

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (7)

Izdan 15 februara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9675

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za dobijanje dragocenih ugljovodonika.

Prijava od 6 januara 1932.

Važi od 1 maja 1932.

Traženo pravo prvenstva od 26 marta 1931 (Nemačka).

Pronađeno je da se kod katalitičkih reakcija, kod kojih dejstvuju metalni sulfidi kao katalizatori, naročito pri dobijanju dragocenih ugljovodonika pomoću hidriranja pod pritiskom uglja, katrana, mineralnih ulja i sličnog, sa naročitim preimućstvom, upotrebljavaju takvi sulfidi teških metala, koji su spravljani tretiranjem teških metala ili njihovih jedinjenja pomoću tečnog ili parovitog sumpora, ili sumporvodonika, ili pomoću volatilnih sumpornih jedinjenja, koja sadrže ugljenika samih ili zajedno sa malo vodonika, ili drugih gasova, koji ne učestvuju ili neznatno učestvuju u reakciji pri povišenoj temperaturi, shodno pri temperaturi od 300–500° C i pod pritiskom.

Za izradu ovih katalizatora dolaze u pitanje metali 2. do 8. grupe, osim gvožđa na pr. cink, kadmium, titan, vanadij, hrom, molibden, volfram, mangan, renium, kobalt, nikl i t. d. ili njihova jedinjenja kao oksidi, hidroksidi, karbonati, nitridi, nitrati, hloridi i slično.

Tretiranje ovih metala ili metalnih jedinjenja vrši se shodno na taj način, da se volatilna sumporna jedinjenja kao sumporvodonik, sumpor-ugljenik, ugljo-oksi-sulfid i slično bilo sama bilo pomešana međusobno ili sa vodonikom do najviše nekih 10% ili sa inertnim gasovima kao na pr. azotom, ugljen-oksidom, ugljen-diksidom, komprimiraju pri običnoj ili povišenoj temperaturi pa se onda pri temperaturama od 300–500°C sprovode kroz ili preko materijala, koji treba da se tretira. Pri tome je za preporuku da se polazne materije iz-

lože u po mogućstvu sitno samlevenom stanju uticaju para ili gasova koji sadrže sumpora. Materijal, koji treba da se tretira može se upotrebiti i u drugom obliku na pr. u obliku ploča, prutova, mreža, kocki, prstenova i sličnog, koji su eventualno porozni, kao što je to najisplodnije za katalitičnu reakciju.

Pritisak, koji će se primeniti pri izradi katalizatora zavisi od temperature i od volatilnih sumpornih jedinjenja koja se pri tome upotrebljavaju; tako će se na pr. kod sumporvodonika primeniti pritisak od 5–15 at.

Umesto volatilnih sumpornih jedinjenja može se upotrebiti i sumpor naročito u obliku pare. I ovde se mogu primeniti razni pritisci i temperature. Neiskorišćen sumpor, koji ostane posle tretiranja može se ukloniti sprovođenjem vodonika ili drugih gasova. Kadkad je za preporuku da se posle ponovno izvede tretiranje pomoću volatilnih jedinjenja naročito pomoću sumporvodonika.

Tretiranje zavisi od primenjene temperature i od sposobnosti metala ili njegovih jedinjenja za primanje sumpora. Pri tome se pokazalo kao shodno menjanje temperature i odn. ili pritiska. Pri tome se može takođe materijal, koji se tretira, održavati u kretanju na pr. pomoću mešalica, puževa, lopatica, pokretnih roštilja i sličnog. Može se takođe katalizator tretirati pomoću nekog volatilnog sumpornog jedinjenja bez primene pritiska, pri povišavanju temperature, pa onda da se tretira dalje pri povišenom ili pri povišavanju pritiska pod podjedna-

kom ili povišenom odn. pod povišavanjem temperature. Kao preimućstvo se pokazalo takode prethodno tretiranje ovih metala ili njihovih jedinjenja pomoću vodonika pri povišenoj temperaturi pod ili bez pritiska. Mogu se takode ovi metali ili njihova jedinjenja smestiti u reakcionu peć u kojoj će se proizvedeni katalizatori docnije upotrebiti, i to nepravilno ili po određenom pravilu, eventualno u čvrstom obliku kao tanjiri, prstenovi, sita, pločice, cilindri ili kao krupnozrnasti ili sitnozrnasti materijali, koji se nalaze između žičanih mreža pa da se u samoj toj peći izvede tretiranje sumporom. Nije potrebno da se materijal koji se tretira još pre tretiranja sumporom dovede u oblik, koji se želi za katalitičnu reakciju, pošto se taj oblik može dati i docnije proizvedenom metalnom sulfidu.

