

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 MAJA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14847

N. V. Internationale Hydrogeneer Ingenieurs Maatschappij. (International Hydrogenation Patents Company) Haag, Holandija.

Postupak hidrogenizacije na niskoj temperaturi.

Prijava od 23 jula 1937.

Važi od 1 decembra 1938.

Ovaj se postupak odnosi na katalitičnu obradu tečnih, polu čvrstih ili topljivih ugljenastih materijala, koji se daju destilisati i koji sadrže asfaltne supstance, pri čemu se ovo obrađivanje vrši pomoću hidrogenišućih gasova, t. j. gasova koji odaju svoj vodonik, na višim temperaturama i pod povećanim pritiscima a u cilju proizvodjenja ugljovodoničnih proizvoda takve vrste kao što su proizvodi petroleuma.

Gde god je u ovom opisu upotrebljen izraz asfaltne supstance on ima da obuhvati pored pravih asfalta još i smolaste supstance i jedinjenja ili smeše, koja obrazuju asfalte ili smole pri zagrevanju, kao što su na pr. jedinjenja, koja sadrže kiseonik ili sumpor ili jedno i drugo i koje se daju polimerizovati ili kondenzovati u asfalte ili smole.

U ranijem eksperimentalnom ili polu tehničkom razvoju postupka hidrogenizacije, operacija se izvodila u jednom stepenu, što će reći da su se početni materijali i vodonik dovodili do međusobne reakcije pod jednim sklopom okolnosti, pod kojima se vrši reakcija. Glavni cilj postupka hidrogenizacije u ranije vreme bilo je proizvodjenje benzina. Prema tome pri takvim početnim materijalima kao što su katrani, svi su naporu ranije bili upravljeni na to da se u jednoj operaciji pomenuti željeni konačni proizvod dobija u maksimalnoj količini. Pri ovom radu na razvijanju ovog postupka upotrebljavani su i katalizatori kako sitno raspodeljeni u samom materijalu, tako isto i nepomično prisutni u prostoru u kojem se vrši reakcija. Kod ugljenastih materijala koji sadr-

že asfaltne supstance lako su se hvatale naslage, kako je kad bio slučaj, bilo na čvrstim katalizatorima nepomično prisutnim u prostor gde se vrši reakcija, bilo na jako usitnjenim katalizatorima razasutim u reagensima. Ove naslage jako, smanjuju delovanje katalizatora tako da se pojavljuje potreba da se ovaj razasuti katalizator obnavlja neprekidno ili povremeno u kraćim razmacima. Stoga pri radu u industriskom obimu čvrsti katalizatori nepomično prisutni u prostoru, u kojem se vrši reakcija nisu dosada upotrebljavani kod takvih materijala pošto se oni mogu zameniti svežim katalizatorima samo posle prekida reakcije što bi učinilo sam postupak veoma skupim.

Zatim je bilo nađeno da se postupak hidrogenizacije može u velikoj meri usavršiti ako se radi postepeno, pod različitim okolnostima, proizvodeći prvo iz teških početnih materijala sa tačkom ključanja iznad nekih 325° C, u tečnoj fazi sa sitno razasutim katalizatorima proizvode, koji po svojoj tački ključanja spadaju u srednja ulja, a zatim obrađujući ove proizvode u gasovitoj fazi u prisustvu nepomičnih katalizatora u cilju dobijanja benzina. Zatim je bilo nađeno da se i početni materijal koji pored srednjih ulja sadrže znatnu količinu proizvoda sa višom tačkom ključanja daju obrađivati u gasovitoj fazi, ako su oni slobodni ili ako su oslobođeni od asfaltnih supstancija.

Sada smo mi pronašli da se korisni ugljovodonični proizvodi mogu spravljati iz tečnih, polu čvrstih ili topljivih ugljenastih materijala, koji se daju destilisati

i koji sadrže asfaltne supstance, ako se ovi početni materijali, a prvenstveno oni, koji nisu bili izloženi obradi u vrućem stanju na temperaturi iznad 800°C , posebno proizvodi destruktivne detilacije čvrstih ugljenastih materijala, obrađuju u tečnoj fazi hidrogenišućim gasovima, naime vodonikom ili gasovima koji sadrže dovoljno slobodnog vodonika, u dodiru sa katalizatorima, koji se ne daju zatrovati sumporom, a imaju dobro hidrogenišuće delovanje u visokoj koncentraciji sa potrošnjom između 0,2 i 1,5 kgr a najradije između 0,3 i 0,8 kgr na sat po litru prostora u kojem se vrši reakcija pod pritiskom od bar 50 atmosfera i na temperaturi između 270° i 420°C , najradije ispod 400°C a naročito ako se radi sa jakim ili dovoljno jakim hidrogenišućim katalizatorima za vreme najmanje glavnog dela obrade između 300° i 380°C i udešavajući ove okolnosti tako da sadržina asfaltnih supstanc a naročito asfalta bude smanjena bar za 90% i da se ponovo stvara manje nego li 5%, a još bolje ispod 2,5% gasovitih ugljovodonika, sračunatih kao ugljenik prema ugljeniku u početnom materijalu i manje nego 20% produkata sa tačkom ključanja ispod 350°C .

Postupak prema ovom pronalasku spominjaće se u daljem tekstu u cilju kratkoće kao „hidrogenizacija pri niskoj temperaturi“.

Pomenuta hidrogenizacija pri niskoj temperaturi može se sprovoditi pomoću obradivanja pod strožijim uslovima, na pr. novim podizanjem temperature u dobnijem delu istog ili sledećeg suda u kojem se vrši reakcija. Mogu se na pr. upotrebiti temperature od 430° , 450° , 480°C i više i pod ovim strožijim uslovima može da se dode do veće gazifikacije.

Pri hidrogenizaciji na niskoj temperaturi a naročito pri radu sa jakim ili dovoljno jakim katalizatorima za hidrogenaciju obično je veoma važno, da pretežni deo prostora u kojem se vrši reakcija bude održavan na temperaturi ispod 380°C tako da asfaltne supstance a naročito asfalti budu dovoljno redukovani i da ne budu izloženi višim temperaturama tamo gde se one zatim primenjuju. Temperatura reakcije održava se prvenstveno ispod 380°C , toliko dugo, dok sadržina asfaltnih supstanc a u smeši reagenasa, a najčešće samih asfalta, ostaje iznad 2%.

Potrebno je da se prethodnim ogledima utvrdi za svaki pojedini početni materijal i katalizator najpovoljnija temperatura u gore označenim granicama. Povećanje temperature pod inače sličnim okolnostima ispoljavaće težnju ka povećanju ga-

zifikacije i obrnuto. Pri datom sklopu okolnosti za redukovanje asfaltnih supstanc a postoji jedna približno najpovoljnija oblast temperaturskih uslova, koju u svakom posebnom slučaju treba unapred odrediti da bi se dobili najbolji rezultati.

Pri hidrogenizaciji na niskoj temperaturi naročito je povoljno da se dopusti postepeno povećanje temperature materijala koji prolazi kroz zonu u kojoj se vrši reakcija. Ako se to želi može se upotrebiti nekoliko sudova u kojima se vrši reakcija, koji će biti vezani na red i koji će imati sve veće temperature. Ako se želi, proizvodi reakcije mogu se uzimati između bilo koja dva suda.

Temperatura na kraju hidrogenizacije na niskoj temperaturi obično se održava za 10 do 100° viša a najradije za 20 do 80°C više nego na početku, naročito kod katrana niske temperature od mrkog ili bituminskog uglja. Na pr. na mestu uvođenja početnih materijala u zonu hidrogenizacije na niskoj temperaturi može se održavati temperatura od oko 300° do 360°C a na mestu odvođenja temperatura od 360° do 400°C . U nekim slučajevima, na pr. u izvesnim slučajevima gde se upotrebljavaju drugi početni materijali no što su napred pomenuti katrani niske temperature razlike temperature na početku i na kraju reakcije mogu da budu veće na pr. sve do 200°C pri čemu krajnje temperature mogu da izlaze i izvan maksimuma označenog za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi.

Obično u oblasti temperatura hidrogenizacije na niskoj temperaturi, ako se u ovoj hidrogenizaciji upotrebljavaju temperature iznad 380°C , materijali imaju ovu temperaturu iznad 380°C manje nego u toku jedne petine njihovog upuknog zadržavanja u zoni reakcije, ako se upotrebljavaju jaki ili dovoljno jaki katalizatori. Za vreme povećanja temperature može se dešavati i privremeno opadanje temperature na pr. na mestu uvođenja rashladujućih agensa, tako da ako bi se temperature nanosile na diagram, njihovo povećanje ne bi išlo po pravougaoniku već po izlomljenoj liniji, koja bi ličila na zupce jedne testere. U početku reakcije kao i dobnije, temperature treba da se održavaju toliko nisko da bi se izbeglo zaprljanje katalizatora naslagama asfaltnih supstanc a. Ona se mora tako izabrati i podesiti da ugljovodonični materijali ne bi preuzimali suviše vodonika, jer bi to vedilo pahuljičanju (flokulaciji) asfalta i da rascepljujuće delovanje ne bi izašlo iz gore označenih granica. Povećanje temperature treba da bude izabrano tako da pri dostizanju viših temperatura, tamo gde se ove upotrebljavaju, što će re-

či da pri dostizanju temperatura oko 400°, one asfaltne supstance, koje mogu da budu oborene (pomoću ugljovodonika bogatih vodonika budu u stvari potpuno redukovane.

Temperatura u zoni reakcije može da se podešava uvođenjem hladnijeg gasa ili ulja na koji bilo željeni način ili pak pomoću naprava kroz koje protiču rashladjući fluidi.

Kao rashladjući gasovi obično se upotrebljavaju sami gasovi koji vrše hidrogenizaciju tako da na pr. oko polovine gasova, koji vrše hidrogenizaciju može da bude uvedeno kroz zagrejač a druga polovina kroz mlaznice za uvođenje sredstva za hlađenje.

Tačke uvođenja rashladjućih agensa u prostor, u kojem se vrši reakcija u cilju regulisanja temperature mogu biti raspodeljene prema postojećoj potrebi. Utvrđeno je da se pri hidrogenizaciji na niskoj temperaturi stvaranje gasovitih ugljovodonika obično smanjuje do minimuma ako se više rashladjućeg sredstva uvodi u prvi deo naprave nego li u ostali. Tako se na pr. 50 do 85% sveukupne količine gasa za hlađenje može uvesti u prvu trećinu prostora, u kojem se vrši reakcija. Ovo se da izvesti na najrazličitije načine, na pr. na taj način što bi se u prvom delu, na pr. u prvoj trećini prostora, u kojem se vrši reakcija rasporedio veći broj mesta za uvođenje sredstva za hlađenje nego li u ostalom delu toga prostora.

