



PATENTNI SPIS BR. 9298

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

Postupak za spravljanje korisnih ugljovodonika iz materijala, koji sadrže ugljenika.

Prijava od 10 marta 1931.

Važi od 1 januara 1932.

Traženo pravo prvenstva od 5 aprila 1930 (Austrija).

Pronalazak se odnosi na tretiranje najraznovrsnijih materijala, koji sadrže ugljenika sa vodonikom, odnosno gasovima, koji sadrže vodonika ili ga stvaraju na visokim temperaturama i pritiscima, pri čemu se polazni materijal hidriranjem, redukcijom odnosno razlaganjem, u danom slučaju i sa više ovakvih procesa, prevodi u korisne, većinom tečne proizvode. Kao polazni materijal za ovaj postupak dolaze na pr. u obzir: kameni ugalj, mrki ugalj, drvo, treset, lignit itd., dalje destilacijom, ekstrakovanjem, razlaganjem (razaranjem) i na drugi način iz ovih dobiveni proizvodi ili njihovi sastojci, dalje krakovanjem, hidrovanjem i tome sličnim putem dobiveni dalji proizvodi izmena. Drugi polazni materijal je na pr. nafta, ulje škrljaca, asfalt, ozokerit i tome slično, kao i iz ovih dobiveni proizvodi.

Poznato je kako se izvodi hidriranje kod gore pomenutih vrsta materija, koje sadrže ugljenika u prisustvu katalizatora raznih vrsta i kakvoće, naročito u prisustvu metala i metalnih jedinjenja, kao što su oksidi, sulfidi i tome slično.

Ovaj pronalazak osniva se na novom saznanju, da se na procese hidriranja, o kojima je reč, može znatno da utiče, da se pokadkad u vrlo velikoj meri poboljšaju upotrebom vodonik sulfida kao katalizatora, ako se povede računa o tome, da budu prisutne druge određene materije sa katalitičkim dejstvom. U mesto vodonik sulfida mogu se upotrebiti kao katalizatori i takve materije, koje mogu pod datim uslovima

reakcije da grade vodonik sulfid, kao na pr. sumpor, dalje sumporna jedinjenja, koja se lako raspadaju, na pr. alkalni ili zemno-alkalni sulfidi, dalje jedinjenja, koja se lako raspadaju, a sumpor sadrže u organski vezanom obliku, kao na pr. tiofen, ugljen disulfid i tome slično.

Kao materije sa katalitičnim dejstvom, koje se još dodaju, mogu da se upotrebe na pr. neki metalni sulfidi ili metali ili metalna jedinjenja, koja mogu da grade metalne sulfide sa vodonik sulfidom. Odlične materije ove vrste su na pr. kiseonična jedinjenja gvožđa, kobalta i nikla. Na mesto pomenutih jedinjenja dolaze u obzir i druga metalna jedinjenja, naročito takva, koja se obično ponašaju u pogledu njihovog afiniteta prema sumporu na pr. metalni oksidi, koji u ravnoteži $\text{MeO} + \text{H}_2, \text{S} = \text{MeS} + \text{H}_2\text{O}$ ispoljavaju jedan pretežiti afinitet prema sumporu. S druge pak strane, pokazali su se metali, koji neobično čvrsto vezuju sumpor kao manje podesni od takvih, kod kojih se može u izvesnoj meri da povrati oksid iz sulfidnog jedinjenja pod uticajem vodene pare.

Uopšte pokazalo se je da je korisnije, da se upotrebe kiseonična jedinjenja metala, na pr. kobalthidroksid i ovaj da se u toku hidriranja provede u manjoj ili većoj meri u metalni sulfid, nego da se upotrebi gotov sulfid. Izgleda da se pri tome grade metalno sumporna jedinjenja, koja sa običnim sulfidima u pogledu njihovih hemijskih i fizičkih osobina ne moraju biti identična.

Vodonik sulfid odnosno materije, koje

grade vodonik sulfid, kao što je naročito sumpor, dodaju se polaznom materijalu, koji treba hidrirati u takvoj količini, da bude više vodonik sulfida odnosno sumpora prisutno, nego što metal odnosno metalno jedinjenje na pr. hidroksid gvožđa vezuje pod datim uslovima rada. U ostalom višak vodonik sulfida treba podešavati polaznom materijalu, koji treba hidrirati, u potrebljenom metalu odnosno metalnom jedinjenju i uslovima, pod kojima se radi. Uopšte pokazalo se je, da količinu vodonik sulfida treba tako podešavati, da višak preko potrebne količine za prevodenje metala odnosno metalnih jedinjenja u odgovarajuća sumporna jedinjenja iznosi 1—15% u odnosu na materijal, koji treba hidrirati. Potrebni višak vodonik sulfida između ovih graničnih vrednosti za postizavanje optimalnog dejstva, mora se odrediti od slučaja do slučaja prethodnim ogledima.

