

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14375

Universal Oil Products Company, Chicago, U. S. A.

Postupak za katalitičnu pirolizu ugljovodonika.

Prijava od 21 aprila 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se pronalazak odnosi na katalitičnu pirolizu ugljovodonika, a naročito na postupak za pretvaranje — konverziju težih i manje vrednosnih delova sirovih petroleuma, kao što su destilati i ostatci od njih, u niže ključajuće proizvode, i to upotrebljavajući visoke temperature i podesne pritiske i naročite vrste katalizatora. Mada se postupak može naročito dobro primenjivati na petroleumske frakcije, on se isto tako dobro može primenjivati i na analogne ugljovodonične frakcije iz drugih izvora, na primer, na one, koji se proizvode u primarnim ili sekundarnim destilacijama izmešanih i raznovrsnih ugljeničnih materijala, koji se u prirodi nalaze, kao što su ugljevi, ligniti, bituminozni škriljci, itd., itd.

Iako je postupak naročito upućen na proizvodnju niže ključajućih ugljovodoničnih frakcija, koje se mogu upotrebiti kao automobilsko gorivo, ovaj je postupak isto tako podesan za proizvodnju relativno velikih količina ugljovodoničnih gasova, koji se mogu upotrebiti za razne svrhe, kao što su industrisko ili domaćinsko gorivo, za karburaciju drugih gasova niske zagrevne vrednosti, a takode i kao sirovina za izradu velikog broja sporednih i nuzgrednih proizvoda putem polimerizacije, alkalisanja ili putem drugih reakcija sa nezasićenim ugljovodoničnim sadržajem tih gasovitih ugljovodonika.

Pri običnom krakiranju teških ugljovodoničnih tečnosti radi proizvodnje ekonomski korisnih motornih goriva, uslovi rada u pogledu na temperaturu, pritisak i dužinu trajanja izlaganja radnim uslovima za krakiranje, vrlo su strogi, odnosno, vi-

soko postavljeni, i današnja težnja je baš da se ti radni uslovi još više pooštire, pošto izgleda da je to jedini put i način da se zadovolji potražnja motornog goriva sa velikom antidetonatorskom vrednošću. Upotreba temperatura u visini od 510° do 590°C., sa uslovima pritiska u visini od 20 atmosfera ili više, iziskuje upotrebu naročito podesnih metala, koji mogu da se odupru tim naporima bez velikog rizika, te je očevidno da se primenom tako strogih radnih uslova troškovi proizvodnje jako povećavaju uz veliko povećanje opasnosti.

Izgledalo je, da katalizatori pružaju jedno rešenje problema krakiranja omogućavajući upotrebu nižih temperatura i pritiska radi postizanja rezultata, koji se inače dobijaju samo na visokim temperaturama i pritiscima bez upotrebe katalizatora. Medutim, i pored mnogobrojnih eksperimenata, vrlo je malo novih katalizatora stvoreno, koji mogu da zadovolje uslove niske cene, otpora prema zagadivanju — zatrovanju — i opšte čvrstine svoga sastava, pored sposobnosti za pospešavanje krakirajućih reakcija u željenom pravcu. Bolji metalni katalizatori, kao što su nikel ili kobalt, imaju urodenu težnju da razvijaju prekomerne količine vodonika i lakih gasova radije, nego da pospešavaju stvarno poželjne razlagajuće reakcije, a pored toga, vrlo se brzo neutrališu kada se upotrebljavaju sa uljima, koja sadrže sumpora, i to usled svoga pretvaranja u sulfide, koji imaju vrlo slabo katalitično dejstvo.

Najveći deo katalizatora sastavljenih od metalnih oksida imaju vrlo slabe kon-

situacione sposobnosti i vrlo nisko katalitično dejstvo. Glavna odlika ovog postupka leži u stvaranju naročito sastavljenih tipova katalizatora svilicijumskog karaktera, koji su probama nadani da imaju naročito podesno dejstvo pri pospešavanju reakcija, koje dolaze u obzir pri krakiranju ulja, i to u smeru povećanja dobitaka frakcija za motorno gorivo ili druge poželjne nisko ključajuće proizvode u postrojenjima određene ili date sposobnosti.

U jednom naročito izvođenju ovog pronalaska, postupak se sastoji u krakiranju relativno teški ugljovodoničnih frakcija za proizvodnju nisko ključajućih frakcija, koje se mogu upotrebiti kao motorno gorivo, izvođeci to na visokim temperaturama i na atmosferskom ili nešto malo nadatmosferskim pritiscima, a u prisustvu katalizatora u obliku čvrstog dodirnog materijala nešto promenjenog silicijumskog karaktera, i koji može sadržavati alternativno, izvesne kiselinom tretirane gline, feldspat minerale, u kojima su alkalne ili zemno-alkalne baze delimično zamenjene drugim metalima, ili zeolite, u kojima su alkalni metali takode na sličan način zamenjeni.

Iz gornjeg kratkog izlaganja postaje očevidno da ovaj postupak za svoj uspešan rad zavisi od upotrebe izvesnih određenih katalizatora, koji su u glavnom silicijumskog karaktera, a to će reći, da se svi oni mogu smatrati kao soli silicijumske kiseline u raznim stepenima hidracije. Razlog za približnu istovrednost tih materijala u smeru da su svi oni sposobni, u raznim stepenima, da pravilno pospešavaju krakira-

juće reakcije u smeru povećanja dobitaka nisko ključajućih proizvoda a naročito motornih goriva, verovatno je na neki način u vezi sa molekularnom strukturom raznih jedinjenja, koja se mogu alternativno upotrebljavati. Međutim, s obzirom na empiričko stanje katalitičke veštine, ne misli se ovim ovde tvrditi da molekularna struktura tih jedinjenja sama po sebi daje objašnjenje njihove katalitične sposobnosti i dejstva, već se ipak više oslanjamo na bezbrojne eksperimente i dobijene rezultate, koji će biti ukratko izloženi u daljem tekstu ovog opisa.

