalizatorima, za vreme većeg dela obrade, ne iznad 380° C a prvenstveno između 300° i 380 C. Pri ovome se sve okolnosti dovode u takav sklad da se sadržina asfaltnih supstancâ, naročito asfaltnâ smanji u neprekidnom radu najmanje za 90 procenata i stvori se manje od 5 procenata a još bolje i manje od 2,5 procenata gasovitih ugljovodonika, računajući kao odnos ugljenika prema ugljeniku u početnom materijalu, i manje nego 20 procenata proizvoda koji ključaju ispod 350° C., posle čega se okolnosti pod kojima se vrši reakcija, mogu pogoršati.

Sledeći primeri ilustruće još više kako se ovaj pronalazak može izvoditi u praksi, ali se pri ovome ima na umu da se pronalazak ne ograničuje samo na ove primere. Svi delovi sračunati su prema težini, ako se drugačije ne navodi.

#### Primer 1.

Srednje ulje koje ključa od 200° do 325° C., dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja propušta se na temperaturi 495° C. zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera preko katalizatora, koji se sastoji iz prisne mešavine od 90 delova fero-sulfida i 10 delova tungsten disulfida. Potrošnja iznosi do 0,5 kilograma po litru reakcionog prostora za 1 čas.

Pri ovome se dobija proizvod koji pored 40 procenata benzina sadrži 60 procenata srednjeg ulja. Ovo se poslednje ponovo uvodi u reakcioni sud. Benzin ne sadrži fenolâ ni sumpora, oktanski broj mu je 89, tako da ovaj benzni predstavlja savršeno gorivo za motore, postojano u pogledu detonacije i može sem toga da se upotrebi radi poboljšanja drugih benzina. Destilacijom se iz benzina može dobiti toluol u količini 12 procenata.

#### Primer 2.

Srednje ulje dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem mrkog uglja iz centralne Nemačke, propušta se zajedno sa vodonikom na temperaturi 500° C. i pod pritiskom 220 atmosfera preko katalizatora, koji se sastoji iz prisne smeše 85 delova mangano-sulfida i 15 delova molibden disulfida. Potrošnja iznosi do 0,5 kilograma po litru prostora zauzetog katalizatorom za 1 čas.

Proizvod dobiven na taj način sadrži 50 procenata benzina sa oktanskim brojem 75, koji je pored ostalog veoma podesan za vazduhoplovne motore sa visokim stepenom sabijanja.

#### Primer 3.

Teški sirovi benzin prvo se propušta radi prečišćavanja preko komada presovanog tungsten disulfida na temperaturi 200° C. i pod pritiskom 200 atmosfera zajedno sa vodonikom a zatim na temperaturi od 490° C. preko katalizatora koji se sastoji iz prisne mešavine 90 delova fero-sulfida i 10 delova tungsten disulfida. Časovna potrošnja iznosi do 0,75 kilograma po litru prostora zauzetog katalizatorom.

Na ovaj se način dobija proizvod, koji sadrži 60 procenata sastojaka koji ključaju sve do 185° C., a inače sadrži 5 procenata benzola, 15 procenata toluola i 15 procenata ksilola. Ostatak se sastoji iz aromatičnih ugljovodonika sa višom tačkom ključanja koji su veoma podesni kao rastvarajuća sredstva za lakove ili kao antidetonirajuća sredstva za benzine.

#### Primer 4.

Preko katalizatora, koji se nepokretno nalazi u reakcionom sudu i koji se sastoji iz prisne mešavine 85 delova fero-sulfida i 15 delova molibdenove kiseline propušta se srednje ulje dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja pri čemu se pritisak održava na nekih 200 atmosfera a propuštanje se vrši zajedno sa vodonikom na temperaturi 500° C. Dobija se

proizvod, koji sadrži do 37 procenata benzina od kojeg se oko polovine sastoji iz aromatičnih ugljovodonika a oktanski broj mu je 86. Srednje ulje, koje se nije pretvorilo u benzin vraća se natrag u reakcioni sud.

#### Primer 5.

Srednje ulje, koje ključa između 200° i 325° C. dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja i prethodno hidrogenisano u sudu visokog pritiska na temperaturi 240° C. pod pritiskom 250 atmosfera u prisustvu tungsten disulfida a zatim izloženo cepajućem destruktivnom hidrogenisanju u reakcionom sudu, čija je unutrašnja zapremina četiri puta veća od prvog suda visokog pritiska, zagreva se u zmiјastoj cevi na temperaturi 502° C. i pod istim pritiskom, koji je bio upotrebljen kod prethodnog hidrogenisanja. U drugom postupku se upotrebljava katalizator, koji se sastoji iz 80 delova aktivnog uglja, koji je bio još više aktivisan obradom vodenom parom na temperaturi 800° C., koji nosi prisnu smešu 12 delova fero-sulfida i 8 delova tungsten disulfida. Časovna potrošnja iznosi do 0,5 kilograma srednjeg ulja po litru prostora zauzetog katalizatorom.

