

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 23 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 15 maja 1933.

## PATENTNI SPIS BR. 9958

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

Postupak za oplemenjivanje materija, koje sadrže ugljenika.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 7087.

Prijava od 30 oktobra 1931.

Važi od 1 septembra 1932.

Traženo pravo prvenstva od 30 oktobra 1930 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 31 oktobra 1944.

Glavnim patentom br. 7087 zaštićen je jedan postupak za oplemenjivanje materija, koje sadrže ugljenika, kao ugljevi svake vrste, katrani, ulja, smole i tome slično, tretirajući ih sa vodonikom ili gasovima, koji sadrže vodonika na višim temperaturama i pritiscima u prisustvu katalizatora, koji je naznačen time, što se polazne materije izlažu dejstvu vodonika, koji je u višku u prisustvu kakvih količina sumpor-vodonika, koje povoljno utiču na izmene polaznih materija ili u prisustvu takvih materija, koje grade vodonik-sulfid pod tim uslovima reakcije uz sadejstvo molibden ili volfram katalizatora ili smeše ovih zadnjih. Pri tome se spojenim dejstvom molibdena odnosno volfram katalizatora sa vodonik-sulfidom postizava povećanje dejstva prema onome, koje se postizava kada se upotrebe samo Mo odnosno Wo katalizatori. Pri kontinualnom radu sa gasovima, koji struje, treba se pri tome starati da bude u reakcionom prostoru stalno prisutna za povećavanje dejstva potrebna količina vodonik-sulfida.

Po ovom pronalasku izvodi se postupak glavnog patenta ponovnim uvođenjem kružnim procesom hidrogenizacionog gasa, koji sadrži vodonik-sulfida na sledeći način: Smeša gasova i para, koja se odvodi

iz hidrogenizacionog suda razlaže se, održavajući ili približno održavajući radni pritisak, u jedan tečan i jedan gasoviti deo, koji se sastoji u glavnom od vodonika, našta se gasovitom delu oduzima vodonik-sulfid pre stupanja u naprave za pokretanje (pumpu) na pr. ispiranjem, a ovaj gasoviti deo ponovo se uvodi u hidrogenizacioni proces sa takvim količinama vodonik-sulfida, da se ovim podesi i održi za povećavanje dejstva molibden i volfram katalizatora potrebna koncentracija vodonik-sulfida u granicama od 1—15% u odnosu na materiju, koju treba hidrogenizovati u hidrogenizacionom sudu.

Pri preradi materijala, koji sadrži sumpora, gasovi, koji se odvođe, sadrže suviše velike količine vodonik-sulfida, i prema tome postupa se tako, da se od u vodoniku bogatog dela oduzme na pr. ispiranjem na pr. sa odgovarajući malom količinom vode, ulja, u vodi razmućenog hidroksida gvožđa, kalcium-hidroksida i tome slično, toliko vodonik-sulfida, da količina vodonik-sulfida hidrogenizacionog gasa, koji se ponovo uvodi u reakcioni sud sa vodonik-sulfidom, koji se razvija iz sumpornih jedinjenja materijala, koji se preraduje, daje takvu koncentraciju vodonik-sulfida, da se postigne željeno povećanje dejstva. Koris-



no se mogu upotrebiti za prijem vodonik-sulfida u sumporu siromašna ulja, a koja i sama treba hidrogenizovati. Pri tome mogu se ista podesiti na željenu sadržinu sumpora, na pr. tako da se pri njenoj hidrogenizaciji postigne bez ikog daljeg željeno povećavanje dejstva u prisustvu molibden ili volfram katalizatora ili smeši ovih.

Može se na pr. i tako postupiti da se jednom delu u vodoniku bogatih gasova, koji odlaze, njihova celokupna količina ili u velikoj meri oduzme vodonik sulfid i podešavanje na željenu visinu izvrši mešanjem od vodonik-sulfida prečišćenog gasa sa gasom, koji sadrži vodonik sulfida.

U izvesnim slučajevima može se postići podešavanje koncentracije vodonik-sulfida u kružnom procesu već i time, što se jedan određeni deo gasova, koji odlaze, a koji sadrže vodonik-sulfida, odvode jednim ventilom i oduzeta količina gasa, koja sadrži vodonik sulfida zameni odgovarajućom količinom vodonika. Obe mere, naime odvođenje jednog dela hidrogenizacionog gasa i oduzimanje izvesnih količina vodonik-sulfida, mogu se upotrebiti kombinovano.

Ako gasovi, koji odlaze, ne sadrže dovoljno vodonik sulfida, dodaje se količina, koja nedostaje u danom slučaju sa potrebnim količinama svežeg vodonika iz naprave, koja pokreće gas, najbolje neposredno pre ponovnog uvođenja u hidrogenizacioni sud. Vodonik-sulfid, koji treba dodati, može se oduzeti od kondenzata, dobivenih pri kondenzaciji pod pritiskom, tretirajući ih sa tečnostima za ispiranje i ponovnim na pr. zagrevanjem ili se može dobiti pri ekspanziji kondenzata dobivene, takozvane »metan frakcije« na pr. tako, što se gasovi, koji sadrže metana a odlaze, ispiraju sa krečnim mlekom i pri tome vezani vodonik sulfid pod pritiskom kiselinom ponovo oslobađa.