Da bi pripomogli utvrđivanju prirode katalizatora koje ovaj pronalazak predlaže za upotrebu, tri vrste jedinjenja, koja se mogu upotrebljavati, biće ukratko opisane u sledećem stavu bez obzira na međusobni red po važnosti toga materijala.

U pogledu kiselinom tretiranih glina, koje sačinjavaju jednu grupu katalizatora, može se navesti da samo izvesne vrste glina mogu da se odazivaju na kiselinsko tretiranje u smeru da tretirani materijal postane još aktivniji pri postupku za rafinisanje ulja bilo kao katalizator u pirolitičkim postupcima ili kao dekolorišući agens i za poboljšanje izgleda raznih sirovih materijala, kao što su na primer, delimično rafinisana maziva ulja, kerozeni, gazolini (benzini) i tome slično. Glavni glinski minerali jesu aluminijum silikati raznih stepena hidracije. Taj glinasti materijal prikazan je od DANA, u „Jedan sistem mineralogije”, 6-to izdanje, strana 684, u sledećem redu:

IV. Kaolinski odeljak.

Ime minerala	Formula	Kristalni sistem
Kaolinit,	$H_4Al_2Si_2O_9$	Monoklinični,
Halloysit,	$H_4Al_2Si_2O_9 + aq$	Amorfni,
Newtonit,	$H_8Al_2Si_2O_{11} + aq$	Romboedralni,
Cimolit,	$H_6Al_4(SiO_3)_9 + 3aq$	Amorfni,
Montmorillonit,	$H_2Al_2(SiO_3)_4 + naq$	Amorfni,
Pirofilit,	$H_2Al_2(SiO_3)_4$	Monoklinični,
Alofan,	$Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O$	Amorfni,
Kolirit,	$Al_4SiO_8 \cdot 9H_2O$	Amorfni,
Šroterit,	$Al_{16}Si_3O_{36} \cdot 30 H_2O$	Amorfni,

Od članova glinastog materijala u gore prikazanom odeljku onaj, koji se naročito ističe sa svojim odzivom na kiselinsko tretiranje, jeste montmorilonit. Ne pokušavajući da u potpunosti objasnimo razloge za tu pojavu, koja je nezavisno bila utvrđena od strane velikog broja istraživača, može se pretpostaviti da adsorptivne i katalitične sposobnosti toga minerala posle

kiselinskog tretiranja dolaze delimično otuda, što je njegova struktura koloidalne prirode, i što takav sastav može zavisiti od oblika spoja vodenih molekila u toj strukturi, proporcije aluminijuma ili prisustva staloženog silicijuma, koji se oslobodava u slobodnom stanju usled izdvajanja aluminijum oksida za vreme tog kiselinskog tretiranja.

Autor DANA dalje opisuje vrlo veliki broj varijanta tog minerala Montmorilonita, koji je bio prvobitno nađen u blizini varoši Montmorillon, u Francuskoj. On tu pominje Konfolensit, Delanuit, Stolpenit, Steargilit, Saponit, Smegnatit, Irlinit i Severit.

Pomenute varijante nalaze se poglavito u Evropi, mada se poslednje pomenuti nalazi i u Connecticutu u Sjedinjenim Američkim Državama.

Razni nečisti oblici Montmorilonita nalaze se i u pustinjskim predelima zapadnih delova Sjedinjenih Američkih Država, na primer, Bentonit, Otait, itd. Te nečiste varijante takode su podesne da posluže kao izvor za katalitični materija za upotrebu prema ovom postupku, pošto kiselinsko tretiranje, kada se pravilno izvede, otklanja sve bazisne nečistoće koje zagađuju glavni aktivni mineral.

Kiselinsko tretiranje može se vršiti pomoću makoje od jačih mineralnih kiselina, kao što su na primer, sumporna kiselina, fosforna kiselina, hlorovodonična kiselina itd., pri čemu se uslovi tretiranja u pogledu količine i jačine kiseline, temperature i vremena i trajanja tretiranja itd., podešavaju i menjaju prema sastavu gline, naročito u pogledu na bazisne nečistoće i maksimalni stepen aktivnosti, koji je moguće postići ovim kiselinskim tretiranjem. Eksperimenti su pokazali, da je moguće da se gline isuviše tretiraju, i da katalitični materijal najveće aktivnosti i dejstva za ciljeve ovog pronalaska, odgovara u glavnom uklanjanju jedne trećine do jedne polovine vezanog aluminijum oksida. Kiselinom tretirane gline za upotrebu kao dekoloranti mazivih ulja i drugih petroleumskih proizvoda, nalaze se u trgovinskoj prodaji pod raznim imenima kao što su Filtrol, Palex, Tonsil i tome slično.

Opšte radnje pri kiselinskom tretiranju gline, mada se mogu u mnogome menjati u pogledu detalja izvođenja, u glavnom se sastoje od sledećih stupnjeva:

1. Mešanje gline sušenih na vazduhu sa vodenim rastvorom mineralnih kiselina dok se ne dobije suspenzija, koja se kreće od slabo zamućene čorbe do kašaste ali žitke suspenzije. Stepem razvodnjavanja suspenzije u ovoj tački zavisice od lakoće sa kojom se ravnomernost postiže.