Dobija se proizvod, koji se sastoji iz 60 procenata benzina (završna tačka destilisanja 200° C.) i 40 procenata srednjeg ulja. Iz benzina se može izdvojiti 8,5 procenata benzola i 11,0 procenata toluola.

#### Primer 6.

85 delova fero-sulfida prisno se izmeša sa 15 delova tungsten disulfida i presuje se u loptice. Ako se preko ovog katalizatora propusti para sirovog krezola iz bituminoznog uglja na temperaturi 450° C. pod pritiskom vodonika od 200 atmosfera, dobija se proizvod, koji se na 99 procenata sastoji iz neutralnog ulja. U neutralnom ulju sadrži se 66 procenata aromatičnih ugljovodonika uglavnom toluola. Umesto pomenutog katalizatora može se takođe upotrebiti prisna smeša disulfida gvožđa i tungsten disulfida, koja se dobija izlaganjem smeše 87 delova oksida gvožđa i 13 delova tungsten disulfida obradi sumporvodonikom na temperaturi 400° C.

U sledećoj tablici upoređuju se rezultati dobiveni na ovaj način rada sa rezultatima, koji bi se dobili pod inače istim okolnostima

- 1) sa samim tungsten disulfidom
- 2) sa samim fero-sulfidom (FeS) i
- 3) sa smešom 85 procenata tungsten disulfida i 15 delova fero-sulfida (FeS).

Katalizator	WS <sub>2</sub>	FeS	85 % WS <sub>2</sub> 15 % FeS	15 % WS <sub>2</sub> 85 % FeS
-------------	-----------------	-----	----------------------------------	----------------------------------

procentualna sadržina neutralnog ulja	100	80	98	99
procentualna sadržina aromatičnih ugljovodonika u neutralnom ulju	3	27	5	66

Iz ovog upoređenja jasno se vidi upadljivo jako naročito delovanje nove katalitične smeše u pogledu stvaranja aromatičnih ugljovodonika.

#### Primer 7.

Oksid gvožđa pomeša se prisno sa 1 procentom metalnog tungstena i smešase pretvori u sulfide propuštanjem preko nje sumporovodonika na temperaturi 380° C. Pri primeni ovog katalizatora pri obradi sirovog krezola, dobivenog iz bituminoznog uglja, pod istim okolnostima kao u primeru 6 dobija se proizvod sa 97 procenata neutralnog ulja, koji sadrži 50 procenata aromatičnih ugljovodonika. Ako se upotrebi fero-sulfid, dobiven sulfidisanjem oksida gvožđa bez dodavanja tungstena, dobiće se proizvod, čije neutralno ulje sadrži samo 27 procenata aromatičnih ugljovodonika.

#### Primer 8.

Naročito čelik koji sadrži 22,7 procenata tungstena, 0,5 procenata molibdena, 1,1 procenta nikla i 1,4 procenta vanadiuma pretvori se u sitne opiljke i obradi sumporovodonikom na temperaturi 450° C. Sirovi ksilenoli dobiveni kao proizvodi pretvaranja bituminoznog uglja u tečnost propuštaju se preko sulfidnog katalizatora napravljenog na gore opisani način zajedno sa vodonikom pod pritiskom 200 atmosfera i na temperaturi 450° C. Konačni proizvod sastoji se na 90 procenata iz neutralnih ulja koji sadrže 65 procenata aromatičnih ugljovodonika.

#### Primer 9.

Katalizator, koji se sastoji iz 80 delova fero-sulfida i 20 delova tungstenove kiseline stoji nepokretno u cevi za visoki pritisak i zagreva do 490° C. Ako se preko ovog katalizatora propusti para sirovog krezola zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera dobija se proizvod, koji se do 95 procenata sastoji iz neutralnog ulja. Neutralno ulje sadrži 60 procenata aromatičnih ugljovodonika.