Ovako proizvedenim katalizatorima mogu se pre ili posle tretiranja sumporom dodati i druge materije kao na pr. metalni oksidi, koji se teško daju reducirati na pr. cinkov oksid, titanoksid, ilovača i slično, ili metali kao aluminium, silicium, titan, cink i slični. Mogu se takode upotrebiti nosači na pr. aktivni ugalj, aktivna siliciumska kiselina, aktivna ilovača, betonit, floridska zemlja, plovučac, magnezit, magnezium-oksidi, hromov oksid i slično. Pri tome se može katalitični materijal bilo pre ili posle tretiranja sumporom postaviti na nosač.

Ovi katalizatori imaju odlično dejstvo kod dobijanja dragocenih ugljovodonika tretiranjem vodonikom ili gasovima sa redukcionim dejstvom, a koji sadrže vezani vodonik, naročito u struji pod pritiskom, shodno iznad 50 at i to uglja, katrana, mineralnih ulja, njihovih destilacionih ili pretvorenih proizvoda. Pri tome se može raditi o razdvajanju polaznih materija pod nagomilavanjem vodonika ili o prevodenju alifatičnih ugljovodonika u aromatične ili samo o rafinaciji polaznih materija na pr. sirovog benzola. Ovako spravljenim katalizatorima se mogu izvesti i druge katalitične reakcije, kao krakiranje ugljovodonika, prečišćavanje gasova, spravljanje ugljovodonika iz ugljenoksida i vodonika, spravljanje sumporvodonika iz elemenata, hidriranje nezasićenih i aromatičnih ugljovodonika, dehidriranje ugljovodonika.

Ovaj postupak dozvoljava na pr. pri hidriranju pod pritiskom uglja, katrana mineralnih ulja i sličnog da se reakcioni prostor opotereti većim obrtom materije, koja se tretira u jedinici vremena, nego pri upotrebi katalizatora, koji sadrže sumpora a koji su spravljeni bez primene pritiska, a da se pri tome ne smanjuje dobitak u

dragocnim proizvodima. Ovaj katalizator ima osim toga i to preimućstvo, da se na pr. hidriranje pod pritiskom može izvesti pri nižoj temperaturi na pr 50 do 70° C i više sniženoj temperaturi, nego pri upotrebi sulfida uobičajenog porekla, a s tim se znatno sprečava obrazovanje gasovitih ugljovodonika. Dobijena srednja ulja i proizvodi sa višom tačkom vrenja sadrže mnogo vodonika pa se mogu preimućstveno obraditi u ulja za osvetljenje, ulja za Diesel-motore ili ulja za podmazivanje; ona se mogu takode podvrći procesu krakiranja ili vratiti u reakcionu peć pa se zbog njihove velike sadržine vodonika mogu lako razdvojiti u dragocene proizvode sa nižom tačkom vrenja.

Gvozdeni sulfid spravljen na opisani način ima manje dejstvo pa se zato ovde sam za sebe ne uzima u obzir. Ali on se može upotrebiti zajedno sa drugim sulfidima teških metala, koji su spravljeni prema napred pomenutom postupku.

Primer 1.

Hidrat volframske kiseline se rastvaranjem u 4%-ni amoniak i kristalizacijom prevodi u amonium-paravolframat. Ovaj se osuši i sa čistim suvim sumporvodonikom pod pritiskom od 5 at pri pažljivom isključivanju vazduha postepeno zagreje na 340°C i ostavi oko 12 časova na toj temperaturi pa se onda zagreje na 410° C. Trajanje tretiranja pri ovoj temperaturi iznosi 24--36 časova. Posle rashlađenja i ispuštanja pritiska nastali se volfram-disulfid usitni, pa se pod hidrauličnim pritiskom od 200 at, tiska u komade. Ovako spravljeni katalizator rasporedi se čvrsto u nekoj peći za visoki pritisak pa se u struji vodonika pod pritiskom od 200 at zagreva na 430° C. Potom se pri toj temperaturi zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 200 at sprovode kroz taj katalizator pare nekog srednjeg ulja sa tačkom vrenja između 200 i 325° C a koje je dobijeno hidriranjem pod pritiskom katrana od destilacije mrkog uglja. Pošto se pare ohlade iza peći dobija se proizvod bistar kao voda sa 75% sastojaka, koji vre do 180° C, koji se mogu neposredno upotrebiti kao gorivo za motore. Ostatak od 25% dobijenog proizvoda može se obraditi u ulja za osvetljenje ili upotrebiti kao ulje za Diesel-motore ili pak da se vrati opet u peć i dalje pretvara u benzin.

