

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 15 februara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9650

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

Postupak za dobijanje hidriranih proizvoda naftalina.

Prijava od 7 oktobra 1931.

Važi od 1 aprila 1932.

Traženo pravo prvenstva od 7 oktobra 1930 (Nemačka).



Poznato je da se naftalin može hidrirati tretirajući naftalin sa vodonikom ili gasovima, koji sadrže vodonika na visokim temperaturama i povećanom pritisku u prisustvu katalizatora, pri čemu se prema izabranim uslovima rada mogu dobiti pretežno primarni hidrirani proizvodi, kao tetra-hidronaftalin i dekahidro-naftalin ili, usled raskidanja naftalinskog prstena, pretežno ugljovodonici kao benzol, toluol, ksilol.

Po predstojećem pronalasku izvedj se hidriranje naftalina u prisustvu gvožđa ili nikla ili kobalta kao katalizatora ili u prisustvu međusobne smeše ovih katalizatora ili smeše sa drugim materijama kao metal, metalnih jedinjenja i tome sličnog, s tim da se stara o tome, da istovremeno bude prisutan vodonik sulfid ili supstance, koje ga grade, kao na pr. sumpor u takvim količinama, da time bude poboljšana dejstvo pomenutih katalizatora. Kao katalizatori dolaze u obzir jedinjenja metala gvožđa, nikla i kobalta prvenstveno kiseonična jedinjenja (oksidna jedinjenja pomenutih metala). Dalje se mogu upotrebiti na pr. sumporna jedinjenja (sulfidi) ili i sami metali.

Upotreba ovakvih katalizatora za procese hidriranja, naročito za procese destruktivnog hidriranja poznata je. Ali, kao što je nađeno zauzimaju gvoždjenikal-kobalt-katalizatori upotrebljeni shodno pronalasku u toliko jedno naročito mesto između na hiljade poznatih katalizatora za hidriranje, što imaju tu sposob-

nost, da sadejstvujući sa određenim količinama sumpor-vodonika daju kombinaciju katalizatora, koja ima naročite prednosti za hidriranje naftalina. Ova činjenica iznenaduje jer sumporna jedinjenja važe uopšte kao otrovi katalizatora i ima mnogo predloga, koji preporučuju uklanjanje sumpornih jedinjenja pre hidriranja (na pr. britanski patent 239688 i francuski patent 620632). Pri hidriranju naftalina do sada je naročito izbegavano prisustvo vodonik-sulfida. Tako preporučuju na pr. američanski patent 1733908 i britanski patent 147471 preradu prečišćenog naftalina. U britanskom patentu 283600 preporučuje se da se oslobode kontaktnih otrova kao što je sumpor kako ciklična jedinjenja, koja treba hidrirati tako i gasovi, koji vrše hidriranje.

Izloži li se naftalin sa viškom vodonika zagrevanju pod pritiskom u prisustvu katalizatora, onda kada se postigne jedna određena temperatura nastaje jedan nagli pad temperature, što odgovara primanju toplote naftalina od najmanje 3—4 kg. kal. po mclu a koji izaziva endotermo kidanje hidriranog naftalinovog prstena.

Tačka, na kojoj nastaje pad temperature uopšte leži u relativno uskim granicama na pr. između 480 i 500, što zavisi od izabranih uslova rada na pr. od katalizatora, parcijalnog napona vodonika itd.

Predstojeći pronalazak pruža dakle mogućnost podešavanjem temperature za spravljanje proizvoda, koji se sastoje sko-

ro isključivo iz primarnih hidriranih proizvoda. Ako se naime radi na relativno visokim temperaturama ali ispod tačke, na kojoj nastaje pad temperature, onda se dobijaju kao reakcioni proizvodi praktično samo primarni hidrirani proizvodi. Leži li tačka, na kojoj nastaje pad temperature u jednom određenom slučaju na pr. kod 490 onda se može proces hidriranja izvoditi između 450 i 480. Uopšte pokazalo se je kao korisno da se radi na temperaturama, koje ne leže daleko na pr. 20° ispod tačke, na kojoj nastaje pad temperature. Preporučljivo je pri tome da se vreme reakcije tako ograniči, da se izbegne razlaganje nagrađenih primarnih hidriranih proizvoda. Niži parcijalni vodonični pritisak na pr. takvi koji iznose oko 75—80% od totalnog pritiska povoljnije utiču na postajanje tetrahidronaftalina; veći parcijalni pritisci vodonika, na pr. takvi koji iznose 95—97% od ukupnog pritiska dejstvuju povoljnije na postajanje deka-hidronaftalina.