2. Digestiranje suspenzije gline za dovoljno dugo vreme da se omogući bitno potpuno dejstvo kiseline na glinu. U praksi ovo se može izvoditi dodavanjem žive vodene pare, spoljnim zagrevanjem reakcionog suda ili potopljenim zagrevajućim i zatvorenim parovodima.

3. Suspenzija tretirane gline u rastvo-

ru aluminijumskih soli ili drugih baza pušta se da se staloži, pa se glina ispere dekantiranjem sa vrelom vodom.

4. Glina se najzad presuje kroz cedila i osuši.

Upotrebljavajući tako tretirane gline kao katalizatore za krakirajuće postupke, one se mogu prvo razdrobiti u sitno zrnevlje uz prethodno kvašenje sa malim količinama vode, ili se mogu formirati u određene dužine posle protiskivanja kroz foraminirane ploče. Veličina delića, koja je najbolje podesna za efikasan rad, zavisice od odlika upotrebljene gline u pogledu na jačinu strukture posle toga formiranja, presovanja i zagrevanja.

Feldspati, koji posle pravilnog tretiranja sačinjavaju drugu klasu katalizatora podesnih za krakirajuće reakcije, jesu ortosilikati alkalija i zemno-alkalnih metala i aluminijuma, pri čemu su alkalije i zemno-alkalni metali u izomorfnim mešavinama. Opšta formula za feldspat-minerale jeste: $(R,R^1)AlSi_3O_8$, gde R predstavlja neki alkalni metal, obično natrijum ili kalijum, a R^1 predstavlja neki zemno-alkalni metal, obično kalcijum ili barijum, pošto se feldspati potpuno jednoobrazno odlikuju potpunim odsustvom magnezijuma i gvožđa. R i R^1 mogu se zajednički označavati izrazom alkalni metal. U sledećoj tablici dati su nazivi i formule glavnih minerala feldspatske grupe, i oni su uzeti iz knjige „Jedan sistem mineralogije”, po DANA, 6-to izdanje, strana 314:

FELDSPATSKA GRUPA:

A. Monoklinički odeljak:

Ortoklas,	$KAlSi_3O_8$
Ortoklas-Soda,	$(K,Na)AlSi_3O_8$
Hyalofan,	$(K_2,Ba)Al_2Si_4O_{12}$

B. Triklinički odeljak:

Kikroklin,	$KAlSi_3O_8$
Mikroklin-Soda,	$(K,Na)AlSi_3O_8$
Anortoklas,	$(Na,K)AlSi_3O_8$

ALBIT-ANORTIT SERIJA:

Albit	$NaAlSi_3O_8$	
Oligoklas	} $nNaAlSi_3O_8$	
Andezit		} $mCaAl_2Si_2O_8$
Labradorit		
Anortit	$CaAl_2Si_2O_8$	

Opšta odlika feldspat-mineralna jeste njihovo kristalisanje u monokliničkom ili

triklinski sistem. Njihovo cepanje u dva slična pravca pod uglom od približno 90°; njihova tvrdoća, koja pada između 6 i 6,5; njihova specifična težina, koja pada poglavito između 2,55 i 2,75, i njihove boje, koje su bele ili blede nijanse žute, crvene ili zelene boje.

Radi izrade katalizatora, koji su korisni radi ovde izloženih ciljeva, prirodno nalazeći se feldspatski materijal, kojeg ima dovoljno i relativno je jeftin, menja se i u hemijskim i u fizičkim odlikama uklanjanjem znatnih proporcija njihovog sadržaja u alkalnom metalu i zamenom tih alkalnih metala nekim uglavnom težim metalima. Opšti postupak za izvršenje tih promena i zamena baza obuhvata sledeće stupnjeve:

1. Zagrevanje u suvom stanju proporcioniranih mešavina feldspata, kreča i kalcijum hlorida.

2. Ispiranje tretiranih feldspatskih delića iz stupnja 1 radi otklanjanja rastvorljivog materijala, poglavito natrijum i kalcijum hlorida.

3. Dalje tretiranje delimično preinačenog feldspata sa mineralnom kiselinom, kome zatim sleduje ispiranje rastvorljivih proizvoda.

4. Digestiranje tretiranog feldspata sa rastvorima soli teških metala, poglavito sulfata, radi unošenja metala u feldspatove molekile.

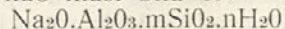
Sledeći specifičan primer pripremljanja preinačenog feldspatskog katalizatora za krakiranje daje se samo radi prikaza opšteg postupka za pripremljanje katalizatora:

Pet stotina delova po težini svakog od sitno izmlevenih: ortoklasa kreča i kalcijum hlorida, bili su prisno izmešani i zagrevani za vreme od 3 sata na temperaturi od 650°C. Delimično stopljena mešavina puštena je da se ohladi, zatim je sprášena i isprana sa približno 2 zapremine vode. Ovim stupnjem ispiranja veliki deo kalcijum hlorida bio je ispran i može se dobiti isparavanjem ispirajuće vode. Isprani materijal bio je zatim digestiran sa približno 4 zapremine 10% hlorovodonične kiseline, posle čega je zaostali nerastvoreni materijal bio ispran vodom prvo putem dekantiranja, pa zatim pomoću filtriranja, sve dok bitno nikakvih znatnih količina hlorida nije bilo u ispirajućoj vodi. Tretirano feldspat zrnevlje bilo je zatim dodato jednom vodonom rastvoru, koji se sastojao od 333 delova po težini hidratisanog aluminijum sulfata ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$) u približno 3000 delova vode po težini, i ta je suspenzija zatim bila digestirana na temperaturi ključanja tog rastvora, — upotrebljavajući

refluks-kondenzator, — za vreme od oko osamnaest časova. Delići su ponova bili isprani putem dekantiranja pa su zatim bili filtrirani sve dok ispirajuća voda nije više pokazivala sadržaj sulfata. Na ovaj opšti način, aluminijum je u bitnosti zamenio bitno sav kalijum u prvobitnom feldspatskom mineralu.