Kao što sledeći primeri pokazuju, moguće je na osnovu novih saznanja katalitičkog dejstva vodonik sulfida, odrediti najpodesniji višak od slučaja do slučaja.

Isto tako kao što je potrebno podesiti sadržinu sumpora proizvoda, koji treba hidrirati, prema materijalu, koji se preradjuje i ostalim uslovima, na pr. tako, što se u jednom slučaju postizava optimalno dejstvo sa jednim viškom sumpora od na pr. 2—4%, u odnosu na proizvod, koji treba hidrirati u jednom drugom slučaju, na pr. jedan višak od sumpora od 6—8% najbolje dejstvo, potrebno je i svagda izabrati za dotični polazni materijal i uslove, pod kojima se misli da radi i najpodesniji metal, odnosno metalno jedinjenje. Tako može da bude na pr. za jedan polazni materijal kobalt-hidroksid naročito podesan za jedan drugi polazni materijal na pr. hidroksid nikla opet manje podesan. Isto tako mogu pri preradi jednog i istog polaznog materijala biti potrebne količine sumpora druge, prema tome da li je za metal odnosno metalno jedinjenje izabrano na pr. jedno jedinjenje kobalta ili jedno jedinjenje gvožđa ili jedno niklovo jedinjenje.

Primeri:

1. 200 g ostatka jednog meksikanskog petroleuma spec. tež. 0.999 sa sadržinom sumpora od 2.97% zagrevano je u jednom autoklavu u prisustvu 3% kobalt hidroksida i 5% vodonik-sulfida za vreme od 1 sata sa vodonikom pod početnim pritiskom od 100 atm. na 460°. Dobiveno je 79% jednog ulja, čija je spec. tež. bila 0.867, koje sadrži 42% (= 33% sračunato na polazni materijal) takvih sastojaka, koji ključaju ispod 180°.

Ogled je izvođen u odsustvu vodonik-sulfida pri ostalim istim uslovima i dobiveno je samo 26% benzina, koji su ključali do 180°, računavši na polazni materijal.

2. 300 g jednog engleskog katrana iz kamenog uglja, dobivenog »švelovanjem«, spec. tež. 1.062, sa sadržinom sumpora od 0.58% zagrevano je na 475° u prisustvu 5% kobalthidroksida i 5% vodonik sulfida sa vodonikom pod početnim pritiskom od 110 atm. u toku jednog sata. Dobiveno je jedno ulje spec. težine 0.834 sa 64% ugljovodonika, koji ključa ispod 180°.

U odsustvu vodonik sulfida pri istim ostalim uslovima dobiveno je 240 g ulja spec. tež. 0.935 samo sa 23% takvih sastojaka, koji su ključali ispod 180°.

3. Katransko ulje od drveta zagrevano je za vreme od 1 sata na 440° u prisustvu od 5% nikal hidroksida i 8% vodonik-sulfida sa vodonikom pod početnim pritiskom od 110 atm. Dobiveno je 80% ulja spec. tež. 0.95% sa 26.3 benzina, koji ključaju ispod 180°.

U odsustvu vodonik sulfida dobiveno je svega 62% ulja spec. tež. 0.989 sa jednom sadržinom benzina od 17.8%.

4. Jedno tresetno ulje spec. tež. 0.979 sa 0.9% sumpora i 4.5% takvih sastojaka, koji ključaju do 180° kontinualno je provedeno sa vodonikom od 200 atm. na 470 do 480° preko katalizatora od feri-hidroksida sa slikagelom.

Odnos ulja i vodonika tako je podešavan, da na 1 kg ulja dode 1500 litara vodonika.

Vodoniku je dodato 1% vodonik-sulfida (2.3% od početnog materijala). Dobiveno je 79.3% ulja spec. tež. 0.914 sa sadržinom benzina od 50% (= 39.7% na polazni materijal) koji ključaju ispod 180°.

Pri radu bez vodonik-sulfida dobiveno 95.5% ulja spec. tež. 0.944 sa 29% (27.7% sračunato na polazni materijal) benzina, koji ključaju ispod 180°.

Kao što prednji primeri pokazuju može se postići jedno višestruko povišavanje prinosa u korisnim uljima, koji ključaju ispod 180° dovođenjem ili građenjem vodonik-sulfida, od onog prinosa, koji se postizava kod istog polaznog materijala pri upotrebi istih metala — odnosno metalnih jedinjenja, ali bez upotrebe vodonik-sulfida.

Efekte, koji se postizavaju dodavanjem sumpora zbog toga iznenaduju, što su se sumpor i izvesna sumporna jedinjenja, kakva se u polaznom materijalu nalaze, do sada smatrali često kao otrov za katalizatore, pri izvođenju ovakvih postupaka i propisivalo njihovo odstranjivanje pre hidriranja.