Utvrđeno je da je za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi neobično povoljno ako se pri radu sa nekoliko sudova u kojima se vrši reakcija vezanih na red, temperatura podešava odgovarajućim hlađenjem vodova, koji spajaju ove sudove. Za ovu svrhu spoljne površine spojnih cevi mogu da budu snabdevene površinama zračenja kao što su na pr. okrugle ploče, rebra ili trnovi. Da bi se postiglo što intenzivnije hlađenje, ovi vodovi mogu pored toga da budu opkoljeni košuljicama kroz koje bi se propuštala voda, para ili brza vazдушna struja. Podešavanjem brzine proticanja sredstva za hlađenje kroz košuljicu može se lako podešavati temperatura reagenasa koji prolaze kroz ove vodove. Ovi vodovi mogu takode da dobiju oblik naprave za razmenu toplote, kroz koju bi se jedan ili više reagenasa, na pr. vodonik, propuštalo tako, da razmenjuju svoju toplotu sa materijalima koji prolaze kroz vod, prvenstveno sa suprotnim strujanjem. Često je poželjno da se izbegne veće smanjenje temperature u vodovima od 20° C. Isto tako može se istovremeno upotrebiti više raznih načina za podešavanje tempe-

perature.

I druge okolnosti pod kojima će se vršiti reakcija neajbolje je odrediti prethodnim ogledima, na pr. proizvedenu količinu i pritisak. Pritisaci koji se obično upotrebljavaju nalaze se iznad 150 atmosfera, prvenstveno između 200 i 400 atmosfera. Tamo gde bi to dalo bolje rezultate mogu da se upotrebe i veći pritisci od 500, 600, 700, 1000 atmosfere. Povećanje proizvodnje skopčano je sa težnjom ka smanjenju gasifikacije ali istovremeno i sa težnjom ka smanjenju redukcije asfaltnih supstancija. U raznim stupnjevima hidrogenizacije na niskoj temperaturi mogu biti upotrebljeni razni pritisci, na pr. stupnjevi sa povećanjem pritiska ili sa smanjivanjem pritiska, kako kad bude potrebno.

Gasovi, koji će se upotrebiti u hidrogenizaciji na niskoj temperaturi mogu da se sastoje iz samog vodonika ili iz smeša, koje sadrže vodonik, kao što je na pr. smeša vodonika sa azotom ili amonijakom ili vodeni gas ili vodonika sa ugljen dioksidom, vodonik sulfidom, vodenom parom ili metanom ili drugim ugljovodonicima, pri čemu bi se količina primesa podešavala prvenstveno u skladu sa ciljem koji se ima u vidu.

Količine vodonika ili gasova, koji ga sadrže koja će se upotrebiti, treba da se odabere prema okolnostima. Obično se upotrebljava 1000 do 1500 kubnih metara vodonika po toni materijala, koji se obrađuje a u većini slučajeva sa uspehom se upotrebljava 1500 do 3000 m³, recimo 2000 m³. U raznim delovima prostora u kojem se vrši reakcija mogu se održavati razne srazmere vodonika. Gasovi se mogu upotrebljavati u stanju proticanja ili, ako bi se to želelo, u kruženju naročito ako se drže pod stalnim pritiskom i obično uz podešavanje njihovog sastava. Prilikom hidrogenizacije na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku odigrava se blago pretvaranje pri kojem se asfaltne supstance redukuju a da pri tome ne nastupi taloženje u prostoru reakcije i zagadivanje katalizatora.

Kao posledica ovoga mogu se upotrebiti čvrsti katalizatori stalno i nepokretno prisutni u prostoru reakcije i jedna od glavnih prednosti ovoga sastoji se u tome, što se katalizator može upotrebiti u znatno većoj koncentraciji u poređenju sa materijalima, koji treba da budu obrađeni hidrogenišućim gasovima, nego što je to slučaj pri upotrebi razasutog (disperzovanog) katalizatora. Nepokretni katalizator može da ispunjuje skoro ceo prostor u kojem se vrši reakcija ili veliki njegov deo može, na pr. da bude prisutan u srazmeri

od 100 procenata po zapremini i više u odnosu na ugljenasti materijal, koji se bilo u kojem trenutku nalazi u prostoru reakcije a može da se upotrebi i u manjim koncentracijama. Hidrogenizacija na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku može se izvoditi takode i sa velikim koncentracijama katalizatora razasutog po materijalu, koji učestvuje u reakciji na pr. najmanje 10 procenata aktivne katalitične supstance a još bolje više od 20 procenata, sračunatih prema količini ugljenastog materijala prisutnog u prostoru reakcije, recimo 25 do 30 procenata ili oko toga. Ako bi se želelo mogu se istovremeno upotrebiti i nepokretni i razasuti po materijalu katalizatori.

Početni materijali koji mogu da budu izloženi hidrogenaciji na niskoj temperaturi prema pronalasku jesu ugljovodonične smeše, koje sadrže asfaltne supstance i obično imaju 25 do 75% svojih sastojaka sa tačkom ključanja iznad 350° C. Hidrogenizacija na niskoj temperaturi naročito je podešena za obradivanje ugljovodoničnih smeša, koje sadrže asfalte relativno niske molekularne težine, koji se daju relativno lako redukovati. Pogodnost materijala, koji sadrži asfalte za obradu putem hidrogenizacije na niskoj temperaturi može se sa približnom tačnošću odrediti mikroskopskim ispitivanjem. Materijal, koji je pod mikroskopom sa 200 kratnim ili bolje više, na pr. 300 kratnim uveličanjem svetla što će reći homogen, ili koji pokazuje samo nekoliko tamnih mrlja pogodan je za obradivanje novim postupkom, dok ako se ustanovi struktura slična saću ili se zapaze više tesno nagomilanih mrlja materijal je nehomogen i po pravilu nije bez daljega podesan za obradu. Da bi se ovo ispitalo, obično se tečni materijal, na pr. katran, prvo zagreje na temperaturu između 120° i 240° C, pa se zatim filtrira jedan ili više puta kroz porozne ploče, pre nego što se podvrgne samom mikroskopskom ispitivanju. Ovo mikroskopsko ispitivanje obično pokazuje da li početni materijal sadrži asfalte u nepodesnom stanju disperzije.

Nezavisno od suviše velike sadržine asfaltnih supstancija ili nepodesnog stanja disperzije asfalta, činjenica da početni materijali sadrže supstance koje dovode do penušanja, može ih učiniti nepodesnim za obradu putem hidrogenizacije na niskoj temperaturi. Naročito su kao po pravilu nepodesne one supstance, koje se pri destilisanju pod razredenošću (10 do 12 mm. živnog stuba) jako penušaju pre no što dostignu temperaturu 325° C.

Prema tome da bi se odredila pogodnost materijala za hidrogenizaciju na ni-

skoj temperaturi preporučljivo je, da se izvrši i mikroskopsko ispitivanje i destilisanje pod razredenošću.

Početni materijali, koji su podesni za obradu, sadrže u glavnom produkte destilacije čvrstih ugljenastih materijala kao što su na pr. katrani dobiveni na temperaturama ispod 300° C naročito katrani dobiveni karbonizacijom na niskim temperaturama. Tečni produkti destilacije drugih čvrstih tela, koja se daju destilisati kao što su uljani škrljci, masni pesak, asfaltne stene, treset i drvo, naročito ako su dobiveni pod umerenim okolnostima mogu se sa uspehom obrađivati. Produkti, koji sadrže asfaltne supstance i koji semogu dobiti izvlačenjem pomoću pritiska ili razornom hidrogenizacijom čvrstih ugljenastih materijala kao što su ugljevi, načunajući tu i mrki ugalj i bituminozni ugalj, ili i jednim i drugim postupkom istovremeno, mogu takode pod izvesnim podesnim okolnostima da budu obrađene hidrogenizacijom na niskoj temperaturi. Produkti dobiveni obradivanjem disperzija uglja u ulju sa malim količinama vodonika na visokim temperaturama i pritiscima predstavljaju takode podesne materijale. Drugi podesan materijal jeste butanski ekstrakt iz produkta dobivenog razornim hidrogenizovanjem mrkog uglja. Mogu se takode obrađivati i pomešana bazisna i asfaltno bazisna mineralna ulja ili njihove frakcije sa visokim tačkama ključanja. Mogu se takode obrađivati i produkti, dobiveni destilisanjem, krakovanjem (ekstrakcijom) izvlačenjem ili hidrogenizacijom mineralnih ulja, na pr. ostaci dobiveni pri krakovanju gasnih ulja, ili produkti sa visokom tačkom ključanja dobiveni polimerizovanjem ili kondenzovanjem ugljenastih materijala niske molekularne težine i sa sadržinom asfaltnih supstancija. Postupci, u kojima su ovi početni materijali dobiveni, kao što su na pr. razorne destilacije, treba prvenstveno da budu blage prirode da se ne bi stvarali materijali, koji sadrže takve asfaltne supstance, koje se teško daju redukovati u postupku hidrogenizacije na niskoj temperaturi. Može da bude veoma povoljno da se jedan deo asfalta iz početnih materijala ukloni prethodnom obradom pre hidrogenizacije na niskoj temperaturi. Katrani, dobiveni pri niskoj temperaturi iz mrkog uglja, a isto tako i katrani dobiveni pri niskoj temperaturi iz bituminoznog uglja naročito su podesni dok su se katrani dobiveni suvom destilacijom uglja, naročito bituminoznog uglja, na temperaturama iznad 800° C pokazali kao manje pogodni za postupak prema ovom pronalasku. Od pomenutih početnih materijala pr-

venstveno se odabiraju ovi, koji zadovolje već pomenuta ispitivanja.