Sledejući gore opisanom opštem postupku, moguće je pripremiti znatan broj alternativnih katalizatora za krakiranje, u kojima su neki drugi metali, a ne aluminijum, na primer, gvožđe, nikel, kobalt, hrom, molibden, tungsten (wolfram), cink, kadmijum, živa, bakar i tome slično, zamenili prvobitne alkalne metale u feldspatskom mineralu. Tako promenjeni feldspati svi od reda pokazuju poboljšanu katalizatorsku efikasnost, kada se uporede sa prvobitnim prirodnim mineralom feldspatom, ali dejstvo zamene putem tih raznih metala na katalitične odlike varira u znatnoj meri, te se ovim ne misli tvrditi da razni alternativni katalizatori u neku ruku jesu međusobno ekvivalentni ili da se ekvivalentno ponašaju u raznim krakirajućim reakcijama. Opseg ovog pronalaska obuhvata delimično ili potpuno zamenjivanje alkalija i zemno-alkalnih metala u feldspatima sa makojim od naznačenih metala ili da se vrši i višestruko zamenjivanje, pri čemu se dva ili više metala unose u feldspatov molekul.

Zeoliti, koji se takođe mogu upotrebljavati u nešto promenjenom obliku, obuhvataju grupu hidratiranih silikata, koji su vrlo srodni po sastavu i strukturi i po uslovima stvaranja i načina nalaženja. Oni stoje u srodstvu sa feldspatima u toliko, što su silikati aluminijuma sa natrijumskim ili kalcijumskim sadržajem poglavito, a i u tome što im sastav u nekim slučajevima odgovara sastavu hidratiranih feldspatima. Najprostija formula koja bi se mogla dati zeolitima kao klasi bila bi:

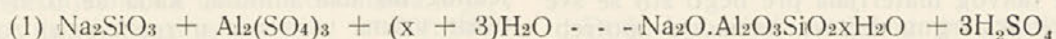


U toj formuli m može varirati od približno 4 do 12, dok n varira od 3 do 6 ili više, zaviseći od izloženosti primerka u prirodi. Jedinjenja se dakle karakterišu po sastavu time, što imaju ekvimolekularne proporcije nekog oksida alkalnog metala, i aluminijum oksida, sa raznim proporcijama silicijumovog oksida i vode. Karakteristična odlika zeolita jeste i ta, što se alkali mogu zamenjivati mnogobrojnim drugim metalima, a naročito metalima iz zemno-alkalne grupe, i ova se karakteristika iskorišćuje za omekšavanje vode gde se voda propušta kroz zrnaste slojeve zeolita da bi se time omogućila izmena baza, tako da kreč i magnezijum oksid, koji se nalaze

u vodi, mogu da zamene alkalije u zeolitu.

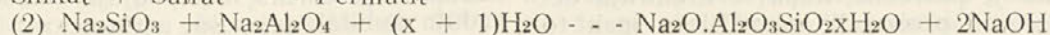
Ova se reakcija sada iskorišćuje, prema ovom pronalasku, za proizvodjenje mnogobrojnih preinačenih zeolitski katalizatora, koji su nadeni da imaju povećanu katalitičnu efektivnost bar s obzirom na proizvodnju motornog goriva visoke antidetonatorske vrednosti putem krakiranja. Primeri za takvo zamenjivanje radi stvaranja katalizatora za krakiranje, biće dati docnije u ovom opisu. Ipak se ima razumeti, da ovi razni veštački proizvedeni katalizatori nisu i ne moraju biti potpuno jednaki u svome dejstvu, ali da svaki od njih ima svoje naročito katalitično dejstvo odnosno, uticaj na katalitične reakcije.

Pored zeolita, koji se mogu naći slo-



Natrijum Aluminijum

Silikat + Sulfat - - - Permutit



Natrijum

Aluminat.

Očevidno je da se u svima gornjim formulama natrijum može zameniti sa drugim alkalnim metalima, mada sa praktične tačke gledišta to nije uvek poželjno, ili naročito korisno.

Prema ovom postupku, katalizatori sa opštim karakterom zeolita pripremaju se delimičnom ili bitno potpunom zamenom alkalnih metala pomoću metala kao što su kalcijum, magnezijum, barijum, stroncijum, cink, aluminijum, mangan, gvožđe, nikel, bakar i tome slično. Zamena baza vrši se relativno prostom serijom tretiranja ili radnji, koje su tipično pretstavljene u sledećem opisu proizvodnje aluminijum permutita.

100 kg., zrnastog permutita, u kome odnos alkalija prema aluminijum- i prema silicijumoksidu iznosi 1:1:6, bilo je dodano rastvoru od 10 kg. aluminijum sulfata u 200 litara vode. Mešavina je prvo digestirana za vreme od oko 2 sata, sa refluksum, radi sačuvanja rastvarača, posle čega su čvrsti deli bili isfiltrirani i isprani putem dekantacije prvo sa hladnom vodom, pa zatim sa toplom vodom do potpunog oslobodenja od sulfata. Zrnevlje je zatim bilo osušeno na temperaturi od 250°C., a docnije na temperaturi rada, koja je iznosila negde oko 500°C. Sledejući ovu opštu proceduru, upotrebljavajući rastvorljive soli metala koji imaju da zamene alkalije, mogu se pripremiti i drugi aktivni i selektivni katalizatori za krakiranje.