Za postizavanje katalitičkog kombinovanog dejstva nije dovoljno da vodonik-sulfid bude samo prisutan ili u proizvoljnim količinama; količina vodonik-sulfida treba da bude tako odmerena, da se poboljša dejstvo gvožđe-nikal-kobalt katalizatora. Uopšte je potrebno za postizavanje kombinovanog dejstva na 100 delova naftalina 1—15 delova, prvenstveno 2—10 dela vodonik-sulfida. Najpodesniji odnos količina za svaki pojedini slučaj može se lako odrediti jednim prethodnim ogledom. U ostalom je za uspeh predstojećeg pronalaska od značaja i dobro određivanje visine pritiska. Predstojeći pronalazak iziskuje uopšte visoke pritiske, prvenstveno takve, koji su veći od 100 atmosfera na pr. između 100 i 130 atmosfera. Celishodno je uzeti vodonik u znatnom višku na pr. toliko, da je višestruka količina od one, koju reakcija stvarno utroši.

Proces može da se izvodi diskontinualno i kontinualno sa strujećim gasovima. U zadnje pomenutom slučaju treba na to paziti da se srazmere količina naftalina, vodonika i sumpor-vodonika za vreme reakcije, tako i brzina strujanja smeše para i gasova kroz reakcioni prostor ostanu konstantni, odnosno da se količina vodonik sulfida održava u toku procesa u za reakciju povoljnim granicama.

Naročita prednost postupka sastoji se u tome, što dozvoljava neposrednu preradu sirovog naftalina, koji sadrži sumpora. Količina sumpora, koju sadržava sirovina uračunava se u količine vodonik-sulfida, koje su potrebne za poboljšanje dejstva.

Primeri:

I. Ogledi bez dodatka sumpora:

1. 300 g. naftalina zagrevaju se u jednom autoklavu sa 15 g. hidroksida nikla pod početnim pritiskom vodonika od 110 atm. 1 sat na 450°. Prinos na hidriranim proizvodima (tetra i deka-hidro-naftalina) iznosi oko 10%.

2. 300 g naftalina zagrevati sa 15 g hidroksida kobalta pod istim uslovima kao gore. Prinos u hidriranim proizvodima iznosi 5%.

II. Ogledi uz dodatak sumpora:

3. 300 g naftalina zagrevati sa 15 g hidroksida nikla i 23 g sumpora (6% više od niklu ekvivalentne količine) u autoklavu jedan sat na 450° sa početnim vodoničnim pritiskom od 110 atm. Dobiveno je 62% hidriranog proizvoda, čija je spec. tež. 0.977 a ključa ispod 205°.

4. 300 g naftalina zagrevati sa 15 g hidroksida nikla i 29 g sumpora (6% više od niklu ekvivalentne količine) u autoklavu pod istim uslovima kao u primeru 1. Dobijaju se samo 27% hidriranog naftalina sa spec. težinom 0.974. Izilazi, da je u ovom slučaju upotrebljena količina sumpora iznad optimalne količine.

5. 300 g naftalina zagrevati u autoklavu pod istim uslovima kao u primeru 1 sa 15 g hidroksida gvožđa i 23 g sumpora (6% više od gvožđu ekvivalentne količine). Prinos iznosi 76% hidronaftalina spec. težine 0.973.

6. 300 g naftalina zagrevati sa 15 g kobalthidroksida i 29 g sumpora (8% više od kobaltu odgovarajuće ekvivalentne količine) u autoklavu pod istim uslovima kao u primeru 1. Prinos u hidronaftalinima iznosi 92%. Tečan proizvod ima spec. težinu od 0.960. Nepromenjenog naftalina ima samo u tragovima.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje hidriranog proizvoda naftalina, naznačen time, što se hidriranje izvodi uz višak u vodoniku pri upotrebi visokih pritisaka, prvenstveno takvih, koji su veći od 100 atm. u prisustvu gvožđa-nikla ili kobalt-katalizatora ili smeše ovakvih između sebe ili sa drugim materijama i takvih količina vodonik-sulfida ili materija, koje ga grade, kao na pr. sumpora, da prisustvo vodonik-sulfida prouzrokuje povećano dejstvo katalizatora, koji sadrži metale, pri čemu se radi, radi dobijanja primarnih hidriranih proizvoda ispod, celishodno ne mnogo ispod tačke, na kojoj nastaje pad temperature.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen ti-

me, što se za katalizatore upotrebljavaju kiseonična jedinjenja gvožđa, kobalta ili nikla.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se reakcionom sudu prisutne količine vodonik-sulfida održavaju u grani-

cama od 1—15% u odnosu na količinu naftalina, koji treba hidrirati, a u ovim granicama podešavaju se svagda povoljno za povećanje dejstva katalizatora koji sadrže metale na svagda povoljni iznos.