#### Primer 10.

Srednje ulje, koje ključa od 200 do 325° C. dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja, zagreva se u zmijastoj cevi na 502° C. pošto se prethodno hidrogeniše na 250° C. pod pritiskom 260 atmosfera u prisustvu tungsten disulfida i izloži cepajućem destruktivnom hidrogenisanju u reakcionom sudu, čija je zapremina četiri puta veća od zapremine prvog suda. Pritisak pri ovom zagrevanju je isti kao pri prethodnom hidrogenisanju. U pomenutom destruktivnom hidrogenisanju kao katalizator upotrebljava se prisna mešavina 80 delova fero-sulfida i 20 delova tungsten disulfida. Proizvod dobiven na ovaj način sadrži 30 procenata benzina (završna tačka destilisanja 200° C.). Ovaj se benzin oddestilise a ostalo ulje izlaže se destruktivnom hidrogenisanju u drugom reakcionom sudu na temperaturi 505° C. i pod pritiskom 260 atmosfera. U ovom drugom obradivanju kao katalizator se upotrebljava 80 delova aktivnog uglja spravljenog obradom sitnog koksa mrkog uglja pomoću vodene pare na 800° C. koji služe kao noseći materijal prisnoj mešavini od 12 delova ferosulfida i 8 delova molibden sulfida.

Dobiveni proizvod sadrži 56 procenata benzina (krajnja tačka destilisanja 200° C.). Ne pretvoreno srednje ulje ponovo se uvodi u drugi stepen destruktivnog hidrogenisanja.

Benzini, koji se dobiju u oba stepena, mešaju se i iz njih se izvlače aromatični ugljovodonici pomoću smeše tečnog sumpordioksida i propana na temperaturi —80° C. ispod nule. Ovako dobiveni aromatični ugljovodonici frakcionišu se destilisanjem, pri čemu se na ovaj način iz 100 delova smeše benzina dobija 8 delova benzola i 11 delova toluola.

#### Primer 11.

Srednje ulje, koje ključa od 200° do 325° C. dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja, prethodno se zagreva u zmijastoj cevi i izlaže prethod-

nom hidrogenisanju u sudu visokog pritiska u prisustvu tungsten disulfida na temperaturi 225° C. i pod pritiskom od 250 atmosfera vodonika. Dobiveni proizvodi prelaze zatim u drugi sud visokog pritiska u kojem se obrađuju vodonikom na temperaturi 505° C. i pod pritiskom 250 atmosfera. Drugi sud sadrži nepokretan katalizator koji se sastoji iz 80 delova aktivnog uglja spravljenog aktivizacijom pomoću pare na temperaturi 800° C., 12 delova fero-sulfida i 8 delova tungsten disulfida. Od dobivenog proizvoda destilisanjem se odvoje sastojci koji ključaju sve do 170° C. i koji su sa praktične tačke gledišta slobodni od fenola. Ostatak se izlaže destruktivnom hidrogenisanju u drugom stepenu u prisustvu katalizatora, koji se sastoji iz prisne mešavine 80 delova fero-sulfida i 20 delova tungsten disulfida na temperaturi 505° C. pod pritiskom vodonika od 250 atmosfera. Na ovaj se način dolazi do daljeg cepanja u benzin i sa praktičnog gledišta do potpunog redukovanja fenolâ. Benzin se odvaja destilisanjem a srednje ulje se ponovo uvodi u prvi stepen.

Frakcije benzina dobivene u jednom i u drugom stepenu mešaju se i iz njih se pomoću smeše tečnog sumpor dioksida i propana na temperaturi 80° C. ispod nule izvlače aromatski ugljovodonici. Ovako dobiveni ugljevodonici frakcionišu se frakcionom destilacijom i na taj se način iz 100 delova mešavine benzina dobija — delova benzola i 11 delova toluola.

#### Primer 12.

Srednje ulje dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem mrkog uglja zagreva se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera u prethodnom zagrevaču, zagrevanom gasom do 510° C. i zatim se uvodi odozdo u vertikalno postavljeni reakcioni sud u obliku tornja. Ovaj je sud do 80 procenata napunjen katalizatorom koji se sastoji iz 80 delova fero-sulfida i 20 delova molibden disulfida. 20 procenata prostora reakcije, koji ostaju u gornjem delu reakcionog suda napuni se katalitičnom mešavinom od 80 delova aktivisane zemlje za beljenje u ulozi nosećeg materijala i 12 delova fero-sulfida i 8 delova tungsten sulfida. Na ovaj se način dobija proizvod reakcije, koji sadrži 52 procenta ugljovodonika, koji ključaju sve do 180° C.

Oni sastojci proizvoda reakcije, koji ključaju preko 180° ili preko 200°, kako se već bude želelo, ponovo se uvode u reakcioni sud zajedno sa svežim reakcionim materijalom. Dobijaju se mešavine koje

sadrže benzol, toluol i ksilol, koje se mogu upotrebiti kao goriva za motore postojana u pogledu detonacije i iz kojih se mogu izdvojiti kao takvi benzol i njegovi homolozi.