Sadržina asfalta u početnim materijalima ne treba da prevazilazi određenu granicu ako se hoće obezbediti neprekidnost postupka. Kod produkata mrkog uglja sadržina asfalta u smeši izloženoj hidrogenizaciji na niskoj temperaturi ne treba prvenstveno da bude iznad nekih 20% ili je bolje da bude ispod 5% a kod produkata bituminoznog uglja treba prvenstveno da ne bude iznad 15% a po mogućnosti ispod 4% sračunatih kao procenat celokupne količine uvedenog materijala, računajući tu i sredstva za razblaživanje ako bi ih bilo. Kod ostataka krakovanja gasnog ulja sadržina asfalta treba da bude prvenstveno ispod 12% a kod krakovanih ulja ispod 7%. Ovo bi bili grubi podaci, koji ne treba da ograničuju pronalazak.

Sadržina asfalta u početnim materijalima za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi ili u produktima reakcije i t. sl. koji su navedeni u ovom opisu određuje se na sledeći način, ako nije propisan kakav drugi, kao što je na pr. Holde-ov.

2 grama ulja u kojem želimo da odredimo sadržinu asfalta rastvore se u 5 cm³ benzola. 100 cm³ Kahlbaum-ovog benzina (što će reći benzina za analize koga izrađuje nemačka firma Kahlbaum) dodaje se ovom rastvoru. Zatim se sve ostavi da stoji 8 sati u mraku na običnoj temperaturi. Oboreni asfalt se ocedi i ispere Kahlbaumovim benzinom. Zatim se isprani asfalt rastvori u benzinu, dobiveni rastvor se procedi, benzin iz njega ispari i zaostali asfalt izmeri.

Materijali, koji nisu podesni za obradu hidrogenizacijom na niskoj temperaturi i koji na pr. ne odgovaraju prema gore pomenutom mikroskopskom ispitivanju ili prema destilisanju pod razredenošću mogu se učiniti sposobnim za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi pomoću odgovarajućeg prethodnog prečišćavanja. Naročito je zgodno da se takvi početni materijali ili njihove frakcije izlože blagoj obradi vodonikom na temperaturi ispod one, pri kojoj se javlja penušanje kod materijala, koji se penušaju, po pravilu ispod 300° C najbolje na temperaturi između 100° i 275° C tako da se štetni sastojci učine neškodljivim. Ova blaga prethodna obrada obično se izvodi pod pritiskom između 20 i 500 atm. recimo 150 do 400 atm. u dodiru sa katalizatorima za hidrogenizaciju koji, ako se to želi, mogu da se nepomično nalaze u prostoru reakcije. Ako se želi mogu se upotrebiti i katalizatori rasprostrti u samom materijalu. Ovako obrađeni materijali mogu da prelaze nepo-

sredno u zonu hidrogenizacije na niskoj temperaturi ali je bolje da se prethodno zagreju na pr. u jednom zagrejaču ili razmenjivaču toplote postavljenom na njihovom putu.

U izvesnim slučajevima željenim rezultatima vode i druge prethodne obrade kao što su na pr. obrađivanje vodonikom, da bi se smanjila sadržina asfalta, na pr. na temperaturi između 300° i 475° C i pod pritiskom između 100 do 600 atm. ili sredstvima za rastvaranje sa odabiranjem ili za obaranje asfalta ili sredstvima za adsorpciju ili hemisko prečišćavanje. Zgodno je da se najpodesnija prethodna obrada i za to najpovoljnije okolnosti utvrde pomoću prethodnog oglada i da se na taj način dobiveni produkti zatim ispituju mikroskopski ili destilisanjem pod razredenošću da bi se približno utvrdilo da li sad predstavljaju podesne početne materijale za obradu putem hidrogenizacije na niskoj temperaturi. Ako se želi, može biti primenjeno nekoliko raznih prethodnih obrada.

Da bi se kod hidrogenizacije pri niskoj temperaturi prema ovom pronalasku dobili dobri rezultati, materijali koji se obrađuju treba da ne sadrže nikakvog ili skoro nikakvog pepela i slične čvrste materije. Oni treba da imaju u najgorem slučaju manje nego 0,1% a još je bolje ako bude i manje nego 0,05% pepela a ako bi sadržina pepela bila veća njih treba osloboditi pepela do ispod gore označene granice.

Oslobađanje od pepela a prema potrebi i uklanjanje čvrstih supstancama iz početnih materijala, koji sadrže pepeo u rastvorenom ili veoma sitnom obliku tako da se ne može ocediti, može se postići na lak način ako se ove supstance budu obrađivale zakišljenim supstancama sa velikom aktivnom površinom kao što su zemlja za izbleđivanje, zemlja za valjanje sukna, silicijumova kiselina, aktivni ugalj i t. sl. Tada se pepeo i drugi čvrsti sastojci ako ih ima daju bez poteškoća ukloniti fizičkim postupcima na pr. procediranjem, centrifugovanjem ili taloženjem, što se verovatno postizava zahvaljujući činjenici što su gore opisanom obradom pretvoreni u grublje rasprostrti oblik.

Pomenuto obrađivanje pomoću supstancama sa velikom aktivnom površinom može da se vrši na običnoj ili na povišenoj temperaturi na pr. na 50° do 300° C ili iznad toga; može se takode upotrebiti i povećani pritisak na pr. od 5, 10 ili 50 atm. ili iznad toga. Zakišeljavanje supstancama sa velikom aktivnom površinom može da se izvrši putem zasićavanja raztvorima kiselina ili kiselih soli. Zakišeljene supstance

mogu međutim da budu obrađene kiselinama u stanju gasa ili pare, na pr. vodonik hloridom.

Kao kiseline, naročito neorganske kiseline ovde dolaze u pitanje na pr. mineralne kiseline kao što su sumporna kiselina, hlorovodonična kiselina ili fosforna kiselina ili sumpor dioksid ili vodonik sulfid. Mogu se šta više, upotrebiti i organske kiseline kao što su na pr. mravlja kiselina, sirćetna kiselina ili oksalna kiselina. Mogu se sa uspehom upotrebiti i amonijumove soli na pr. amonijum sulfid, amonijum sulfat ili bisulfat ili amonijum oksalat. Kao kisele soli mogu se sa dobrim rezultatom upotrebiti kisele soli sumporne i fosforne kiseline. U koliko kiseline ili amonijumove soli ne napadaju u znatnom stepenu početne materijale one se mogu upotrebiti i bez supstanca sa velikom površinom.

Pomenuto uklanjanje pepela a prema potrebi i drugih čvrstih primesa može se izvesti i obradom ugljen dioksidom, samim ili zajedno sa drugim gasovima ili parama, naročito amonijakom ili amonijum karbonatom ili amonijum bikarbonatom u prisustvu vode. I pri ovoj obradi može da bude poželjno prisustvo supstanca sa velikom površinom. Obrada se izvodi prvenstveno pod povišenim pritiscima od 5, 10, 100 ili više atm. i obično pri povišenoj temperaturi od oko 100° do 400° C.

Da bi se postigli dobri rezultati poželjno je da smeša, koja se izlaže hidrogenizaciji na niskoj temperaturi sadrži najmanje 25 do 75% srednjih ulja (200° do 350° C) pošto inače može doći do pahuljičanja (flokulacije) asfaltnih supstanca. Može da bude od koristi takode i dodavanje sredstava za razblaživanje koja mogu imati ulogu sredstava za rastvaranje asfaltnih supstanca ili mogu potpomagati rastvorljivost asfaltnih supstanca ili mogu da deluju kao sredstva za razblaživanje koja treba da smanje koncentraciju asfalta na pr. kada početni materijali imaju toliko visoku sadržinu asfaltnih supstanca na pr. iznad gore navedenih granica, da može doći do njihovog pahuljičanja ili tada, kad oni ne sadrže u opšte ili ne sadrže u dovoljnoj količini srednja ulja. Dodavanjem sredstava za razblaživanje koncentracija asfalta u smeši reagenasa može da se podesi tako da bude ispod navedenih granica tako da se u stvari svi tečni ili polu čvrsti materijali koji sadrže asfaltne supstance mogu obrađivati prema postupku, koji sačinjava ovaj pronalazak bez obzira na prvobitnu sadržinu asfalta, jedino pod pretpostavkom da se asfaltne supstance ne daju suviše teško redukovati. Treba da se upotrebe takva sredstva za razblaživanje, ko-

ja ne izazivaju pahuljičanje asfalta ili smola.

Kao primeri sredstava za razblaživanje, koja se mogu dodavati prema ovom pronalasku mogu da posluže naročito ciklični ugljovodonici kod kojih se granice oblasti tačke ključanja nalaze sasvim ili većim delom u granicama tačke ključanja srednjih ulja. Najradije se uzimaju takvi ugljovodonici, koji se pod okolnostima koje vladaju prilikom reakcije samo hidrogenizuju i to veoma teško, tako da se oni mogu lako upotrebiti u kruženju, što će reći da se sredstva za razblaživanje izvlače iz produkata reakcije i ponovo upotrebljavaju radi dodavanja svežim početnim materijalima. Podesna sredstva za razblaživanje jesu: naftalin, antracen, piren i slični više jezgri aromatični ugljovodonici i njihove smeše kao i delom hidrogenizovani više jezgri aromatični ugljovodonici kao što su tetra naftalin, ili frakcije katrana, asfaltno bazisnih ili mešovito bazisnih mineralnih ulja ili produkata razorne hidrogenacije, koje sadrže aromatične više jezgrene ugljovodonike, i t. sl. U slučaju kada se kao sredstva za razblaživanje upotrebljavaju srednja ulja, katrana, kiseonikova jedinjenja, koja ona sadrže redukuju se u velikoj meri tako da se njihova kakvoća poboljšava; poboljšana srednja ulja mogu tada bez naročitih predostrožnosti da se razorno hidrogenišu da bi izdvojila benzine u prisustvu katalizatora, koji bi inače mogli da budu jako smanjeni u svom delovanju u slučaju kada bi početni materijal sadržao jedinjenja kiseonika.

Ako se obrađivanje gasovima, koji hidrogenišu, vrši u nekoliko stupnjeva, može se takode sa uspehom upotrebiti i više raznih sredstava za razblaživanje pomešanih jedno sa drugim ili jedno posle drugog ili na jedan i drugi način.

U pomenutim raznim stepenima mogu se prema prirodi sredstava za razblaživanje upotrebljati u svakom stepenu hidrogenizacije na niskoj temperaturi upotrebiti razni katalizatori.