Dok se kod opisanog načina rada, radi sa obrtom polazne materije od 1 do 1,5 kgr na litar katalizatora i čas, može se kod upotrebe gasnog ulja povišiti opterećenje na 2 do 3 kgr na litar katalizatora i čas, međutim kod srednjeg ulja od katrana i kamenog ulja upotrebiće se shod-

no opterećenje od 0,5 do 1 kg na litar katalizatora i čas, može se kod upotrebe gasnog ulja povisiti opterećenje na 2–3 kg na litar katalizatora i čas, međutim kod srednjeg ulja od katrana i kamenog ulja upotrebiće se shodno opterećenje od 0,5–1 kg na litar katalizatora i čas. Ako upotrebljeni polazni materijal sadrži male količine sastoiaka sa tačkom vrenja preko 325° C. naročito ako sadrži proizvode sa malo vodonika kao pirene i slično, onda će se shodno uzeti vrlo nisko opterećenje, otprilike od 0,3 do 0,7 kgr na litar katalizatora i čas.

Primer 2.

Amoniumvanadat se u strujećem sumpor-vodoniku pod pritiskom od 10 at postepeno zagreje na 340° C i oko 12 časova održi na toj temperaturi pa se potom temperatura povisi na 410° i tretiranje izvodi dalje pri toj temperaturi još 24 časa. Posle ohlađenja katalizator se tiska u komade i učvrsti u peći za visoki pritisak. Iznad tog tako spravljenog katalizatora sprovodi se pri 530° C i pod pritiskom od 200 at vodonik sa nekim proizvodom, koji vri između 200 i 275° C, a koji je dobijen katalitičnim tretiranjem nemačkog zemljanog ulja u tečnoj fazi. Ovde se dobija benzin, koji zbog svoje sadržine u aromatičnim jedinjenjima predstavlja gorivo za motore, koje ne lupa

Primer 3.

Neka peć za visoki pritisak ispun: se bez pravilnog redanja hidratom volframske kiseline, koji je, tiskanjem i oblikovanjem pod hidrauličnim pritiskom od nekih 150 at, doveden u podesne komade, pa se preko tog katalizatora sprovodi sumpor-vodonik i to duže vreme pod pritiskom od 15 at i pri 340° C pa oko 24 časa pri 410° C. Posle dovršenog tretiranja ispuni se peć za visoki pritisak svetlećim gasom pod pritiskom od 100 at pa se ovaj u ciklusu iscrpe (ispumpa). Ovom se gasu dodaje sirov benzol pa se mešavina gasa i tečnosti sprovede kroz neki isparivač, u kom se praktično ispare svi sastojci, koji spadaju u područje vrenja motornog benzola. Iz isparivača se kontinualno crpe oko 3% nekog ulja koje pri destilaciji daje oko 70% sastojaka, koji se opet sprovode u sirov benzol, dok se ostalih 30%, dakle oko 1% u odnosu na prvobitni sirov benzol, koji imaju višu tačku vrenja odvajaju za druge upotrebe. Ispareni sirov benzol odlazi zajedno sa svetlećim gasom, pošto prode kroz neko prethodno zagrevalište, u peć za visoki pritisak koja je održavana na temperaturi od 320° C. Na jedan litar katalizatora i čas spada oko 2–3 kgr si-

rovog benzola pri parcijalnom pritisku vodonika od 30–40 at. Gasovi i pare koji izlaze iz peći za visoki pritisak izdavaju, kad se ohlade, proizvod koji se posle jednostavnog ispiranja natronskom lužinom upotrebljava kao motorni benzol. Nezasićeni ugljovodonici koji se nalaze u svetlećem gasu prevode se za vreme reakcije u zasićene ugljovodonike.

Primer 4.