#### Primer 13.

Ostatak od krakovanja mineralnog ulja, koji ključa iznad 325° C. i sadrži 12 procenata asfalta, propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 600 atmosfera i na temperaturi 485° C. preko katalizatora, koji se sastoji iz 90 procenata fero sulfida i 10 procenata tungsten disulfida. Dobija se proizvod, koji sadrži 12 procenata benzina postojanog u pogledu detonacije, 33 procenta dizelskog ulja sa oktanskim brojem 50 i tačkom stvrdnjavanja na 20° ispod nule C. Sastojci, koji ključaju iznad 325° C. i koji sadrže manje nego 1 procent asfalta vraćaju se u reakcioni sud sa svežim početnim materijalom.

#### Primer 14.

Srednje ulje, koje ključa od 200° do 320° C. i sadrži 23 procenta fenola, dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera i na temperaturi 440° C. preko katalizatora, koji se sastoji iz prisne mešavine od 80 delova fero-sulfida i 20 delova tungsten disulfida. Dobija se 27 procenata benzina (uglavnom dobivenog redukovanjem fenolâ) sa oktanskim brojem 73. Srednje ulje, koje sa praktičnog gledišta ne sadrži fenole propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera i na temperaturi 407° C. preko katalizatora, koji se sastoji iz 10 procenata tungsten disulfida na Terrana-zemlji za beljenje koja je prethodno bila obrađena fluorovodoničnom kiselinom. Dobija se 70 procenata benzina sa oktanskim brojem 80. Benzini dobiveni u oba opisana stepena mešaju se i na taj način proizvode benzin sa oktanskim brojem 77.

#### Primer 15.

Katran koji sadrži 50 procenat sastavnih delova koji ključaju sve do 325° C., dobiven karbonizacijom na niskoj temperaturi srednje nemačkog mrkog uglja propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 600 atmosfera preko katalizatora, koji se sastoji iz prisne mešavine 80 procenata fero-sulfida i 20 procenata tungsten disulfida koji se stalno nalazi u reakcionom prostoru, pri čemu je tempera-

tura na ulazu u reakcioni sud 400° C. a na izlazu proizvoda reakcije 430° C. Dobija se proizvod, koji se sastoji iz 65 procenata sastojaka koji ključaju sve do 325° C., 20 procenata čistog parafinskog voska i 15 procenata ulja za podmazivanje sa indeksom viskoziteta 50.

#### Primer 16.

Srednje ulje dobiveno hidrogenisanjem u tečnoj fazi pod pritiskom Iračkog ostatka pri krakovanju, hidrofiniše se propuštanjem zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera i na temperaturi 350° C. preko katalizatora koji se sastoji iz 80 procenata fero-sulfida i 20 procenata tungsten disulfida sa takvom časovnom potrošnjom da se uglavnom ne stvara nimalo benzina. Ovako obradeno srednje ulje propušta se zatim pod pritiskom 250 atmosfera na temperaturi 415° C. preko katalizatora koji sadrži 10 procenata tungsten disulfida staloženog na Terrana-zemlji za beljenje prethodno obradenoj fluorovodoničkom. Ovako dobiveni benzin ima oktanski broj 69,5. Nepretvoreno ili nedovoljno pretvoreno srednje ulje može ponovo da se uputi u ciklus operacija.

Ako se radi upoređenja početni materijal propusti neposredno preko pomenutog katalizatora bez prethodne obrade prema ovom pronalasku u jedinici vremena, dobiće se samo polovina gore navedene količine benzina i benzin ima oktanski broj samo 62.

#### Primer 17.

Od nikel karbonata i tungstenove kiseline u molekularnoj srazmeri 1 : 2 napravi se sa vodom pasta, koja se osuši, izmelje i pretvori u smešu sulfida obradom sumporovodoničkom na visokoj temperaturi. Ovako dobivena smeša sulfida nikla i tungstena prisno se meša sa oborenim fero-sulfidom u srazmeri 15 delova prema 85 delova po težini, presuje se i loptice, kojima se napuni reakcioni sud.

Preko ovog katalizatora propušta se para benzina koji sadrži 15 procenata fenolâ a u delu slobodnom od fenolâ ima 31 procenat naftena i 32 procenta aromatičnih ugljovodonika, a koji je bio dobiven destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja. Propuštanje se vrši na temperaturi 475° C. i pod pritiskom 50 atmosfera zajedno sa vodonikom. Na ovaj se način dobija benzin, koji je sa praktičnog gledišta slobodan od fenolâ i koji sadrži 15 procenata naftena i 59 procenata aromatičnih ugljovodonika. Oktanski broj proizvoda je

88 u poređenju sa oktanskim brojem početnog materijala, koji je svega 80.