Da se gasu u kružnom procesu odnosno vodoniku, koji se dodaje, doda vodonik-sulfid celishodno se postupa tako, što se gas, koji treba sprovesti u hidrogenizacioni sud sprovodi pod reakcionim pritiskom prvenstveno pri zagrevanju kroz tečnosti za ispiranje, koje sadrže vodonik-sulfida. Mogu se i gasovi, koji odlaze a sadrže metana ispirati sa uljem, koje treba hidrogenizovati i ovim za povećavanje dejstva potrebni vodonik sulfid dovoditi delom sa uljem, delom sa strujom gasa u kružnom procesu.

Po jednom obliku izvođenja ovog pronalaska oduzima se od u vodoniku bogatog gasa, koji odlazi ili potpuno ili u velikoj meri pre ulaska gasa u napravu za

pokretanje na pr. procesom ispiranja održavajući ili približno održavajući reakcionni pritisak a za povećanje dejstva potrebna količina vodonik sulfida dodaje se posle izlaska gasa iz naprave za pokretanje. Za ovo se može upotrebiti u kružnom procesu nalazećem se hidrogenizacionom gasu oduzeti vodonik-sulfid a u slučaju potrebe može se upotrebiti još i vodonik-sulfid iz tečnog kondenzata ili metan frakcije. Ovim se postizava ta prednost, da za napravu za pokretanje nije potrebno upotrebiti materijal, koji je naročito otporan prema vodonik-sulfidu.

Primeri:

1. Jedno katransko ulje mrkog uglja sa sadržinom sumpora od 2.3% hidrogenizovano je pri 450—480° i 200 atm. pritiska upotrebom molibdenove kiseline na crvenom bauksitu u komadu, kao katalizatora. Prethodne probe pokazale su da je za postizavanje optimalnog primosa u benzinu, koji ključa do 180° potrebno da bude prisutno 3.5% sumpora sračunato na katransko ulje. Ulje, kome je dodato 1.2% sumpora što je nedostajalo, hidrogenizovano je u kontinualnom procesu. Pri upotrebi od 1800 l hidrogenizacionog gasa (90—92% vodonik) dobiveno je po kgr ulja pri hlađenju reakcionog proizvoda pod reakcionim pritiskom (200 atm.) 1100 l gasa, koji se odvodi, koji se sastojao posle delimičnog odvajanja gasovitih ugljovodonika iz 80—90% vodonika i sadržavao je po litru 16 mg vodonik-sulfida = 15 mg sumpora. Iz ovog izvoda stajalo je na raspoloženju

$$\frac{15 \cdot 1100 \cdot 100}{1000 \cdot 1000} =$$

= 1,65% sumpora, dok je kao dodatak ulju sa 2.3% sumpora kao polaznom materijalu za postizavanje optimalne sadržine sumpora od 3.5% potrebno samo 1.2% S. Na osnovu ovih utvrđenja preradilo se ovo katransko ulje mrkog uglja sa sadržinom od 2.3% sumpora tako, što se gasu u kružnom procesu oduzela jedna četvrtina vodonik-sulfida, koji je sadržavao gas, koji odlazi pomoću podesno odmerene količine krečnog mleka, kojim je prskana jedna naprava za ispiranje i ovako podešeni gas za hidrogenizaciju ponovo je uvođen u hidrogenizacioni sud uz dodatak od 700 l svežeg vodonika po kg ulja. Ovim je moguće bez dodatka sumpora ili vodonik sulfida sa strane raditi kontinualno pod optimalnim uslovima. Dobiveno je jedno ulje, koje ključa do 300° a koje sadrži 67% benzina, koji ključa do 180°. Paralelni ogledi, kod kojih nije natrag sproveden vodonik-sulfid iz gasova, koji odlaze, dali su zbog tog, što polazni materijal nije sadržavao dovoljnu količinu sumpora, jed-



no ulje koje je sadržavalo samo 50% ugljovodonika, koji prelazi do 180°. Pri ponovnom sprovođenju gasa u kružnom procesu u sud za hidrogenizaciju bez ispiranja (sa 16 mg vodonik-sulfida) prinos u ulju brzo opada, isto tako spadne sadržina ulja u ugljovodonicima sa niskom tačkom ključanja na 35—30%. Sem tog nepovoljno je uticalo na ulje za podmazivanje, na zaptivače i na organe za regulisanje pumpe za pokretanje gasa okolnost što se gas u kružnom procesu obogatio vodonik-sulfidom.