Ovakav rad sa raznim sredstvima za razblaživanje ima naročito važnost onda, kada se početni materijali pošto prođu kroz hidrogenaciju na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku izlažu strožijoj obradi kao što je na pr. cepanje, hidrogenizacija ili hidrogenizacija u cilju aromatizovanja. Prvi stepen izvodi se sa uspehom u prisustvu ugljovodoničnih sredstava za razblaživanje, koja su relativno siromašna u vodoniku, čije se tačke ključanja nalaze u granicama tačke ključanja srednjih ulja i koja se prvenstveno sastoje ili većim delom sadrže ciklične, a naročito

više jezgrene ugljovodonike, čija je sadržina vodonika toliko mala, da oni ne izazivaju obaranje asfaltnih supstancija pri čemu su radni uslovi ovoga stepena takvi, a naročito su katalizatori koji su pri tome upotrebljeni, takvi, da sredstva za razblaživanje ne preuzimaju vodonik u kojem bilo znatnijem stepenu. Drugi stepen i, kako je kada slučaj, svi ostali stepeni mogu da rade u prisustvu ugljovodoničnih sredstava za razblaživanje sa većom sadržinom vodonika od sredstava za razblaživanje, upotrebljenih u prvom stepenu, na pr. dekahidronaftalina.

Sredstva za razblaživanje bogata u vodoniku imaju nad sredstvima siromašnim u vodoniku tu prednost, što se njihova hemiska priroda ne menja tako lako čak ni u prisustvu katalizatora koji za vreme reakcije imaju jako hidrogenizujuće delovanje i što ne troše vodonik. Prema tome njihova upotreba čini rad jeftinijim i stalnijim pošto se ova sredstva za rastvaranje mogu neprekidno upotrebljavati ponovo bez dehidrogenizacije.

Sredstva za rastvaranje za prvi stepen obuhvataju na pr. frakcije srednjih ulja katrana i produkata, koji se dobijaju razornom hidrogenizacijom ugljenastih materijala. Frakcije srednjih ulja sa niskom tačkom ključanja na pr. one, čije se tačke ključanja nalaze između 190° i 225° C sa uspehom se upotrebljavaju kao sredstva za razblaživanje. Veoma su podesni u svojstvu sredstava za razblaživanje ciklični više jezgri ugljovodonici kao što su naftalin, antracen, hrizen, piren i t. sl. i njihove smeše kao i frakcije, koje njih sadrže. Za ovu svrhu mogu se takođe upotrebljavati i delom hidrogenizovani više jezgri ugljovodonici kao što je tetra hidro naftalin.

Naročito je pogodno upotrebljavati kao sredstvo za razblaživanje ona ulja, koja se dobijaju iz produkata raznih stepena obrade i upotrebljavati ova sredstva za razblaživanje u neprekidnom kruženju u ovom stepenu.

Na pr. sredstva za razblaživanje koja ostaju nepromenjena odvajaju se od produkata reakcije i smešaju se sa svežim početnim materijalima.

Proizvodi koji se dobijaju iz prvog stepena oslobadaju se, ako se to želi, od parafinskih voskova, ako njih tamo ima.

Katalizatori koji se u glavnom upotrebljavaju u hidrogenizaciji na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku jesu sulfidi teških metala a naročito onih iz 5, 6 i 7 grupe periodične tablice elemenata ili iz grupe gvožđa ili su to katalizatori koji ih sadrže. Naročito se mogu upotrebiti ve-

oma aktivni sulfidi, koji se dobijaju rastavljanjem tio-soli ili sulfidizacijom na visokoj temperaturi i pritisku ili postupkom koji povlači obaranje polisulfida iz vodenih rastvora. Mogu se takođe upotrebiti i druga jedinjenja pomenutih metala kao na pr. oksidi, hidroksidi, fosfati, halidi (soli halogenih kiselina) tio-soli, karbonati, soli organskih jedinjenja i t. sl. i mnogi od ovih jedinjenja pod okolnostima, pri kojima se vrši reakcija, pretvaraju u sulfide. Ako se želi nekoliko ovih supstancija može da se upotrebi zajedno ili u smeši jedno sa drugim.

Ako se želi gore pomenutim jedinjenjima teških metala mogu se dodavati sulfidi ili oksidi drugih metala ili jedno i drugo kao po želji i metaloidi na pr. halogen u obliku slobodnog halogena, vodonik halogeni ili supstance, koje pod okolnostima reakcije daju slobodan halogen ili vodonik-halogene, na pr. organska jedinjenja haloida ili sumpor, selen ili telur ili jedinjenja ovih metaloida.

Ako se želi katalizatori mogu da budu nošeni na naročitim materijalima za nošenje.

Nezavisno od onoga što je već bilo navedeno u vezi sa radom sa sredstvima za razblaživanje veoma je povoljno da se nekoliko različitih katalizatora poredaju jedan iza drugog u jednom ili više sudova u kojima se vrši reakcija. Naročito dobri rezultati postižu se ako se početni materijal propusti prvo preko katalizatora slabije aktivnosti u pogledu hidrogenizacije (na pr. smeša molibdena kiseline i magnezije ili sulfida ili oksida gvožđa, mangana, kobalta, cinka ili srebra ili takođe katalizatora, koji po sebi imaju jaku aktivnost u pogledu hidrogenizacije, ali koji su bili dugo vremena u upotrebi, pa im je time smanjena aktivnost) a zatim preko katalizatora jače aktivnosti u pogledu hidrogenizacije (na pr. tungstenovog ili molibdenovog sulfida). Obično manji deo, recimo do prve trećine prostora hidrogenizacije na niskoj temperaturi sadrži katalizatore slabijeg hidrogenišućeg dejstva.

Radna temperatura prilagođava se između ostalih stvari specifičnim osobinama, koje izabran katalizator ima u pogledu hidrogenizacije i sposobnost cepanja hemiskih jedinjenja i prema tome u svakoj od zona ili stupnjeva u kojoj se upotrebljavaju drugi katalizatori mogu da budu upotrebljene druge temperature.

U koliko je aktivnost katalizatora veća u toliko se niža temperatura može upotrebiti. Na pr. pri hidrogenizaciji na niskoj temperaturi katrana mrkog uglja uz katalizatore jake aktivnosti u pogledu

hidrogenizacije, na pr. sulfide metala iz 5 ili 6 grupe periodičnog sistema, a naročito sulfide molibdena i tungstena, a naročito uz one, koji su dobiveni sulfidizacijom pod strogim uslovima ili rastvaranjem tio-soli, upotrebljavaju se temperature od najmanje 270° C a još bolje najmanje 290° C. Kada se upotrebljavaju katalizatori, koji imaju dovoljno jaku aktivnost u pogledu hidrogenizacije dolaze u pitanje temperature od 340° C i više. Kao primeri katalizatora, koji imaju dosta jako hidrogenizujuće delovanje mogu da budu navedeni: a) sulfidi metala 5 ili 6 grupe periodičnog sistema, čije je hidrogenišuće delovanje bilo smanjeno dodavanjem drugih sulfida ili drugih jedinjenja, na pr. metalnih oksida fosfata, halida (soli haloidnih kiselina) i t. sl. ili upotrebom oksida metala iz 5 ili 6 grupe; b) oksidi metala iz 5 ili 6 grupe periodičnog sistema i c) sulfidi kobalta i nikla. Najveća početna temperatura koja se može dopustiti zavisi od prirode početnog materijala, koji se izlaže hidrogenizaciji na niskoj temperaturi na pr. kod nekih normalnih katrana mrkog uglja niske temperature najviše početna temperatura, koja se može dopustiti pri upotrebi jakih hidrogenišućih katalizatora iznosi 350° do 360° C dok pri upotrebi katalizatora sa dovoljno jakim delovanjem u smislu hidrogenizacije pomenuta maksimalna temperatura sa istim početnim materijalima može da bude oko 370° do 380° C. Najmanje 10% prostora reakcije, u kojem se nalazi katalizator održava se prvenstveno na ovim maksimalnim početnim temperaturama ili na još nižim. Kod katalizatora slabe hidrogenizujuće aktivnosti na pr. drugih oksidnih katalizatora ili sulfida sa slabom aktivnosti u pogledu hidrogenizacije, na pr. gvožđa, mangana, cinka i t. sl. ili drugih metalnih jedinjenja mogu da se upotrebljavaju početne temperature između 350° i 400° C. Gornji podaci navedeni su međutim jedino kao gruba uputstva a ne kao strogo pravilo koga se treba pridržavati i u svakom slučaju poželjno je vršenje prethodnih oglada u cilju određivanja najpogodnije temperature.

Jedan katalizator ima jaku ili dosta jaku aktivnost u pogledu hidrogenizacije ako on odgovara sledećim uslovima, naime, ako je on u stanju da po litru prostora u kojem se vrši reakcija i za svaki sat dovede u reakciju najmanje 150 litara i još bolje 250 litara vodonika ili još više i to pod sledećim uslovima:

Srednje ulje koje ključa između 200° i 325° C i ima specifičnu težinu 0,840, dobiveno iz mineralnog ulja destilacijom a

ako treba posle toga još obradeno ekstrakcijom, propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 200 atm. na temperaturi 405° C preko katalizatora, koga treba ispitati i koji se nepomično nalazi u prostoru reakcije pri čemu se potrošnja podesi na 1,5 kgr ulja po litru katalizatora na sat dok se na svaki kilogram ulja uvodi 3 m³ vodonika, izmerena pod normalnim pritiskom i temperaturom. Pod ovim okolnostima kao po pravilu dobija se 0,5 do 1 ili više kgr. benzina na sat po jednom litru katalizatora.

Količina vodonika, koji stupa u reakciju može da bude određena upoređivanjem analiza početnog srednjeg ulja i ukupnih produkata reakcije.

Naprava visokog pritiska, u kojoj se izvodi hidrogenizacija na niskoj temperaturi obično je spojena sa razmenjivačima toplote ili sa cevastim zagrejačima, koji se greju električnim pute mili plamenim gasovima a mogu zamenjivači i zagrejači da budu upotrebljeni istovremeno. Sama zona reakcije može da se sastoji iz jednog ili više na pr. stubu sličnih sudova visokog pritiska, koji su spojeni jedan sa drugim pomoću cevi i u koje se mogu uvoditi jake koncentracije disperzovanih katalizatora ili se ovi sudovi napune sasvim ili samo donekle supstancama, koje deluju kao katalizatori ili se katalizatori upotrebe na jedan i drugi način istovremeno. Katalizatori kojim se pune sudovi mogu da budu upotrebljeni u vidu komada naročitog oblika, na pr. kocki, piramida, prstenova, kupa, lopta, zvezdica, prizmi, grudvica, komada nepravilnog oblika ili komada kapljičastog oblika. Davanje naročitog oblika katalizatoru može da se izvede na poznati način na pr. istom izradom kao što je izrada pilula pod pritiskom ili pomoću presa za istiskivanje.