#### Primer 18.

Sulfid gvožđa obara se iz rastvora fero-sulfata dodavanjem rastvora amonijum sulfida. Oborina se otedi, ispere i osuši u struji vodonika u toku nekoliko sati na temperaturi koja se postepeno penje do 400° C. 90 delova težine ovako dobivenog sulfida natopi se rastvorom 14 delova težine amonijum tio-tungstata u vodom razblaženom amonijum sulfidu i dobiveni proizvod suši se nekoliko sati u struji vodonika na temperaturi, koja se postepeno penje do 400° C. Zatim se katalizatoru daje oblik komada podesnog oblika i ova parčad se stavlja u reakcioni sud visokog pritiska.

Preko ovog katalizatora propušta se na temperaturi 475° C. zajedno sa vodonikom pod pritiskom 600 atmosfera ostatak od krakovanja, koji sadrži 5,3 procenta sastojaka, koji ključaju sve do 325° C. a u delu koji ključa iznad 325° C. ima 5 procenata asfalta.

Dobiveni proizvod sadrži 53 procenta sastojaka, koji ključaju sve do 325° C. i 2/10 procenta asfalta u ostatku.

#### Primer 19.

100 litara srednjeg ulja sa tačkom ključanja od 200° do 325° C. i izvesnom sadržinom fenola, dobivenog destruktivnim hidrogenisanjem mrkog uglja iz srednje Nemačke obraduje se sa 200 litara pretvorenog u tečnost sumpor dioksida na temperaturi 20° ispod nule C., pošto se prethodno razblaži sa 100 litara lakog benzina. Na taj način se prevede u rastvor 66 litara ulja. Deo koji nije prešao u rastvor predstavlja posle uklanjanja lakog benzina i malih količina razblaženog sumpor dioksida veoma dobro dizelsko ulje sa oktanskim brojem 66,5 i potpuno neutralno u pogledu korozije.

Sastojci sa malom sadržinom vodonika destilišu se posle isparavanja tečnog sumpor dioksida zatim se zagrevaju sa vodonikom i izlažu prethodnoj obradi sa vodonikom u malom reakcionom sudu na temperaturi od oko 325° C. i pod pritiskom od oko 250 atmosfera a u prisustvu tungsten disulfida.

Ovako dobiveni proizvodi izlažu se zatim destruktivnom hidrogenisanju na temperaturi oko 502° C. i pod pritiskom 250 atmosfera u reakcionom sudu, koji je odprilike četiri puta veći od suda u kojem je vršena prethodna obrada. Katalizator se

nalazi nepomično u reakcionom prostoru i sastoji se iz smeše 80 delova fero-sulfida i 20 delova tungsten disulfida. Količina u jedinici vremena dopire do 0,75 kilograma po litru reakcionog prostora za 1 čas.

Dobiveni proizvod sadrži 60 procenata benzina i 40 procenata srednjeg ulja. Iz benzina, koji je sa praktičnog gledišta slobodan od fenola i sumpora i koji ima oktanski broj 80,5 može se dobiti 9,5 procenta toluola.

#### Primer 20.

100 litara srednjeg ulja sa ključanjem od 190° do 325° C. dobivenog krakovanjem pod pritiskom nemačkog mineralnog ulja razblažuje se sa 80 litara lakog benzina i zatim se na temperaturi 40° C. ispod nule obrađuje sa 200 litara pretvorenog u tečnost sumpor dioksida. Na ovaj način se 28 litara srednjeg ulja prevede u rastvor. Nerastvoreni deo predstavlja veoma dobro dizelsko ulje sa cetenskim brojem 73.

Posle toga se sastoji sa malom sadržinom vodonika obrađuju dalje kao što je opisano u primeru 19. Na taj se način dobija proizvod koji sadrži 52 procenta benzina (završna tačka destilisanja 200° C.) i 48 procenata srednjeg ulja.

Benzin ima oktanski broj 82 i sadrži 9,5 procenta toluola.

#### Primer 21.

Rastvor od 33 grama amonijum tiorbdata u 500 kubnih santimetara rastvora amonijum sulfida jačine 15 procenata izručuje se u vodeni rastvor 250 grama fero-sulfata uz mešanje. Crna oborina sulfida gvožđa i tiorbdata gvožđa stvorenog na ovaj način odvajaju se cedanjem, ispira, suši bez pristupa vazduha i zagreva do 400° C. sa vodonikom kojem se doda oko 20 procenata sumporvodonika. Posle hlađenja ovako dobiveni katalizator, koji sadrži 80 delova sulfida gvožđa i 20 delova molibden sulfida, presuje se u pilule.