Članovi ove katalizatorske klase odli-

hodni u prirodi, i koji se mogu upotrebiti radi proizvodnje katalizatora za upotrebu u ovom postupku, zeoliti istog opšteg karaktera, koji su proizvedeni i veštačkim putem, takode se mogu sa uspehom primenjivati. Taj materijal, usled svoje velike i rasprostranjene upotrebe za omekšanje vode, dobio je po svome dejstvu ime permutit, i može se načiniti na razne načine. Po suvom postupku, on se stvara topeći kinesku glinu ili kaolin sa kvarcom i natrijum karbonatom uz dodatak podesnih proporcija oksida tih sastojaka. Po mokrom postupku, postoje mnogobrojne reakcije koje se mogu primeniti i koje postaju očevidne po sledećoj formuli:

kuju se selektivnim dejstvom radi proizvodnje povećanih dobitaka motornog goriva visoke antidetonatorske vrednosti, daleko preko dobitaka pri pravolinijskim pirolitičkim radovima. U isto vreme, oni imaju i dovoljno pospešavajućeg uticaja na reakcije krakiranja, tako da se ista brzina propuštanja i tretiranja punjenja uljem za krakiranje postiže, kao kada se bez njih radi, podrazumevajući uvek postrojenja istih sposobnosti, samo se sada postupak izvodi pri mnogo nižim pritiscima; time se omogućava upotreba postrojenja mnogo lakše izvedbe i konstrukcije nego kada se radi bez katalizatora. Ovi se katalizatori vrlo sporo zagaduju ugljeničnim talozima, i mogu se regenerirati posle opadanja aktivne moći usled takvog taloženja, prostom upotrebom vazduha na približno istoj temperaturi, koja se primenjuje za vreme krakiranja.

Ovde opisani tipovi katalizatora mogu se upotrebiti u makome proticajnom postupku koji je uobičajen u tretiranju putem krakiranja, ili se mogu upotrebljavati naročiti tipovi uređaja. Najveći broj uređaja za krakiranje, koji su sada u upotrebi, jesu tipa sa zavojnicima i komorama, gde se ulje za krakiranje propušta kroz neki neprekidni cevasti elemenat u kome se manje više brzo dovodi na temperaturu, na kojoj se brzina obavljanja krakiranja smatra dovoljno velikom za običnu trgovačku praksu. Zagrejani proizvodi se tada upuštaju u jednu proširenu reakcionu zo-

nu, u kojoj se u bitnosti obave sve konverzije reakcije. Posle ove komore ili zone, ostatak elemenata takvog uredaja bavi se frakcioniranjem proizvoda sa uklanjanjem lakih destilata kao gornje frakcije, ponovnim vraćanjem težih odnosno srednjih frakcija u uredaj za krakiranje, i otklanjanjem teških i lako ugljeni-
 nišućih ostataka. U postrojenjima ove vrste, katalizator se najzgodnije može postaviti u reakcionoj komori kao puneći materijal, i to obično u obliku cilindra ili zrnevlja veličine da prode kroz sito od 1—8 rupa na sm., a najradije veličine od 2 do 4 rupa na sm., prečnika. Ako ulje, koje se krakira, teži da staloži velike količine ugljena ili teških tečnih ostataka sa pretežno asfaltnim karakterom, najkorisnije je da se omogući primarno odvajanje takvog materijala pre nego što se sve pare podvrgnu dejstvu najradije upotrebljavanog katalizatora. Ova predostrožnost retko je potrebna, kada se krakiraju destilacioni proizvodi; ako bi se ipak to moralo činiti, ili ako bi to bilo poželjno to jest, kada se krakiraju teška ulja, onda se takva ulja mogu, na primer, podvrgavati destilaciji radi njihovog razdvajanja u parovite i asfaltno ili teške sastojke, pa se pare zatim podvrgavaju tretiranju, kako je to gore opisano.

Kada se katalizatori ovde opisanog tipa upotrebljavaju u krakirajućim operacijama, temperature, koje su potrebne za razlaganje teških ugljovodoničnih frakcija jesu obično niže, nego kada se radi bez katalizatora; ako se žele isti rezultati postići bez katalizatora kao pri radu sa katalizatorom, moraju se primenjivati mnogo više temperature, koje obično dostižu od 475 do 590°C., dok se pri upotrebi katalizatora za proizvodnju takvih istih frakcija benzinskog opsega, primenjuju temperature od 425 do 540°C. Istina, ovi se opsezi donekle preklapaju, ali se može tvrditi da za makoji dati izvorni materijal, koji se ima krakirati radi proizvodnje izvesnog određenog dobitka benzina, potrebne temperature biće uvek niže, kada se upotrebe naznačeni tipovi katalizatora, nego kada se bez njih radi.

Mnogo značajnije razlike ovog katalitičnog postupka od običnih krakirajućih postupaka bez upotrebe katalizatora, leže u pritisku i vremenskom faktoru, koji imaju značajan uticaj na sposobnost propuštanja materijala kod svakog datog uredaja. Ovde opisani postupak sa uspehom se može obavljati i na bitno atmosferskom pritisku ili najviše pod dovoljnim nadatmosferskim pritiskom, koji će osigurati pravilan proticaj materijala kroz

niz naprava i uredaja, koji se upotrebljavaju, te se time otklanja svaka potreba za cevi i reakcione komore vrlo teških, odnosno jakih konstrukcija, koje su potrebne kada se upotrebljavaju visoki nadatmosferski pritisci veličine od 30 do 70 atmosfera.