Ako bi se želelo, katalizatori mogu da stoje u korpama ili na tablama, sitima i t. sl. Katalizator se može rasporediti u prostoru reakcije nepravilno ili pravilno ali se mora voditi računa o tome da između grudvica katalizatora ostanu podesni međuprostori, koji će omogućiti lako prolazanje materijala. Prostor reakcije može takođe da bude snabdeven unutrašnjim konstrukcijama kao što su na pr. paralelno poredane ploče ili table ili t. sl. konstrukcijama na kojima se mogu rasporediti katalitične supstance. Iza zone reakcije nalaze se sredstva za prikupljanje i hlađenje produkata reakcije i njihovo odvajanje od gasova. Produkti reakcija mogu se takođe izvlačiti na svakom pogodnom mestu u celom postupku na pr. u radu sa više stupnjeva između dva koja bilo stupnja.

Produkti, koji nisu bili pretvoreni ili su bili samo nedovoljno pretvoreni mogu se ponovo propusti kroz ciklus ako treba, posle izvesnog doterivanja u meduvremenu, pod pretpostavkom da to neće učiniti smešu, u kojoj se vrši reakcija nepodesnom za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi.

U onim slučajevima u kojima bi se vraćanjem produkata u ciklus hidrogenizacije na niskoj temperaturi mogle pojaviti izvesne teškoće usled asfalta ili smola, kojih ima u početnom materijalu ili usled jednog i drugog, nezgoda se može izbeći uklanjanjem ovih supstancija pre hidrogenizovanja smeše početnog materijala i ponovo vraćanjem frakcija.

Uklanjanje supstancija, koje prouzrokuju smetnje može da bude izvedeno na pr. posle mešanja vraćanih frakcija sa početnim materijalom pri čemu bi se supstance oborene na taj način uklonile na kakav podesan način, na pr. taloženjem, cedenjem ili centrifugiranjem.

Štetne asfaltne supstance, kojih ima u početnom materijalu mogu se takođe ukloniti toliko da će sve smetnje biti otklonjene redukujućom obradom hidrogenišućim gasovima pre hidrogenizacije smeše svežeg početnog materijala i vraćanih frakcija. Ovo može da bude izvedeno na vrlo jednostavan način uvođenjem frakcija, koja se vraćaju na takvom mestu prostora u kojem se vrši reakcija na kojem se ovo redukovanje štetnih asfaltnih supstancija, kojih ima u svežem početnom materijalu, već odigralo. Ovo mesto lako se da utvrditi prethodnim ogledima.

Postupak hidrogenizacije na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku zasluhuje naročitu pažnju jer omogućuje da se iz veoma nečistih asfaltnih supstancija sa širokom oblasti ključanja neposredno proizvedu produkti vrste čistih mineralnih ulja bez primetnih gubitaka, koji bi poticali od gazifikacije. Tako se na pr. iz početnih polučvrstih crnih materijala kao što su katrani mrkog uglja dobijaju u neprekidnom postupku blede žuti pa čak i bezbojni proizvodi i to u stvari bez ikakvog stvaranja gasova. Šta više potrošnja katalizatora je naročito mala, zahvaljujući tome što je zaprljavanje katalizatora izbegnuto.

Bledo žuti ili bezbojni proizvod, dobiven hidrogenizacijom na niskoj temperaturi toliko je čist, da se sam proizvod ili njegova frakcija srednjega ulja može neposredno razorno hidrogenisati u stanju pare i u dodru sa katalizatorima jakog hidrogenišućeg delovanja, na pr. sulfidima metala šeste grupe periodičnog sistema na pr. u benzin. Benzini naročito visokog ok-

tanskog broja mogu se dobiti upotrebom ovih katalizatora na takvim materijalima za nošenje kao što je na pr. zemlja za izbledivanje, pri čemu je bolje da se ona na podesan način aktivira. S obzirom na neznatne gubitke gazifikacije u stapanju hidrogenizacije na niskoj temperaturi iz materijala bogatih asfaltnim supstancijama kao što su katrani, dobijaju se mnogo veće količine benzina nego što je to bio slučaj sa postupcima, koji su primenjivani pre ovog pronalaska.

Proizvodi, koji se dobijaju hidrogenizacijom na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku mogu se takođe izložiti krakovanju sa naročito dobrim uspehom ili cepanju ili aromatizujućim hidrogenizovanjima, u koliko ova još nisu bila pomenuta, naročito u prisustvu nepomično raspoređenih katalizatora ili, ako bi se to htelo, u drugim obradama posle u meduvremenu izvršenog izvlačenja pomoću sredstava za rastvaranje sa odabiranjem. Izvlačenje pomoću sredstva za rastvaranje može se takođe upotrebiti radi proizvodnje prečišćenih konačnih proizvoda.

U koliko početni materijali sadrže benzin ili u koliko se hidrogenizacija na niskoj temperaturi sprovodi pri kraju na višoj temperaturi iz produkata izvučenih iz postrojenja za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi mogu se izvoditi benzin dobrog kvaliteta ili proizvodi sa niskom tačkom ključanja koji mogu da budu upotrebljeni kao sredstva za rastvaranje.

Frakcije srednjih ulja iz proizvoda hidrogenizacije na niskoj temperaturi ili ponekad i ceo proizvod predstavlja izvrstan izvor goriva za dizel-motore a ponekad se mogu neposredno upotrebiti kao takve.

Hidrogenizacija na niskoj temperaturi može da bude upotrebljena takođe i za proizvodjenje ulja za podmazivanje dobrog kvaliteta od podesnih početnih materijala.

Govoreći u opšte, proizvodi hidrogenizacije na niskoj temperaturi mogu da budu upotrebljavani za iste svrhe kao i proizvodi mineralnih ulja približno istih karakteristika a naročito u pogledu oblasti ključanja.

U daljem izlaganju opisani su nekoji postupci oko izrade produkata hidrogenizacije na niskoj temperaturi i ako ovaj pronalazak nije ograničen samo na ove navedene postupke.

Od proizvoda dobivenog pri hidrogenizaciji na niskoj temperaturi prema ovom pronalasku, obično se destilisanjem odvajaju frakcije niske tačke ključanja vrsta benzina i gasnog ulja na pr. frakcije koje ključaju sve do oko 300°, 325° ili 350° C. U slučaju proizvoda koji sadrže vosak,

na pr. proizvoda dobivenih iz katrana mrkog ulja ostatak se može osloboditi voska odmah, pri čemu je za proizvođenje tvrdog i mekog parafinskog voska naročito pogodan postupak u nekoliko stepena, ili se mogu odvojiti njegove frakcije koje ključaju na pr. između 325° i 360° C. ili iznad toga, i tek tada osloboditi voska. Ostatak koji ostane posle oslobađanja od voska predstavlja dobro ulje za podmazivanje. Najlakše frakcije pomenutog ostatka mogu se upotrebiti za poboljšanje viskoziteta gasnog ulja.

Parafinski vosak, koji se dobije odlikuje se naročito čistom a naročito je podesan za dalje pretvaranje. Na pr. parafinski vosak dobiven uklanjanjem voska iz ostatka ili njegove frakcije ili deo ostatka, koji nije oslobođen parafinskog voska može da bude izložen razornoj hidrogenizaciji pod pritiskom u prisustvu katalizatora najbolje na materijalima za nošenje.

Posle razorne hidrogenizacije dobiveni se proizvod obično podeli u nekoliko frakcija. Na pr. na frakciju benzina sa niskom tačkom ključanja, koja ključa sve do oko 100° do 125° C ili nešto više, na frakciju benzina sa višom tačkom ključanja, čija se oblast ključanja nalazi između 125° i 200° C ili nešto iznad toga, zatim frakciju gasnog ulja koja ključa na pr. između 170° i 300° ili 325° C ili nešto iznad toga i ostatak. Na taj se način uz minimalnu moguću gazifikaciju dobija benzin visokog oktanskog broja.

Frakcija benzina niske tačke ključanja odlikuje se visokom sadržinom sastojaka postojanih u pogledu detonacije; ona se može mešati sa benzinom, dobivenim u prvom stepenu (hidrogenizacije na niskoj temperaturi) i na taj način benzin čija će se tačka ključanja nalaziti u željenoj oblasti uz dobar oktanski broj. I frakcija benzina više tačke ključanja može da se dodaje benzinu, dobivenom u prvom stepenu ali je u mnogim slučajevima međutim, zgodnije, da se ova frakcija vrati u stupanj razorne hidrogenizacije.

Frakcija gasnog ulja ima izvanredan cetenski broj. Ona se može dodavati gasnom ulju dobivenom u prvom stepenu, bolje zajedno sa viskoznom uljem dobivenim pri odvajanju voska. Dobivena smeša predstavlja dobro ulje za dizel motore.

Hidrogenizacija na niskoj temperaturi korisna je takođe i kao prethodna radnja pri proizvodnji ulja za podmazivanje iz podesnih početnih materijala, na pr. proizvoda mrkog uglja ili drugih viskoznih ulja. U tom slučaju poželjno je da se okolnosti, pod kojima se vrši reakcija pri-

likom hidrogenizacije na niskoj temperaturi podešavaju tako, da obrazovanje proizvoda, koji ključaju ispod 350° C bude najmanje 10%. Radi daljeg pretvaranja u maziva proizvodi, dobiveni postupkom prema ovom pronalasku izlažu se zatim hidrogenizaciji pod pritiskom pod takvim okolnostima, koje imaju za posledicu povećanje hidrogenišućeg i cepajućeg delovanja, na pr. u prisustvu sulfida ili oksida ili sulfida i oksida metala iz 6 prupe periodične tablice posle prethodnog uklanjanja parafinskog voska ako se to želi. Za ovu svrhu najradije se upotrebljavaju visoki parcijalni pritisci vodonika iznad 200 atm. na pr. od 300 do 700 atm. Pri radu na označeni način glavni proizvod predstavlja sobom poboljšano sirovo ulje za podmazivanje praćeno malim količinama gazolina i srednjeg ulja.

Na ovaj način mogu da se proizvode ulja za podmazivanje sa indeksom viskoziteta od 70 do 90 i više.