Ako se preko ovog katalizatora propusti zajedno sa vodonikom na 440° C. i pod pritiskom 250 atmosfera para srednjeg ulja dobivenog iz ostataka od krakovanja američkog ulja na asfaltnoj bazi destruktivnim hidrogenisanjem u tečnoj fazi sa cetenskim brojem 20 dobiće se dizelsko ulje sa cetenskim brojem 50.

#### Primer 22.

Rastvor od 20 grama tungstenove kiseline u 250 kubnih santimetara amonijakne vode jačine 20 procenata dodaje se vo-

denom rastvoru 246 gr. kristalnog hlorida gvožđa uz mešanje posle čega se dodaju nove količine amonijakne vode sve dok se gvožđe ne obori potpuno. Dobiveni talog koji se sastoji uz hidroksida gvožđa i tungstata gvožđa odvaja se cedanjem i pretvara u smešu sulfida obradom sumporvodonikom na temperaturi 400° C.

Ako se preko ovog katalizatora propusti zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atmosfera i na temperaturi 505° C. para srednjeg ulja sa ključanjem između 200° i 325° C. koje je dobiveno destruktivnim hidrogenisanjem bituminoznog uglja dobiće se 35 procenata benzina i 65 procenata srednjeg ulja, koje se dalje cepa u reakcionom sudu u benzin. Oktanski broj benzina iznosi 88.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnje ili poboljšavanje tečnih ili topljivih ugljovodonika kao što su benzini, solventi, dizelsko ulje, za gorivo, ulje za podmazivanje ili parfin, ili ugljovodoničnih gasova izlaganjem ugljenastih materijala, koji u svojoj molekuli sadrže više od jednog atoma ugljenika, toplotnoj obradi, koja u toj molekuli početnog materijala ili jednog dela početnog materijala izaziva cepanje veza ugljenika sa ugljenikom ili veza koje spajaju ugljenik sa drugim elementima ili izaziva uklanjanje asfalta i smola ili supstancija, koje njih obrazuju, naznačen time što se reakcija izvodi u dodiru sa katalizatorom, koji se sastoji iz smeše ili hemijskog jedinjenja ili iz smeše jedinjenja sastojka (a) i sastojka (b), pri čemu se sastojak (a) sastoji iz jednog ili više metala slabo hidrogenišuće prirode sa rednim brojem između 25 i 30, u obliku prethodno spravljenih sumpornih jedinjenja, a naročito u obliku unapred spravljenih sulfida ili u obliku fosfornih jedinjenja, naročito fosfata (pri čemu upotrebljeni fosfat cinka je uvek neutralni fosfat) dok se sastojak (b) sastoji iz jednog ili više metala jako hidrogenišuće prirode sa rednim brojem najmanje 42 i iz 4 do 7 grupe periodičnog sistema ili vanadiuma, hroma, nikla ili kobalta ili njihovih jedinjenja a težina sastojka (a) u katalizatoru je veća od težine sastojka (b).

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što odnos sastojaka (a) prema sastojku (b) katalizatoru iznosi bar 51 : 49.

3.) Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se odnos težina sastojaka (a) i (b) u katalizatoru kreće između 55 : 45 i 99,5 : 0,5.

4. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 3, naznačen time, što je odnos

tešina sastojaka (a) i (b) u katalizatoru između 60 : 40 i 97 : 3.

5. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 4, naznačen time, što je odnos težina između sastojaka (a) i (b) u katalizatoru između 70 : 30 i 85 : 15.

6. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 5, naznačen time, što razni sastojci katalizatora sačinjavazu prisnu mešavinu jednih sa drugima.

7. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 6, naznačen time, što se kod onih metala iz sastojka (a), koji imaju više raznih sulfida, upotrebljavaju u sastojku (a) niži sulfidi.

8. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što se kao niži sulfid upotrebljava fero-sulfid.

9. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 5, naznačen time, što se za sastojak (a) uzimaju fero-sulfat, sulfat, bakra, sulfat cinka, sulfat mangana ili sulfiti, tiosulfiti, merkaptidi ili tiosoli ovih metala.

10. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što se kao tio-so za sastojak (a) uzima gvozdena, cinkova, manganova ili bakarna so tio-kiseline metala sastojka (b).

11. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 10, naznačen time, što se za sastojak (b) uzimaju oksidi, hidroksidi, sulfidi, sulfati, tio-kiseline ili njihove soli, merkaptidi ili druga sumporna jedinjenja, halogena soli, selenidi, teluridi, fosfati, karbonati ili soli organskih kiselina molibdena, kalaja, tungstena, reniuma, uranijuma, hroma, nikla ili kobalta.

12. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 11, naznačen time, što se oba sastojka (a) i (b) upotrebljavaju u vidu prethodno spravljenih sulfida.

13. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, 11 i 12, naznačen time, što su pri spravljanju katalizatora prethodno spravljeni metalni sulfidi bili napravljeni na taj način što se metali, metalni oksidi ili hidroksidi ili druga metalna jedinjenja podnesna za ovu svrhu izlažu sulfidišućoj obradi pomoću sulfidišućih agenasa vrste sumporvodonika, sumpora, ugljen disulfida ili merkaptana, pod takvim okolnostima, koje omogućuju dobro pretvaranje.

14. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, 11 i 12 naznačen time, što su pri spravljanju katalizatora prethodno spravljeni metalni sulfidi bili pripremljeni razlaganjem tio-soli.

15. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 14, naznačen time, što su pri spravljanju katalizatora sastojci (a) i (b) spravljeni odvojeno a zatim pomešani.

16. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 14, naznačen time, što je

smeša sastojaka (a) i (b) dobivena neposredno pri hemijskom spravljanju katalizatora.

17. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, 11 do 14 i 16, naznačen time, što je smeša ili jedinjenje sastojaka (a) i (b) dobiveno istovremenim hemijskim pretvaranjem smeše ili jedinjenja sastojaka (a) i (b) ili njihovih polaznih materijala.

18. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, od 11 do 14, 16 i 17, naznačen time, što se prisna mešavina sastojaka (a) i (b) dobija sulfidisanjem sitno razdrobljene legure koja sadrži metalne osnove sastojaka (a) i (b) u podesnoj srazmeri pod energetičnim okolnostima.

19. Postupak prema zahtevu 18, naznačen time, što se radi spravljanja katalitične mešavine prethodni spravljenih sulfida sulfidišu praškovi, opiljci ili iverje molibdenovih ili tungstenovih čelika.

20. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, od 11 do 14 i od 16 do 19, naznačen time, što se radi spravljanja katalitične mešavine razlaže so metalne osnove sastojka (a) sa tiokiselinom metala sastojka (b) i što se pre, za vreme ili posle ovog razlaganja dodaju nove količine sastavnog dela ili početnog materijala sastojka (a).

21. Postupak prema zahtevu 16, naznačen time, što se mešoviti katalizator ili njegov polazni materijal spravlja zajedničkim obaranjem iz rastvora, koji sadrži polazne materijale sastojaka (a) i (b) u podesnoj srazmeri.

22. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, naznačen time, što se katalizator spravlja prisnim mešanjem u propisanoj srazmeri smeše jako hidrogenišućih metalnih sulfida, koji spadaju u grupu iz koje je sastojak (b), dobivene zajedničkim sulfidisanjem odgovarajućih metala ili metalnih jedinjenja sa metalnim sulfidom, koji pripada grupi iz koje je sastojak (a).

23. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8, naznačen time, što se katalizator spravlja natapanjem metalnog sulfida, koji pripada grupi, u kojoj se nalazi slabo hidrogenišući sastojak (a) rastvorom u podesnoj srazmeri jako hidrogenišućeg sastojka (b) ili njegovog početnog materijala.

24. Izmena postupka prema kojem bilo zahtevu od 18 do 23, naznačena time, što se u njima naznačeni način spravljanja katalizatora upotrebljava za spravljanje drugih katalitičnih mešavina slabo i jako hidrogenišućih sastojaka nego li onih koje su naznačene u zahtevu 1.

25. Postupak prema kojem bilo za-



htevu od 1 do 8, naznačen time, što se kao sastojak (a) uzima metalni sulfid, a kao sastojak (b) metalni oksid.

26. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23 i 25, naznačen time što se upotrebljava katalizator koji se skoro isključivo sastoji iz smeše sastojaka (a) i (b) u naznačenim srazmerama (koncentrisani katalizator).

27. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 25, naznačen time, što se katalizator upotrebljava na nosećem materijalu koji je šupljikav ili se mešta sa ovim nosećim materijalom (razblaženi katalizator).

28. Postupak prema zahtevu 27, naznačen time, što se kao noseći materijal upotrebljava aktivni ugalj.

29. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 28, naznačen time što se u zavisnosti od rezultata, koji se imaju u vidu u kombinaciji ili u smeši sa pomenutom mešavinom sastojaka (a) i (b) upotrebljavaju sumpor ili galoidi ili njihovi hidridi, njihova jedinjenja sa amonijumom ili ugljenikom u srazmerama koje odgovaraju cilju.

30. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 29, naznačen time što se katalizator nalazi nepomično u prostoru, u kojem se vrši reakcija.

31. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 30, naznačen time, što se katalizator upotrebljava u obliku komada nepravilnog oblika ili u vidu malih kocki, valjaka, loptica, prstenova, zvezdica, prizmi, sita, lopti ili tela aerodinamičkog oblika, pri čemu se ovi pravilni oblici postizavaju presovanjem.

32. Postupak prema zahtevima od 1 do 31 naznačen time, što se pri toplotnim obradama radi na temperaturama u oblasti od 180° do 700° C. a naročito između 250° i 650° C.

33. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 32, naznačen time što se pri toplotnoj obradi radi sa atmosferskim pritiskom ili povišenim pritiskom veličine 20, 50, 300, 500, 800, 1000 atmosfera ili više.

34. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 33 naznačen time, što se pri toplotnim obradama radi uz dodavanje vodonika ili gasova, koji sadrže dovoljnu količinu slobodnog vodonika na temperaturama između 250° i 650° C. i pod pritiscima iznad 50 atmosfera.

35. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje na destruktivno hidrogenisanje ugljenastih materijala a naročito na destruktivno hidrogenisanje tečnih ili toplji-

vih ugljenastih materijala.

36. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34 naznačen time, što se primenjuje pri krakovanju.

37. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 36, naznačen time, što se primenjuje pri toplotnom obradivanju ugljenastih materijala, koji sadrže asfalt.

38. Postupak prema zahtevu 37, naznačen time, što se radi u dodiru sa katalizatorom u kojem srazmera jako hidrogenišućeg sastojaka (b) nije manja od 10 delova prema 90 delova težine slabo hidrogenišućeg sastojaka (a).

39. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje na proizvođenje nedetonirajućih ili anti-detonirajućih goriva za motore ili ugljovodoničnih smeša bogatih aromatičnim ugljovodonicima pomoću toplotnog obradivanja ugljenastih materijala.

40. Postupak prema zahtevu 39, naznačen time, što se kao početni materijali upotrebljavaju sastojci sa slabom sadržinom vodonika koji su dobiveni njihovim odvajanjem pomoću sredstava za rastvaranje sa odabiranjem iz smeša sastojaka bogatih i sastojaka siromašnih vodonikom.

41. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 33 i od 39 do 40, naznačen time, što se primenjuje na aromatizujuće destruktivno hidrogenisanje ugljovodoničnih ulja kao što su srednja ulja ili detonirajućim benzini.

42. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje pri hidrogenišućim obradama.

43. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34 naznačen time što se primenjuje pri proizvođenju aromatičnih ugljovodonika ili ugljovodoničnih smeša bogatih aromatičnim ugljovodonicima obradom ugljenastih materijala na visokim temperaturama pomoću dealkilisanja ili izomerisanja, prvenstveno uz dodavanje vodonika (hidroformisanje).

44. Postupak prema kojem bilo zahtevu, od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje na redukovanje fenola u odgovarajuće aromatične ugljovodonike.

45. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time što se cepanje početnih materijala sprovodi u prisustvu pomenutih katalitičnih mešavina na nosećim materijalima dok se pre ili posle cepanja izvršuje toplotna obrada bilo početnih materijala bilo proizvoda, kako će već kada biti slučaj, u prisustvu pomenutih katalitičnih mešavina bez nosećih materijala.

46. Postupak prema kojem bilo zahte-

vu od 1 do 34, naznačen time, što se početni materijali prvo izlažu prethodnom hidrogenisanju u prisustvu katalizatora sa jakim hidrogenizujućim delovanjem, kao što je naprimer sam tungsten disulfid, posle čega se vrši sama toplotna obrada.

47. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje pri hidrofinsanju.

48. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje pri ekstrakciji uglja pod pritiskom.

49. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se primenjuje pri toplotnom obrađivanju ugljenastih materijala kao što su naprimer

ugljovodonična ulja, gasovitim ugljevodonicima, kao što je butan ili propan.

50. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23 i od 25 do 49, naznačen time, što se radi u dodiru sa katalizatorom koji kao sastojak (a) sadrži fero sulfid, a kao sastojak (b) sadrži oksid ili sulfid molibdena ili tungstena, pri čemu se odnos težina sastojaka (a) i (b) nalazi između 55:45 i 99:1.

51. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 49, naznačen time, što se radi u dodiru sa katalizatorom, koji se sastoji iz prisne mešavine fero sulfida i tungsten disulfida u srazmerama između 85:15 i 70:30.