Od mnogobrojnih katalizatora, koji su

predlagani za postupke hidriranja, nalaze se pored ostalih i sulfidi, na pr. gvožđa i metala iz grupe gvožđa. Po saznanju, na kome se osniva ovaj pronalazak nije pak dovoljno samo prisustvo ovakvih sulfida, nego se mnogo bolji rezultati postižu, kada se u mesto samo metalno sumpornih jedinjenja, upotrebi jedna kombinacija ovih sa sumporom.

Dalje pak već je bilo predloženo, da se upotrebe kiseonična jedinjenja metaka kao katalizatori pri procesima hidriranja.

Kod ovog pronalaska bitno je voditi računa o tome, da vodonik sulfid bude u tolikim količinama prisutan, koliko je potrebno za prevođenje kiseoničnih jedinjenja metala u sumporna jedinjenja metala i sem toga da se stara o tome, da sumpora bude u višku, a količinu ovog viška treba podešavati prema polaznom materijalu i svagašnjim uslovima, pod kojima se radi.

Prema gore rečenome mogu se polazni materijali, koji ne sadrže sumpora ili su u sumporu siromašni dovesti do jedne sadržine sumpora, koja je potrebna za postizavanje optimalnog dejstva dodatkom vodonik-sulfida uz dodatak potrebne količine metalnih jedinjenja odnosno metala, a naročito pomenutih kiseoničnih metalnih jedinjenja. Polazni materijal, koji sami po sebi sadrže već sumpora u takvoj količini, da je dovoljan za postizavanje optimalnog dejstva, čije se hidriranje ne može poboljšati ni povećanjem ni smanjivanjem količine sumpora; mogu se preradivati uz dodatak potrebnih količina pomoćnih materija. Polazni materijali, koji sadrže veće količine sumpora nego što su potrebne za postizavanje optimalnog dejstva dovode se do odgovarajućih uslova smanjivanja njihove količine sumpora.

U mesto da se dodaje vodonik-sulfid ili materije, koje grade H_2S , na pr. sumpor, polaznom materijalu, koji ne sadrži sumpora ili je siromašan u sumporu, može i tako da se postupi, da se istom doda u sumporu bogat polazni materijal, tako, da smeša sadrži optimalnu količinu sumpora za izvođenje hidriranja. Obrnuto, mogu se u sumporu bogati polazni materijali dovesti do željene optimalne sadržine u sumporu, dodatkom materija, koje ne sadrže sumpora ili su siromašne u sumporu. Hidriranje se izvodi uopšte na pritiscima iznad 100 atmosfera, u danom slučaju pod mno-

go većim pritiscima i na temperaturama, koje leže između 350 i 500°, celishodno sa viškom vodonika, u danom slučaju sa velikim viškom; postupak može da se i izvođa diskontinualno i kontinualno.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje korisnih ugljovodonika iz materijala, koje sadrže ugljenika, naročito katrana, ulja i tome slično, naznačen time, što se kao katalizator upotrebljava vodonik sulfid sa jednim ili više jedinjenja gvožđa, kobalta ili nikla, pri čemu treba količinu sumpora tako odrediti, da se postigne bolje dejstvo nego u prisustvu samih jedinjenja metala.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju samo kiseonična jedinjenja gvožđa, kobalta ili nikla, s time, da se stara o tome, da se doda vodonik-sulfid u takvoj količini, da se pod uslovima, pod kojima se radi, kiseonična jedinjenja metala prevedu u sumporna jedinjenja metala, pri čemu se sem toga treba da doda još toliko vodonik-sulfida, da se ovim poboljša katalitičko dejstvo metalnih sulfida.

3. Postupak po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se u mesto vodonik-sulfida upotrebljavaju materije ili tela, koja su sposobna da pod datim uslovima rada grade vodonik-sulfid a naročito sumpor.

4. Postupak po zahtevima 1—3 naznačen time, što se podešavanje željene količine vodonik-sulfida vrši mešanjem, u sumporu bogatih polaznih materijala sa polaznim materijalima, koji ne sadrže sumpora, odnosno koji su u sumporu siromašni, u danom slučaju uz dodatak vodonik-sulfida, sumpora ili tome slično, s tim, da se stara o tome, da metalna jedinjenja u smislu zahteva 1—3 budu prisutna.

5. Postupak po zahtevima 1—4, naznačen time, što se doda toliko vodonik-sulfida, sumpora ili tome slično, da se ne samo metalni, odnosno metalna jedinjenja prevedu u sumporna jedinjenja metala, već da količina vodonik-sulfida odnosno sumpora preko toga iznosi 1—15% u odnosu na polazni materijal, koji treba hidrirati, pri čemu se ovaj višak podešava u datim granicama prema polaznom materijalu, količini i vrsti metala odnosno metalnih jedinjenja i ostalim uslovima rada, svagda na povoljnu meru.