Proizvođenje ulja za podmazivanje iz proizvoda, dobivenih hidrogenizacijom na niskoj temperaturi može se međutim izvoditi i putem obradivanja ovih proizvoda sredstvima za rastvaranje sa odabiranjem.

Sledeći primeri služiće daljem ilustrivanju praktičnog izvođenja ovog pronalaska, ali se ima razumeti da se pronalazak ne ograničuje samo na ove primere. Procenti obrazovanih ugljovodonika sračunati su uvek kao odnos ugljenika prema ugljeniku.

Primer 1. Katran niske temperature dobiven iz mrkog uglja sa sadržinom oko 50% sastavnih delova koji ključaju ispod 350° C propušta se pri temperaturi 350° C zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atm. preko čvrstog katalizatora nepomično smeštenog u sudu u kojem se vrši reakcija. Katalizator sadrži molibdenovu kiselinu, oksid cinka i magneziju i prethodno je bio obrađen na temperaturi 400°C sumporisanim vodonikom pod pritiskom 10 atm. Potrošnja je 0,6 kgr katrana po litru katalitičnog prostora na sat. Dok početni katran ima specifičnu težinu 0,952 i sadrži oko 50% teškog ulja koje sadrži oko 7% asfalta, dobiven proizvod ima specifičnu težinu 0,880 i sadrži 7% gazolina, 44% srednjeg ulja, koje ključa do 350°C i 49% teškog ulja koje ne sadrži asfalta. Prema tome obrada ima za posledicu povećanje sadržine proizvoda, koji se destilišu ispod 350°C samo za 1%. Obrazovanje gasovitih ugljovodonika prilikom ove obrade iznosi 0,3% sračunatih kao odnos ugljenika prema ugljeniku u polaznom katranu.

Ceo produkt koji se dobije propusti se pri 360°C zajedno sa vodonikom preko

katalizatora, koji se sastoji iz tungstensulfida pri čemu se dobija proizvod sledećih karakteristika.

specifična težina	0,830
gazolina	9%
srednjeg ulja koje se destiliše ispod 350°C	52%
teškog ulja	39%

iz teškog ulja izdvoji se 23,5% parafinskog voska i dobije se ulje za podmazivanje sa indeksom viskoziteta 57 u količini 14,3% sračunatih prema polaznom katranu. Obrazovanje gasovitih ugljovodonika prilikom ove obrade iznosi 0,3% sračunatih kao odnos ugljenika prema polaznom katranu.

Primer 2. Teško ulje, dobiveno iz mrkog uglja razornom hidrogenizacijom i delimično prečišćeno tečnim butanom ali koje još uvek sadrži 11,4% tvrdok asfalta i velike količine smola razblaži se istom težinom tetrahidronaftalina. Rastvor sadrži 0,2% mineralnih sastojaka. Smeši se dodaje 2% Fuller-ove zemlje (zemlje za valjanje sukna), koja je bila natopljena sa 10% amonijum-bikarbonata posle čega se smeša zagreva do 60°C i proceduje. Filtrat sadrži 0,004% mineralnih sastojaka i neprekidno se propušta na temperaturi, koja se postepeno povećava od 340° do 365°C zajedno sa vodonikom pod pritiskom 300 atm. u količini 0-25 kgr na svaki litar prostora reakcije na sat preko katalizatora dobivenog obradivanjem smeše molibdenove kiseline, oksida cinka i magnezije sumporisanim vodonikom pod pritiskom 10 atm. na povišenoj temperaturi. Obrazovanje gasovitih ugljenika iznosi 1% sračunat kao odnos ugljenika prema polaznom teškom ulju. Posle odvajanja sredstva za razblaživanje dobiveno ulje sadrži 0,9% asfalta dok su smole sa praktične tačke gledišta potpuno uklonjene. Proizvod se zatim razblažuje istom tolikom težinom dekahidronaftalina, u kojem se potpuno rastvara i rastvor se propušta preko katalizatora, koji se sastoji iz tungstensulfida, koji se nalazi nepomičan u sudu za reakciju pri temperaturi, koja se postepeno povećava od 380° do 405° C zajedno sa vodonikom pod pritiskom 300 atm. u količini od 0,5 kgr polaznog materijala (bez sredstava za razblaživanje) na svaki litar prostora reakcije za jedan sat. Obrazovanje gasovitih ugljovodonika penje se opet do 1%. Dobiveni proizvod sadrži ulje za podmazivanje sa viskozitetom 1,61° po Engleru pri temperaturi 99°C i indeksom viskoziteta 63, pri čemu količina ovog ulja za podmazivanje iznos 10% u odnosu na polazno teško ulje.

Sadržina vodonika u sredstvu za raz-

blaživanje upotrebljenom u prvom i drugom stupnju ostaje praktično nepromenjena tako, da se sredstva za razblaživanje posle odvajanja od proizvoda mogu vratiti u kruženje u odgovarajući stepen. Gubitci u sredstvima za rastvaranje veoma su mali i u praksi se potpuno popunjavaju malim količinama ulja proizvedenog cepanjem polaznog teškog ulja. Na taj način može se pojaviti neznatno povećanje oblasti tačaka ključanja sredstava za rastvaranje. Pošto se sadržina vodonika u maloj količini ulja, proizvedenih cepanjem teškog ulja samo veoma neznatno razlikuje od sadržine vodonika prvobitnih sredstava za rastvaranje, ova sredstva sa praktične tačke gledišta ostaju nepromenjena i posle ponovnog vraćanja u postupak.

Primer 3. Katran dobiven karbonizacijom mrkog uglja iz Srednje Nemačke na niskoj temperaturi sa 50% sastojaka koji ključaju ispod 350° C, sa početnom tačkom ključanja 150°C i sadržinom asfalta u iznosu 2% određena po Holde-u izlaže se hidrogenizaciji na niskoj temperaturi sa vodonikom pod pritiskom 250 atm. i pri temperaturi, koja se postepeno povećava od 340° do 365° C u prisustvu katalizatora, koji se sastoji iz molibdenove kiseline, oksida cinka i magnezium oksida u količini 0,6 kgr katrana na svaki litar prostora reakcije za 1 sat. Na taj se način dobije proizvod sa 14% benzina, koji ključa do 180° C i 44% srednjeg ulja, koje ključa negde između 180° i 350° C.

Obrazovanje gasovitih ugljovodonika penje se samo do 0,5% sračunatih prema ugljeniku u odnosu na polazni katran. Dobiveni proizvod u opšte ne sadrži asfalt. Povećanje količine ulja, koje ključa ispod 350° C iznosi oko 8%. Benzin sadrži samo 13% sastojaka koji ključaju do 100°C i ima oktanski broj 59. Gasno ulje ima specifičnu težinu 0,860 cetanski broj 55 i viskozitet 1,28° po Engleru 20°.

Ostatak, dobiven prilikom hidrogenizacije na niskoj temperaturi, koji ključa iznad 325° C oslobada se od voska pomoću tečnog propana. Pri ovome se dobija smeša tvrdog i mekog parafinskog voska s jedne strane, a s druge strane viskozno ulje, koje ima specifičnu težinu 0,883 i viskozitet od 5° Englena 20°.

Smeša tvrdog i mekog parafinskog voska izlaže se u razornoj hidrogenizaciji pod pritiskom 200 atm. i pri temperaturi 410°C u prisustvu katalizatora, dobivenog stavljanjem tungstensulfida na zemlju za beljenje prethodno obradenu vodonik fluoridom. Pri ovome se dobija proizvod, koji se sastoji iz 15% sastojaka koji ključaju do 100° C, 30% frakcije, koja ključa iz-

među 100° i 170° C, 30% gasnog ulja koje ključa između 170° i 300° C i 25% ostatka koji ključa iznad 300° C.

Dodavanjem sastojaka sa niskom tačkom ključanja benzinu, dobivenom u stupnju hidrogenizacije na niskoj temperaturi dobija se benzin sa 39% sastojaka, koji ključaju do 100° C i oktanskim brojem 63.

Mešanjem frakcije gasnog ulja koja ključa između 170° i 300° C sa gasnim uljem, dobivenim u prvom stupnju i viskoznim uljem dobivenim prilikom uklanjanja voska dobija se gasno ulje sa specifičnom težinom 0,855, cetenskim brojem 57, viskozitetom 1,6° Englera 20° i tačkom stvrdnjavanja -16°C.

Primer 4. Katran, dobiven karbonizacijom mrkog uglja na niskoj temperaturi, koji sadrži 52% sastojaka, koji ključaju iznad 350° C i 2,5% asfalta propušta se zajedno sa vodonikom preko katalizatora koji se sastoji iz tungstensulfida pri temperaturi, koja se postepeno povećava od 345° do 370°C i pod pritiskom 250 atm. u količina 0,6 kgr na svaki litar prostora reakcije za 1 sat. Stvaranje gasovitih ugljovodonika iznosi 0,7%. Dobiveni proizvod u opšte ne sadrži asfalt. Povećanje sastojaka, koji ključaju ispod 350° C iznosi 11%. Sračunato u odnosu na polazni materijal imamo 15,5% benzina, koji ključa do 200° C (sa 18% sastojaka koji ključaju do 100°C i oktanskim brojem 55), 35,5% srednjeg ulja koje ključa od 200° do 325° C i 42% ostatka od kojeg se odvaja frakcija, koja ključa između 325° i 365° C. Ova se frakcija oslobađa voska i parafinski vosak se zajedno sa jednim delom ostatka, koji ključa iznad 365° C pretvara u benzin i srednje ulje, koje ključa sve do 300° pri temperaturi reakcije 385° i pod pritiskom 200 atm. u prisustvu tungstensulfida kao katalizatora pri čemu se sastojci, koji ključaju iznad 300° C ponovo vraćaju u sud u kojem se vrši razorna hidrogenizacija. Benzini, dobiveni u prvom i drugom stupnju mešaju se jedan sa drugim. Posle mešanja srednja ulja iz oba stupnja i frakcija, koja ključa između 325° do 365° C i koja je oslobođena voska daju veoma dobro ulje za dizel motore sa cetenskim brojem 68.

Primer 5. Katran, dobiven karbonizacijom mrkog uglja iz Srednje Nemačke na niskoj temperaturi sa 50% sastojaka koji ključaju do 350° C i 2% asfalta izlaže se obradi vodonikom pod pritiskom 210 atm. u prisustvu tungstensulfida kao katalizatora u postrojenju, koje se sastoji iz dva suda postavljena jedan odmah iza drugog. Količina katrana, koja se propušta kroz sud iznosi 0,32 kgr na svaki litar kataliza-

tora za 1 sat. Temperatura u prvom sudu povećava se od 315° do 335° C a u drugom od 335° do 360° C.