Kristalizovani amonijum-volframat zagreva se u struji sumpor-vodonika pod pritiskom od 10 at za vreme od 24 časa postepeno na 410° C pa se pri jednakoj temperaturi tretira još daljih 10 časova sumporvodonikom. Preko ovog katalizatora sprovodi se pri 340° C zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 200 at sirov naftalin. Gasovi i pare, koji napuštaju peć daju kad se ohlade proizvod, koji se do 80% sastoji iz dekahidronaftalina i do 20% iz tetrahidronaftalina.

Primer 5.

Iz američanskog sirovog ulja dobija se frakcioniranom destilacijom pomoću vodene pare u vakuumu frakcija, koja nema asfalta a vri iznad 325° C sa specifičnom težinom 0,922. Ova se frakcija pri 390° C i pod pritiskom od 200 at zajedno sa vodonikom sprovodi kroz katalizator, učvršćen u reakcionom sudu, a koji je spravljen tretiranjem volframa sumporom pri 500° C u zatvorenom sudu u odsutnosti kiseonika i pod pritiskom od 2 at pa zatim redukcijom pomoću vodonika pod običnim pritiskom pri nekih 400° C. Shodno će se upotrebiti 2 kgr ulja na litar katalizatora i čas. U kontinualnom radu dobija se ulje za podmazivanje sa najpovoljnijom krivom temperature i viskoziteta i sa malim koksnim ostatkom.

Primer 6.

Amonijum-paramolibdat se sa čistim suvim sumpor-vodonikom pod 10 at postepeno zagreje na 340°, održava na toj temperaturi oko 10 časova pa se onda zagreje na 410° C. Pri ovoj temperaturi iznosi trajanje tretiranja oko 36–48 časova. Ovako proizveden katalizator oblikuje se u komade i učvrsti u nekoj cevi za visoki pritisak pa se u struji vodonika pod pritiskom od 200 at zagreje na 430° C. Onda se pri toj temperaturi zajedno sa vodonikom sprovede kroz katalizator pare nekog američanskog gasnog ulja. Kad se pare ohlade iza peći dobije se proizvod bistar kao voda sa 85 do 90% sastojaka koji vre do 180° C a ostatak od nekih 15% može se upotrebiti kao ulje za osvetljenje.

Primer 7.

Nikl-volframat se u strujećem sumpor-vodoniku pod 5—10 at postepeno zagreva na 340° C, potom se 10 časova održava na toj temperaturi i zatim se temperatura povisi na 400° C pa se pri toj temperaturi tretira još 24 sata. Kroz tako spravljeni katalizator sprovodi se zajedno sa vodonikom pod pritiskom od 50 at, a pri temperaturi od 425° C pare nekog benzina, koji je dobijen suvom destilacijom srednjonemačkog mrkog uglja, a koji se može upotrebiti kao gorivo za motore samo posle hemiske rafinacije, ali pri čemu nastaju znatni gubitci. Posle tretiranja vodonikom dobije se skoro u kvantitativnom iskorišćavanju benzin, koji praktično nema sumpora i nezasićene ugljovodonike pa se može upotrebiti kao gorivo za motore. Preimućstvo ovog katalizatora naspram dosad poznatim katalizatorima sastoji se kod ovakvog načina rada u tome, što se može raditi sa relativno velikim obrtima već pri umereno povišenim pritiscima, pri kojima ima benzin, zbog dehidriranja postojećih naftena, znatno bolja svojstva kao motorno gorivo nego pri primeni visokih pritiska.

Na analogni način može se upotrebiti umesto benzina od suve destilacije mrkog uglja i benzin od suve destilacije kamenog uglja, sirovi benzol, benzini od krakiranja iz katrana i zemljanih ulja ili benzini iz ulja od škrljca.

Patentni zahtev:

Postupak za izvođenje katalitičnih reakcija naročito za dobijanje dragocenih ugljovodonika hidriranjem pod pritiskom materijala, koji sadrže ugljenika u prisustvu drugih sulfida teških metala osim gvozdеног sulfida, naročito sulfida teških metala 5 i 6 grupe periodičnog sistema, eventualno zajedno sa drugim katalizatorima, naznačen time, što su metalni sulfidi spravljeni tretiranjem pri povišenoj temperaturi, shodno pri temperaturama od 300—500° C, i pod pritiskom metala ili metalnih jedinjenja pomoću sumpora ili sumpor-vodonika ili pomoću volatilnih sumpornih jedinjenja, koje sadrže ugljenika samih ili zajedno sa malo vodonika ili drugih gasova, koji ne učestvuju ili samo neznatno učestvuju u reakciji.