U pogledu vremenskog faktora, uobičajeno vreme dodira koje je potrebno za obavljanje krakiranja sa ovde opisanim katalizatorima, iznosi od 2 do 3 sekunde, mada se mogu upotrebljavati i vremena od 10 do 20 sekundi u slučajevima mnogo težeg materijala, odnosno, refraktornijeg materijala. Na suprot tome, najveći broj komercijalnih postupaka za krakiranje, gde se ne upotrebljava nikakav katalizator, vreme trajanja kontakta iznosi daleko iznad 20 sekundi, pa često iznosi od jednog do dva minuta, kada se uzme u obzir vreme utrošeno u reakcionoj zoni. Kraća vremena koja se postižu pri katalitičnom radu daleko nadopunjuju i nadoknaduju gubitak propusne sposobnosti usled upotrebe niskih pritisaka.

Mnogobrojni primeri rezultata, koji se dobijaju izvođenjem krakirajućih operacija na raznim vrstama ugljovodoničnih ulja upotrebljavajući ovde opisanu i najradije upotrebljavanu vrstu katalizatora, mogu se navesti da pokažu industrijske mogućnosti ovoga postupka, ali niže navedeni primeri biće dovoljni da prikažu ta preimućstva, pri čemu se nijedan od tih primera ne može uzeti za postavljanje makavog ograničenja na opseg ovog pronalaska.

I. Primer.

Srednje-kontinentalno gasno ulje bilo je krakirano u jednom postrojenju tipa sa cevima i komorom, upotrebljavajući kiselinom tretirani montmorilonitski katalizator. Ulje koje je unošeno u uredaje imalo je sledeći sastav i osobine:

Osobine punećeg materijala - gasnog ulja

Specifična težina na 15,5°C.	0,862
Početna tačka ključanja °C.	230
10% predestilovalo na °C.	262
50% " " "	294
90% " " "	328
Krajnja tačka ključanja °C.	417

Katalizator je bio pripremljen tretirajući Bentonit-glinu sa približno 20% po težini ekvivalenta sumporne kiseline od 66°Bé, upotrebljavajući postupak digesti-

ranja gline sa srazmerno razblaženom kiselinom za vrlo dugo vreme. Kiselinom tretirana glina, posle napred opisanih radnji filtriranja, ispiranja i sušenja, bila je pretvorena u testo, osušena i samlevena i prosejana da se dobije zrnavlje veličine da prođe kroz sito od 2,4 do 4 rupa na sm., i ono je zatim bilo stavljeno u reakcionu komoru postrojenja tipa sa cevima i komorom, kao popunjavajući materijal.

Ulje za krakiranje bilo je zagrejano do 500°C., na izlazu zagrevnog elementa i propuštano je nadole kroz katalizatorsko zrnavlje, pri čemu je pritisak u postrojenju bio nešto iznad atmosferskog, u visini od 0,3 do 1 atmosfere, a vreme trajanja dodira iznosilo je tri sekunde. Na stupnju frakcioniranja, srednje ključajuće frakcije bile su vraćane natrag radi ponovnog tretiranja zajedno sa novim količinama ulja, tako da je postupak bio u bitnosti cikličan.

Ovakvim postupanjem ukupna proizvedena količina bila je 65% do 70% po zapremini motornog goriva sa oktanskim brojem od 79 (po motornoj metodi), čija je krajnja tačka ključanja iznosila 207°S., i koje nije iziskivalo nikakvo drugo tretiranje do sa 1,13 kg., sumporne kiseline od 66° Bé na 100 litara motornog goriva, uz neutralisanje i tretiranje glinom radi boje.

Aktivnost katalizatora bila je postepeno svedena na manju vrednost za vreme radnog ciklusa, ali se posle toga može vratiti na prvobitnu vrednost oksidacijom pomoću vazduha ili pomoću vodene pare i vazduha na približno istoj temperaturi kao što je bila upotrebljena prilikom krakiranja.

II. Primer.

Feldspatski materijal, u kome je prvobitna potaša bila zamenjena u bitnosti pomoću aluminijuma, stavljena je u vertikalnu cilindričnu katalitičnu komoru kao puneći materijal finoće od 1,6 do 4 rupa na sm. Srednjo-kontinentalno gasno ulje bilo je propuštano nadole na temperaturi od 500°S., i malim nadatmosferskim pritiskom da se osigura pravilno proticanje kroz tretirajuću komoru druge naredne uređaje. Brzina proticanja gasnog ulja bila je tako regulisana, da je prvobitna konverzija, po propuštanju, iznosila oko 25%, računajući to prema proizvodnji benzina sa krajnjom tačkom ključanja od 204°C. Izdvojeni materijal, čiji je opseg ključanja bio sličan opsegu upotrebljenog gasnog ulja, bio je odvojeno skupljan i ponovno krakiran sa primenom iste vrste katalizatora i na istoj temperaturi samo sa nešto malo smanjenom proticajnom brzinom, a

dobijeni proizvodi iz ove krakirajuće zone, bili su uvođeni u zajednički frakcionator zajedno sa proizvodima od primarnog krakiranja.