Stvaranje gasovitih ugljovodonika iznosi 1,2% sračunatih kao odnos ugljenika prema ugljeniku u polaznom katranu. Proizvod, koji se pri tome dobija sadrži 64% sastojaka koji ključaju do 350° C. Ovi se sastojci odvajaju destilacijom. Posle oslobađanja od voska dobija se iz ostatka dobro ulje za podmazivanje koje ima viskozitet 5° Englera/50° C i indeks viskoziteta 70.

Primer 6. Ako se pri radu na način opisan u primeru 5 bude trošilo 0,6 kgr katrana a temperatura se odabere tako da se u prvom sudu ona povećava od 340° do 360° C, u prvoj polovini drugog suda od 360° do 380° C a u drugoj polovini ovog suda od 380° do 410° C dobija se proizvod sa 68% sastojaka koji ključaju sve do 350° C. Stvaranje gasovitih ugljovodonika iznosi 1,5% sračunatih kao odnos ugljenika prema početnom katranu. Posle odvajanja proizvoda sa nižom tačkom ključanja iz ostatka koji se oslobodi voska, dobija se veoma dobro ulje za podmazivanje sa viskozitetom 5° Engler/50° C i viskozitetom 90.

Primer 7. 20 kgr katrana dobivenog karbonizacijom bituminoznog uglja na niskoj temperaturi, koji sadrži 55% sastojaka, koji ključaju sve do 300° C i 10% asfalta određenih na ranije opisani način i koji posle cedenja sadrži 0,8% pepela meša se sa 400 cm³ vodenog rastvora amonijum sulfida jačine 18% kojem se dodaje 75 gr amonijum bikarbonata. Smeša se meša u zatvorenom sudu pri temperaturi 60° C dva sata posle čega se u toku 4 sata temperatura penje do 150° C i održava se jedan sat na ovoj visini. Zatim pošto se voda isdestiliše iz suda usled smanjenja pritiska smeša se procenjuje pri 150° C.

Procedena tečnost sadrži samo 0,01% pepela i zagreva se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atm. u napravi za razmenu toplote a zatim se pušta u postrojenje u kojem se vrši reakcija i koje se sastoji iz četiri suda visokog pritiska u obliku tornjeva. Sudovi su ispunjeni katalizatorom, koji se sastoji iz pilula tungstensulfida. Potrošnja iznosi 0,45 kgr. na svaki litar prostora reakcije za jedan sat. Količina upotrebljenog vodonika iznosi 2,5 m³ na kilogram katrana. U svakom od sudova u kojima se vrši reakcija ima više vodova za uvođenje hladnog vodonika pomoću kojeg se u svakoj tački prostora u kojem se vrši reakcija održava u glavnom stalna temperatura. U prvom sudu temperatura se pušta da se podigne do

365° C. U cevi koja spaja prvi sud sa sledećim, reakciona smeša rashlađuje se do 352° C. U drugom sudu, u kojem se vrši reakcija temperatura se penje do 386° C. U sledećoj spojnoj cevi nastupa hlađenje do 378° C. U trećem sudu temperatura se penje do 405° C. U cevi, koja spaja treći sud sa poslednjim, temperatura se spušta do 400° C. U poslednjem sudu temperatura se penje do 426° C. Stvaranje gasovitih ugljovodonika iznosi 4,5% sračunatih kao odnos ugljenika prema ugljeniku u polaznom katranu.

Dobiveni proizvod reakcije rashlađuje se i sadrži 95% sastojaka koji ključaju do 350° C. Proizvod sadrži 30% benzina. Ostatak 70% prečišćavaju se sa H_2SO_4 i pretvaraju se u benzin hidrogenizacijom pod pritiskom u prisustvu katalizatora, koji se sastoji iz smeše zemlje za beljenje prethodno obradene fluorovodoničnom kiselinom sa 10% tungsten sulfida.

Primer 8. Katran, dobiven karbonizacijom mrkog uglja na niskoj temperaturi koji sadrži 53% sastojaka, koji ključaju do 350°C i 2,7% tvrdog asfalta određenog prema Holde-u (vidi: Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette), 6 izdanje strana 107-) zagreva se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atm. u razmenjivaču toplote u suprotnom strujanju sa produktima reakcije koji ističu do temperature 320° C i propušta se u reakciono postrojenje, koje se sastoji iz dva suda visokog pritiska u vodi tornjeva. Prostor u kojem se vrši reakcija napunjen je katalizatorom u obliku kocki pravljenih od molibdenove kiseline oksida cinka i magnezije. Potrošnja iznosi 0,5 kgr katrana na litar prostora reakcije za 1 sat. Količina upotrebljenog vodonika iznosi 2500 m³ na tonu katrana. U prvoj četvrtini prostora, u kojem se vrši reakcija, temperatura reakcije penje se do 352° C. Posle prve četvrtine temperatura se uvođenjem hladnog vodonika spušta do 347° C. U drugoj četvrtini prostora reakcije temperatura iznosi 365° C. U cevi, koja spaja oba suda dolazi do hlađenja do 359° C. U trećoj četvrtini prostora reakcije temperatura se penje do 373° C a u početku četvrte četvrtine spušta se uvođenjem hladnog vodonika do 368° C. U poslednjoj četvrtini temperatura se ponovo penje do 373° C. Proizvod, koji napušta prostor u kojem se vrši reakcija rashlađuje se i prikuplja. On sadrži 58% sastojaka koji ključaju do 350°C ima svetlo žutu boju i u opšte ne sadrži asfalta. Pretstavlja veoma zgodan početni materijal za proizvodnje ulja za podmazivanje putem hidrogenizacije. Stvaranje gasa prilikom obrade hidrogenizacijom na niskoj temperaturi iz-

nosi 0,3% sračunatih kao odnos ugljenika prema ugljeniku u početnom materijalu.

Primer 9. Katran dobiven karbonizacijom mrkog uglja na niskoj temperaturi, koji sadrži 53% sastojaka, koji ključaju sve do 350° C i 2,7% asfalta, određenih prema Holde-u, propušta se zajedno sa vodonikom pod pritiskom 250 atm. kroz reakciono postrojenje, koje se sastoji iz tri suda visokog pritiska u vidu tornjeva. Potrošnja iznosi 0,45 kgr katrana na litar prostora reakcije za 1 sat a količina gasa upotrebljenog za hidrogenizaciju iznosi 2000 m³ na tonu katrana. Sva tri stuba, u kojima se vrši reakcija ispunjeni su katalizatorom, koji se sastoji iz pilula tungstensulfida. Smeša katrana i vodonika zagreva se u zagrejaču, koji se greje gasovima do 302° C i na ovoj temperaturi uvodi se u prvi sud. U ovom sudu temperatura se penje do 347°C. U cevi, koja spaja prvi sud sa drugim, koja je snabdevena površinama za hlađenje u obliku trnova i koji se hlade pomoću vode ili struje vazduha ili na jedan i drugi način istovremeno temperatura smeše opada do 334°C.

U drugom sudu temperatura se penje do 368° C i ponovo se spušta u cevi, koja spaja drugi sud sa trećim spoljnim hlađenjem do 354°C. U poslednjem sudu temperatura se podiže do 380°C. Svaki je sud snabdeven sa 3 do 5 dovoda hladnog vodonika. Dodavanje hladnog gasa vrši se u svakom sudu na takav način da pomenuta povišenja temperature nadopunjuju što je moguće postepenije. Od 2000 m³ hidrogenizujućeg gasa oko polovine se dodaje katranu ispočetka dok se druga polovina uvodi u toku reakcije kao gas za hlađenje. Za ovu svrhu u prvoj trećini je potrebno oko 77% a u drugoj oko 20% i u poslednjoj oko 3% gasa za hlađenje. Proizvod reakcije, koji napušta poslednji sud rashlađuje se i prikuplja u pogodan sud, on je bezbojan nema tvrdog asfalta i sadrži 68% sastojaka koji ključaju sve do 350°C. Može da bude razdeljen u sledeće proizvode: 15% parafinskog voska od kojih su 80% tvrdog i 20% mekog parafinskog voska, 11% ulja za podmazivanje sa indeksom viskoziteta 50 i viskozitetom 5° Englera/ (50° C, 4% ulja za mazanje vretena sa viskozitetom 5° Englera) 20°C, 50% gasnog ulja sa cetenskim brojem 57 i viskozitetom 1,22° Englera 20°C, 20% benzina sa 15% sastojaka koji ključaju sve do 100° C.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnje korisnih ugljovodoničnih proizvoda iz tečnih, polu-

čvrstih ili topljivih ugljenastih materijala koji se daju destilisati i koji sadrže asfaltne supstance, naznačen time, što se pomenuti početni materijali, prvenstveno oni koji nisu bili izlagani toplotnoj obradi na temperaturi većoj od 800° C, a naročito proizvodi razorne destilacije čvrstih ugljenastih materijala, obrađuju u tečnom stanju vodonikom u dodiru sa katalizatorima, kojima sumpor ne škodi i koji imaju dobro vodonikizujuće delovanje u velikoj koncentraciji sa potrošnjom početnih materijala između 0,2 i 1,5 kgr. a prvenstveno 0,3 do 0,8 kgr na sat na svaki litar prostora, u kojem se vrši reakcija pod pritiskom od najmanje 50 atmosf. i pri temperaturi između 270 stepeni i 420° C najbolje ispod 400° a naročito pri radu sa jako ili dovoljno jako vodonikizujućim katalizatorima za vreme najmanje većeg dela obrade između 300° i 380° C, pri čemu se ova okolnost dovede u takvu saglasnost da se sadržina asfaltnih supstanc, a naročito asfalta u neprekidnom radu smanji najmanje za 90% i da se pri tome nanovo stvori manje nego 2,5% gasovitih ugljovodonika sračunatih kao odnos ugljenika prema ugljeniku u početnom materijalu i manje nego 20% proizvoda koji ključaju ispod 350° C, posle čega se okolnosti pod kojima se vrši reakcija mogu pooštriti.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time što se temperatura materijala, koji se propušta kroz zonu reakcije povisuje postepeno i neprekidno ili u malim razmacima.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time što se radi sa nekoliko sudova vezanih na red u kojima se reakcija vrši uz veću temperaturu u svakom narednom sudu.