2. Shodno primeru 1 upotrebljeno ulje hidrogenizovano je pod istim uslovima kontinualno, u vodoniku bogati gas, koji odlazi sa 16 mg vodonik sulfida po litru pod reakcionim pritiskom prvo je ispiran sa vodom zatim sa krečnim mlekom usled čega je odstranjen vodonik sulfid do nekoliko desetih od miligrama. Prečišćeni gas provodi se kroz napravu za pokretanje, pri tome dovodi se do reakcionog pritiska a zatim uvodi se u donji deo jednog stuba u kome od gore kaplje prethodno ispiranjem dobivena voda, koja sadrži vodonik-sulfida. Regulisanjem temperature u stubu lako polazi za rukom, da hidrogenizacioni gas primi željenu količinu vodonik sulfida. Održavanjem temperature od 60° na dnu stuba mogla se dodati potrebna količina od 13 g vodonik-sulfida po litru hidrogenizacionog gasa.

3. Jedno kreozotno ulje kamenog uglja sa 0.8% sumpora hidrogenizovano je pod uslovima primera 1. Najbolji prinos dobivao se pri prisustvu 2% sumpora. Pri kontinualnoj hidrogenizaciji materijala, kome je dodato 12 g sumpora na po kgr ulja, našlo se, da u vodoniku bogati gas, koji odlazi sadrži samo 5.3 mg vodonik-sulfida u litru (pri 1000 l po kg ulja). Tako je stajalo samo 0.5% sumpora na raspoloženju za ponovno uvođenje u hidrogenizacioni sud, dok je za pokriće razlike između prirodne sadržine sumpora polaznog materijala i potrebne količine za optimalnu hidrogenizaciju potrebno bilo 1.2%. Metan, koji odlazi sa gasovima sadržavao je naprotiv na kilogram ulja 14 mg sumpora u obliku vodonik-sulfida. Ovaj vodonik-sulfid oduziman je gasu sa metanom, koji se odvodi ispiranjem sa amoniaknom vodom. 50% tečnosti, kojom je vršeno ispiranje rastavljeno je u podesnom aparatu sa sumpornom kiselinom, pri čemu su jednom napravom za mešanje tečnosti mešane i istovremeno sitno sprasene. Za naknadu utrošenog vodonika potrebni sveži vodonik (800 l na kg ulja) komprimovan

je na reakcioni pritisak i sproveden je u gornji aparat pri čemu je vodonik primio oslobođen vodonik-sulfid. Tako je sa 5 kg vodonik-sulfida iz gasa u kružnom pokretu i sa 7—8 g vodonik-sulfida iz svežeg gasa zadovoljena celokupna količina vodonik-sulfida, koju potrebuje hidrogenizacioni gas po 1 kg ulja, uzimajući u obzir i sadržinu sumpora, koja se nalazi u ulju za hidriranje. Dobiveno je od litra katranskog ulja 1 l hidrogenizacionog proizvoda, koji je sadržavao 60% benzina koji je prelazio do 180°. Pri paralelnim ogledima, kod kojih je hidrirano samo sa svežim vodonikom, odnosno pri kome je samo gas u kružnom procesu sproveden ponovo u hidrogenizacioni sud uz dodatak potrebnih količina svežeg gasa, nije se mogao dobiti bolji prinos od 95 zapreminskih procenata sa sadržinom u benzinu od 55%.

#### Patentni zahtevi:

1. Dalja dopuna postupka za hidrogenizaciju goriva i njihovih proizvoda pretvaranja pod pritiskom, po patentu br. 7087 ponovnim uvođenjem kružnim procesom hidrogenizacionog gasa, koji sadrži sumpor-vodonika, naznačen time, što se smeša gasova i pare, koja odlazi iz hidrogenizacionog suda održavajući ili približno održavajući pritisak, pod kojim se radi, razlaže u jedan tečan i jedan gasoviti deo, koji se sastoji u glavnom iz vodonika; od ovog zadnjeg oduzima se pre stupanja u naprave za pokretanje (pumpe) vodonik-sulfid i sprovodi se natrag u hidrogenizacioni proces sa tolikim količinama vodonik-sulfida, da se ovim lako podešava i održava, za povećanje dejstva Mo i W katalizatora potrebna koncentracija vodonik-sulfida u hidrogenizacionom sudu u granicama od 1—15% u odnosu na materijal, koji treba hidrogenizovati u hidrogenizacionom sudu.

2. Postupak po patentnom zahtevu 1, naznačen time, što se u vodonik-sulfidu bogati gas, koji treba ponovo uvoditi u hidrogenizacioni sud, potpuno ili u velikoj meri oslobodi od vodonik-sulfida pre stupanja u naprave za pokretanje, i što se istom iza naprava za pokretanje doda za povećanje dejstva potrebna količina vodonik-sulfida.

3. Postupak po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se za podešavanje koncentracije vodonik-sulfida u cirkulišućem hidrogenizacionom gasu iza naprave za pokretanje, upotrebljava vodonik-sulfid, koji je dobiven iz tečnih hidrogenizacionih proizvoda.