U sledećoj tablici prikazani su najglavniji podatci o rezultatima, koji su postignuti produženim postupkom:

Rezultati krakiranja:	
Procenat benzina sa krajnjom tačkom ključanja 204°C	52
Procenat diesel-goriva	20
Procenat teških ostataka	20
Gubitak u obliku gasa %	8
Osobine benzina:	
Specifična težina	0,7547
Početna tačka ključanja, °C.	38
50% predestiliše na	134°C.
Krajnja tačka ključanja	204°C.
Oktanski broj	82

Praktična vrednost ovog pronalaska može se odmah videti rasmatranjem gornjih cifara, pošto je prilično dobro poznato, da gazolin (benzini) sa antidetonatorskom vrednošću od preko 80 oktanskog broja, ne mogu se proizvoditi u naznačenoj količini pod krakirajućim uslovima bez katalizatora i na niskim pritiscima. Benzin, dobijen na gore opisani način, vrlo se lako stabilizira dodavanjem malih količina odgovarajućih trgovinskih primesa, koje čuvaju njegov olefinski sastojak od kvara i raspadanja za dovoljno dugo vreme, da se on može ostavljati na skladište pod uobičajenim osrednjim rafinerijskim uslovima.

III primer.

Srednjo - kontinentalno gasno ulje, specifične težine od oko 0,861 i opsegom ključanja od približno 238 do 371°C., bilo je podvrgnuto katalitičnoj pirolizi upotrebljavajući zrnavlje od 1,6 do 4 rupa na sm. sita, aluminijumskog zeolita, pripremljenog na opšti način koji je napred bio opisan, i u kome je alkalija bila zamenjena u iznosu od oko 80% aluminijum oksidom. Zrnasti katalizator stavljen je u jednu vertikalnu tretirajuću komoru, koja se nalazila odmah iza zagrevajućeg elementa — uvojnice — u kome su pare gasnog ulja bile zagrejane do temperature od približno 500°C. Upotrebljeni pritisak bio je skoro atmosferski, mada je nešto viši pritisak od atmosferskog, u visini od 0,4 do 0,7 atmosfera, bio potreban da se osigura proticaj kroz aparat. Primarno krakirani proizvodi bili su frakcionirani da se dobiju postojani gasovi, frakcije koje ključaju u opsegu benzina, i srednje ključajući materijal za ponovnu obradu, koji je bio vraćen natrag radi ponovnog zagrevanja i katalitične pirolize

zajedno sa svežim količinama gasnog ulja.

Kao rezultat gornjih radnji, proizvedena je količina od 45% po zapremini motornog goriva, koje je ključalo do 218°C., i sa oktanskim brojem od 80. Pri običnom krakiranju istog materijala pod pritiskom, krajnji proizvod bio je 60% materijala oktanskog broja od 70, uz proizvodnju relativno većeg procenta težih ostataka nego što su oni, koji su podešeni za ponovnu obradu.

Nadeno je da je sasvim izvodljivo da se katalizator alternativno upotrebljava i regenerira, upotrebljavajući dve katalizatorske komore paralelno povezane, pri čemu je trajanje upotrebe te komore za konverziju ulja iznosilo približno 24 časova, za vreme trajanja regeneriranja katalizatora u istoz komori iznosilo je 12 do 16 časova.

Opšti karakter i industrijska vrednost ovog pronalaska jasno se mogu utvrditi iz prethodnog opisa i podataka i nekoliko navedenih primera, ali se pri tome podrazumeva, da se ništa od toga ne može smatrati da je dato, niti se ima tumačiti, za makakvo ograničenje opšteg i vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi

1. Postupak za konverziju relativno teških ugljovodoničnih ulja radi proizvodnje nisko ključajućih frakcija kao motorno gorivo, naznačen time, što se ta relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju, na visokim temperaturama, dejstvu katalizatora koji se sastoje od preinačenih silikata.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju, na visokim temperaturama obuhvaćenim približnim opsegom od 425—570°C., a najradije 425—540°C., dejstvu katalizatora koji se sastoje od preinačenih silikata.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoje od glina, najradije gline Montmorilonitskog tipa, u kojima je jedan deo vezanog aluminijum oksida bio uklonjen prethodnim kiselinskim tretiranjem.

4. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju dejstvu katalizatora koji se sastoje od feldspata, koji su bili preinačeni delimičnom ili potpunom zamenom alkalnih metala i zemno-alkalnih metala nekim drugim bazama.

5. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, na-

značen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoje od prirodnih ili veštačkih zeolita u kojima su alkalni metali delimično ili potpuno zamenjeni drugim bazama.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoje od promenjenih silikata, pri čemu su ti katalizatori svedeni na oblike utvrđene veličine pomoću tretiranja kompresijom ili mlevenjem, kao što je istiskivanje ili pravljenje zrnelja.

7. Postupak prema zahtevu 6, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja dovode u dodir sa katalizatorima u obliku cilindra ili zrnelja približne veličine, da prolazi kroz sito od 1 do 8 rupa na sm., najradije oko 2 do 4 rupa na sm., prečnika.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju na visokim temperaturama i pod bitno atmosferskim ili samo vrlo niskim, nadatmosferskim pritiskom dejstvu katalizatora, koji se sastoje od promenjenih silikata.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju na visokim temperaturama dejstvu katalizatora koji se sastoje od promenjenih silikata za dužinu trajanja dodira od oko 10 do 20 sekundi.

10. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja, koja teže da pri krakiranju ostavljaju talog u vidu velikih količina ugljeničnih ili teških tečnih ostataka asfaltne ili katranaste prirode, podvrgavaju prvo primarnom tretiranju za izdvajanje njegovih težih sastojaka, pa se zatim podvrgavaju u parovitoj fazi dejstvu katalizatora, koji se sastoje od promenjenih silikata.

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se relativno teška ugljovodonična ulja podvrgavaju, u mešavini sa srednjim kondenzatima iz opsega težeg od opsega ključanja motornih goriva, koji su izdvojeni frakcionalnom kondenzacijom iz konverzionih para ovog postupka, dejstvu katalizatora, koji se sastoje od promenjenih silikata.

12. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se teška ugljovodonična ulja podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoje od promenjenih silikata, u više stupnjeva tako

da se prvobitno ulje drži u dodiru sa katalizatorom u prvom stupnju za relativno kratko vreme, najradije 2 do 3 sekunde, pa se srednji kondenzati opsega višeg od opsega ključanja benzina, izdvojeni iz konverzionih para prvog stupnja, izlažu dejstvu katalizatora u narednom ili narednim stupnjevima za produženo vreme dodira.

13. Postupak za proizvodnju katalizatora za pospešavanje pirolitičnih razlagajućih reakcija u ugljovodonicima s naročito za upotrebu u postupku prema zahtevima I do 12, naznačen time, što se sastoji u preinačenju čvrstog dodirnog materijala silicijumskog karaktera putem uklanjanja jednog dela vezanog aluminijum oksida iz glinastih minerala, najradije glinastih materijala montmorilonitskog tipa pomoću kiselinskog tretiranja ili zamenjujući alkalne i zemno-alkalne metale u feldspatskim mineralima nekim drugim bazama, ili zamenjivanjem alkalnih metala u prirodnom ili veštačkom zeolitskom ma-

terijalu nekim drugim bazama.

14. Postupak prema zahtevu 13, naznačen time, što se jedna trećina do jedne polovine vezanog aluminijum oksida uklanja iz glinastih minerala putem tretiranja sa nekom jakom mineralnom kiselinom.

15. Postupak prema zahtevu 13, naznačen time, što se alkalni metali ili zemno-alkalni metali prvobitno sadržani u feldspatima delimično ili potpuno zamenjuju jednim ili više od metala kao što su metali aluminijum, hrom, molibden, tungsten (wolfram,) gvožđe, nikel, kobalt, cink, kadmijum, živa i bakar.

16. Postupak prema zahtevu 13, naznačen time, što su alkalni metali, prvobitno sadržani u prirodnom ili veštačkom zeolitskom materijalu delimično ili potpuno zamenjeni jednim ili više od metala kao što su kalcijum, magnezijum, stroncijum, barijum, cink, aluminijum, mangan, gvožđe, nikel i kobalt.

Ovaj se postupak odnosi na tretiranje parafinskih kondenzata normalnih ili izomeriziranih parafina, koji su oni prisvajaju u našem izdanju u parafinske ugljovodonične izomere ili razgranata lančane strukture.

U ovom postupku, koji obuhvata upotrebu nekih od katalizatora i normalnih dodirnih površina za pretvaranje normalnih parafina u parafinske ugljovodonične izomere ili razgranata lančane strukture, koji se obično zadržavaju pod normalnim uslovima i normalne parafinske ugljovodonične, koji se obično teku, povećavaju se prelomne i progresivno nagare preko normalnih parafina, oktane i više. Postupak se može sprovesti na sledeći način, što se razlikuje od postupaka za stvarni naprednog tipa, u kome se može primeniti u nekim slučajevima parafinske ugljovodonične strukture dozvoljava da se preinačava, da se dobije jedinjenje kondenzovanih tipa.

Na tačke gladišta industrije za rafiniranje petroleuma (nafta) izomerizirajući ugljovodonični su gasovi koji sadrže neke normalne jedinjenja, petrolejni gasovi, koji sadrže ugljovodonične i druge ugljovodonične u prisustvu katalizatora, a u slučaju tekućih ugljovodoničnih sa opsegom radi ključanja većeg od opsega gasolina (benzina) postupak može veći stidolizatoru vršiti. Kao primer, oktane, načinjeni od normalnih parafinskih ugljovodoničnih, koji su prisvajaju u našem izdanju u parafinske ugljovodonične, koji se obično zadržavaju pod normalnim uslovima i normalne parafinske ugljovodonične, koji se obično teku, povećavaju se prelomne i progresivno nagare preko normalnih parafina, oktane i više.

Ovaj se postupak odnosi na tretiranje parafinskih kondenzata normalnih ili izomeriziranih parafina, koji su oni prisvajaju u našem izdanju u parafinske ugljovodonične izomere ili razgranata lančane strukture. Ovaj postupak može se takođe sprovesti na sledeći način, što se razlikuje od postupaka za stvarni naprednog tipa, u kome se može primeniti u nekim slučajevima parafinske ugljovodonične strukture dozvoljava da se preinačava, da se dobije jedinjenje kondenzovanih tipa.

U ovom postupku, koji obuhvata upotrebu nekih od katalizatora i normalnih dodirnih površina za pretvaranje normalnih parafina u parafinske ugljovodonične izomere ili razgranata lančane strukture, koji se obično zadržavaju pod normalnim uslovima i normalne parafinske ugljovodonične, koji se obično teku, povećavaju se prelomne i progresivno nagare preko normalnih parafina, oktane i više. Postupak se može sprovesti na sledeći način, što se razlikuje od postupaka za stvarni naprednog tipa, u kome se može primeniti u nekim slučajevima parafinske ugljovodonične strukture dozvoljava da se preinačava, da se dobije jedinjenje kondenzovanih tipa.

Halidi metala, koje se mogu upotrebiti, obuhvataju, na delovima, bromide, jodide, a vodonični su i obuhvataju fluorovodonične, bromovodonične i jodovodonične. Navedeno je da se sa ovim važnim postupakom tretiranja, koji obuhvata određeni postotak halidne soli, kao i vodoničnih halida, za stvarni naprednog tipa, u kome se može primeniti u nekim slučajevima parafinske ugljovodonične strukture dozvoljava da se preinačava, da se dobije jedinjenje kondenzovanih tipa.