4. Postupak prema zahtevima od 1 do 3, naznačen time što se pri kraju vodonikizacije na niskoj temperaturi, temperatura održava za 10° do 100° C a najbolje za 20° do 80° C više nego li na početku.

5. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 4, naznačen time, što se na mestu uvođenja početnih materijala u zonu vodonikizacije na niskoj temperaturi, temperatura održava oko 300° do 360° C a na mestu odvođenja oko 360° do 400°.

6. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 5 naznačen time, što se temperatura izabere tako da one asfaltne supstance koje se mogu oboriti pomoću ugljovodonika bogatih vodonikom budu u stvari potpuno redukovani pre nego što materijali postignu više temperature na pr. 40° C ako se ovakve temperature upotrebljavaju.

7. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 6, naznačen time, što se u njemu primenjuju temperature unapred određene prethodnim ogledima.

8. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 7 naznačen time, što se temperatura održava ispod 380° C sve dotle dok sadržina asfaltnih supstanc a naročito asfalta u smeši u kojoj se reakcija odigrava prevazilazi 2%, naročito ako se radi sa jakim ili dovoljno jakim katalizatorima vodonikizacije.

9. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 8 naznačen time, što se temperatura podešava uvođenjem u prostor reakcije sredstva za hlađenje na pr. hladnijeg gasa ili ulja.

10. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 9, naznačen time, što se temperatura podešava uvođenjem hladnijih vodonikizujućih gasova.

11. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 10, naznačen time, što se temperatura podešava uvođenjem oko jedne polovine vodonikizujućih gasova kroz zagrejač a druge polovine kroz mlaznice za uvođenje sredstva za hlađenje.

12. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 11, naznačen time, što se u prvi deo naprave uvodi više sredstva za hlađenje nego u drugi.

13. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 12, naznačen time, što se 50 do 85% celokupne količine gasa za hlađenje koji se upotrebljava radi podešavanja temperature uvodi u prvu trećinu prostora, u kojem se vrši reakcija.

14. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 13, naznačen time, što se u prvom delu prostora u kojem se vrši reakcija, na pr. u prvoj njegovoj trećini, napravi više mesta za uvođenje sredstva za hlađenja nego li u ostalom delu prostora reakcije.

15. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 14, naznačen time što se pri radu sa više sudova, u kojima se vrši reakcija, i koji su vezani na red, spojene cevi snabdevaju površinama, koje zrače toplotu, kao što su okrugle ploče, rebra i trnovi.

16. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 15, naznačen time, što se pri radu sa više sudova, u kojima se vrši reakcija, vezanih na red, spojene cevi snabdevaju košuljicom za hlađenje.

17. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 16 naznačen time, što se radi pod pritiscima iznad 150 atm.

18. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 17, naznačen time, što se radi pod pritiscima između 200 i 400 atm.

19. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 18, naznačen time, što se radi sa 1000 do 5000 m³ vodonika na svaku tonu materijala, koji se obradi.

20. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 19, naznačen time, što se kao početni materijali odabiraju oni, koji su pod mikroskopom sa 200-kratnim ili bolje više, na pr. 300-kratnim povećanjem sasvim svetli ili pokazuju samo nekoliko mrlja.

21. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 20, naznačen time, što se kao početni materijali odabiraju oni, koji se prilikom destilacije pod razredjenošću (10 do 12 mm živinog stuba) ne penušaju jako pre nego što dostignu temperaturu 325° C.

22. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 21, naznačen time, što se uzimaju početni materijali, koji sadrže 25 do 75% sastojaka koji ključaju iznad 350° C.

23. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 22, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju smeše ugljovodonika, koji sadrže asfalte relativno niske molekularne težine.

24. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju katrani, dobiveni karbonizacijom mrkog uglja ili bituminoznog ulja na niskoj temperaturi.

25. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju tečni proizvodi destilacije uljanih škrljaca masnih peskova, asfaltnih stena, treseta i drva izvršene pod blagim uslovima.

26. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao početni materijali obrađuju proizvodi, koji sadrže asfaltne supstance, dobiveni izvlačenjem pod pritiskom ili razornom hidrogenizacijom čvrstih ugljenastih materijala ili na jedan i drugi način istovremeno.

27. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju smeše bazisnih ili asfaltno bazisnih mineralnih ulja ili njihove frakcije sa visokim tačkama ključanja.

28. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju ostatci, dobiveni destilisanjem, krakovanjem ili izvlačenjem iz mineralnih ulja, na pr. ostaci dobiveni krakovanjem gasnih ulja, ili proizvodi sa visokom tačkom ključanja, dobiveni polimerizovanjem ili kondenzovanjem ugljenastih materijala male molekularne težine, koj sadrže asfaltne supstance,

29. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao

polazni materijali obrađuju katrani niske temperature iz mrkog uglja, koji sadrže ispod 20% a prvenstveno ispod 5% asfalta.

30. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 23, naznačen time, što se kao polazni materijali obrađuju proizvodi bituminoznog uglja koji sadrže manje nego 15% a prvenstveno manje nego 4% asfalta.

31. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 30, naznačen time, što se polazni materijali, koji nisu podesni za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi osposobe za istu prethodnim prečišćavanjem, koje učini neškodljivim štetne sastojke.

32. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 31, naznačen time što se polazni materijali, koji nisu podesni za hidrogenizaciju na niskoj temperaturi osposobe za istu prethodnim prečišćavanjem blagom katalitičnom obradom vodonikom, pod pritiskom i na temperaturi ispod 300° C.

33. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 32, naznačen time, što se upotrebljavaju polazni materijali, koji sadrže od 25 do 75% sastojaka koji ključaju ispod 350° C naročito sastojaka čije tačke ključanja spadaju u oblast srednjih ulja.

34. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 33, naznačen time, što se polaznom materijalu dodaje sredstvo za razblaživanje.

35. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 34, naznačen time, što se kao sredstva za razblaživanje upotrebljavaju ciklični ugljovodonici kod kojih granice tačke ključanja padaju u granice tačke ključanja srednjih ulja, prvenstveno naftalin, antracen, piren ili njihove smeše ili smeše hidrogenisanih proizvoda dobivenih iz njih, na pr. tetrahidronaftalin.

36. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 35, naznačen time, što se dodaju razna sredstva za razblaživanje, naročito ako se obrada hidrogenišućim gasovima izvodi u stupnjevima pri čemu se u prvom stupnju upotrebljavaju ugljovodonična sredstva za razblaživanje relativno siromašna vodonikom a u drugom i daljim stupnjevima ugljovodonična sredstva za razblaživanje sa većom sadržinom vodonika nego razblažujuća sredstva upotrebljena u prvom stupnju.

37. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 36, naznačen time, što se obrađuju polazni materijali, koji sadrže manje nego 0,1% pepeljastih sastojaka ili koji su bili oslobođeni pepela do ovog stepena, ako je sadržina pepela bila veća.

38. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 37 naznačen time, što se polazni materijali oslobađaju pepela obradom

žakiseljenim supstancama sa velikom površinom.

39. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 38, naznačen time, što se peo iz polaznih materijala uklanjanja obradivanjem ovih materijala kiselim supstancama ili supstancama koje daju kiseline, naime kiselim solima, amonijumovim solima ili kesilinama, računajući tu i vodonik sulfid i ugljen dioksid, pri čemu ove supstance ne napadaju polazni materijal a upotrebljavaju se svaka za sebe ili zajedno sa drugim gasovima ili parama, naročito amonijaka ili amonijum karbonata ili amonijum bikarbonata u prisustvu vode.

40. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 39, naznačen time, što se radi sa nepomičnim katalizatorima.

41. Postupak prema zahtevu 40, naznačen time, što se u prostoru u kojem se vrši reakcija nalazi katalizator u srazmeri 100 zapreminskih procenata ili više u odnosu prema ugljenastom materijalu.

42. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 41, naznačen time, što se radi sa velikim koncentracijama katalizatora razasutog u materijalu, koji učestvuje u reakciji.

43. Postupak prema zahtevu 42, naznačen time, što se u njemu upotrebljava bar 10% aktivne supstance, a još bolje više nego 20% sračunatih prema količini ugljenastog materijala, koja se nalazi u prostoru u kojem se vrši reakcija, recimo 25 do 30%.

44. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 43, naznačen time, što se radi u dodru sa sulfidom teškog metala na pr. metala iz 5, 6 i 7 grupe periodičnog sistema ili iz grupe gvožđa a naročito sa molibden ili tungsten sulfidom.

45. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 44, naznačen time, što se u prostoru u kojem se vrši reakcija nalaze supstance, koje su tamo uvedene od samog početka u obliku oksida, hidroksida, fosfa-

ta, halida, tio-soli, karbonata ili soli organskih kiselina teških metala, aročito metala iz 5, 6 i 7 grupe periodičnog sistema ili iz grupe gvožđa.

46. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 45, naznačen time, što se upotrebljavaju katalizatori, koji se nalaze na naročitim materijalima koji ih nose.

47. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 46, naznačen time, što se katalizatori, koji su nepomični raspoređeni jedan iza drugog u jednom istom ili raznim sudovima u kojima se vrši reakcija upotrebljavaju prvenstveno na takav način, da se materijal, koji se izlaže reakciji propušta prvo preko katalizatora sa slabim hidrogenišućim delovanjem a zatim preko katalizatora sa sve jačim hidrogenišućim delovanjem.

48. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 47, naznačen time, što se okolnosti, pod kojima se vrši reakcija podešavaju tako da obrazovanje proizvoda, koji ključaju ispod 350° C iznosi najmanje 10% i što se iz ovako dobivenih proizvoda spravljaju ulja za podmazivanje.

49. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 48, naznačen time, što se u onim slučajevima, u kojima se pri ponovnom vraćanju proizvoda u hidrogenizaciju na niskoj temperaturi mogu javiti teškoće, koje bi poticale od asfalta ili smola, kojih ima u polaznom materijalu ili od jednog i drugog istovremeno, uklanjaju ovi asfalti ili smole koji bi prilikom dodavanja vraćenih proizvoda mogli da prouzrokuju smetnje ili i jedni i drugi.

50. Postupak prema kojem bilo zahtevu od 1 do 49, naznačen time, što se frakcije koje treba vratiti u postupak uvode na onim mestima hidrogenizacije na niskoj temperaturi gde se već odigralo redukovanje štetnih asfaltnih supstanc, kojih ima u svežem početnom materijalu.