

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 januara 1933.

PATENTNI SPIS BR. 9388

Imperial Chemical Industries Limited, London, Engleska.

Poboljšanja kod destruktivnog hidrogenisanja ugljeničnog materijala.

Prijava od 26 oktobra 1931.

Važi od 1 februara 1932.

Ovaj se pronalazak odnosi na destruktivno (razorno) hidrogenisanje ugljeničnog materijala na pr. kao što je ugalj svih vrsta (naročito kameni ugalj), škriljci, mineralna ulja, katranj i destilacija, izvlačenje ili preobraćanje ovih materijala.

Izraz »destruktivno hidrogenisanje« upotrebljen u ovom opisu, označava obradu pomenutih materijala sa vodonikom ili gasovima, koji sadrže vodonik, pod uslovima, koji izazivaju obogaćenje krajnjih proizvoda u hemiski sjedinjenom vodoniku a pod pritiskom od najmanje 20 at, na pr. 50 do 1000 at ili više, pri visokoj temperaturi na pr. 300 do 600° C, na pr. u cilju dobijanja ugljovodonika niske tačke ključanja (petroleum, gasolin) ili pod raznim radnim uslovima u cilju uklanjanja sumpora ili kiseonika iz sirovine, na pr. iz sirovih mineralnih ulja ili sirovog benzola a bez krakovanja ili toplotnog razlaganja; ili pak za izradu mazivnih ulja iz gore pomenutih početnih materijala.

Poznato je, da razni elementi ili njihova jedinjenja imaju korisno katalitično dejstvo u toku postupanja destruktivnog hidrogenisanja. Poznato je naročito, da su jedinjenja kalaja, olova ili bizmuta podesni katalizatori za preobraćanje ugljeničnog materijala u korisne proizvode, poglavito u ugljovodonike niske tačke ključanja.

Sada je pronadeno, da se vrlo dobar katalizator za destruktivno hidrogenisanje ugljeničnog materijala sastoji iz organskog jedinjenja kalaja, koje se može razložiti pod uslovima temperature i pritiska, koji postoji pri reakciji.

Po pronalasku, dakle, ugljenični materijal preobraća se u korisne proizvode destruktivnim hidrogenisanjem u prisustvu kalajnog katalizatora, koji se upotrebljuje u vidu organskog kalajnog jedinjenja. Destruktivno hidrogenisanje se prvenstveno izvodi u tečnoj fazi i za ovu svrhu sitni se čvrst početni ugljenični materijal i meša sa podesnim tečnim sredstvom na pr. sa teškim uljem. Zatim se obrada u prvom redu izvodi na taj način, što se reakcioni materijal t. j. ugljenični materijal i vodonik ili gas, koji sadrži vodonik, provode zajedno kroz reakcionu zonu na pr. provodi tečan materijal na više kroz vertikalni reakcioni sud i provodi struju vodonika ili gasa, koji sadrži vodonika, kroz tečnost u istom pravcu. Podesne koncentracije vodonika jesu: 1000 do 2000 kubnih metara (mereno na normalnoj temperaturi i pritisku) na 1000 kg ugljeničnog materijala. Gasni reakcioni proizvodi, koji sadrže suvišan vodonik, mogu se obrađivati u cilju ponovnog dobijanja ili koncentrisanja istog i potom vraćanja tako dobijenog vodonika reakciji.

U prvom redu upotrebljava se kalajni oksalat kao početni katalitični materijal, ali i druga organska kalajna jedinjenja se mogu po volji upotrebiti na pr. kalajni tetrafenil ili kalajne soli organskih kiselina, na pr. kalajni formiat, acetat, citrat tartarat ili benzoat. Potrebna količina katalizatora je vrlo mala, obično ispod 0,1% po težini kalajnog jedinjenja u odnosu na celokupni prisutni ugljenični materijal, pri čemu je donja stvarna granica 0,02% a gornja izvodljiva oko 5%; ma da uopšte katalitično

dejstvo dostiže svoje maksimalno dejstvo sa količinama manjim od 1%. Katalizator se uopšte uvodi u smeši sa početnim ugljeničnim materijalom.

Važna odlika pronalaska, u primeni za rad u tečnoj fazi, leži u vrlo maloj srazméri poboljšanog katalizatora, koja je potrebna za dobijanje dobrog katalitičnog dejstva, na suprot relativno velikim količinama, u kojima se drugi katalizatori, na pr. neorganska jedinjenja raznih katalitičnih elemenata zaključno sa kalajem, moraju davati da bi se dobio isti rezultat. Izgleda da je razlog tome, što je kalajno organsko jedinjenje na pr. kalajnog oksida, koji se materijalu pri obradi i/ili se ono razlaže u njemu dajući izvanredno finu i jednoliku dispersiju katalitičnog kalaja ili njegovog jedinjenja na pr. kalajnog oksida, koji se može preobratiti u kalajni sulfid dejstvom sumpornih nečistoća u ugljeničnom materijalu. Kada se radi u tečnoj fazi i usvoji uobičajeni postupak mešanja katalizatora sa početnim ugljeničnim materijalom, onda što se manje upotrebi katalizator utoliko je manji gubitak ulja, koje povlači čvrst materijal, koji ostaje posle reakcije, koji se najzad izvlači iz reakcionog suda. Poboljšani katalizator po ovom pronalasku omogućuje znatne uštede u tome pravcu.

Gore opisani poboljšani katalizatori naročito su podesni za višestupno destruktivno hidrogenisanje, izvedeno u tečnoj fazi. Na ovaj način, ako se tečni proizvodi prvog stupnja vode direktno u drugi reakcioni sud, u kome se izvodi dalji destruktivni proces hidrogenisanja, onda se ne javlja taloženje katalizatora za vreme prenosa tečnog materijala iz prvog u drugi stupanj, usled fine raspodele katalizatora.

Pronalazak je ilustrovan ali nije ograničen sledećim primerima. U ovim primerima su delovi uzeti po težini.

Primer 1.

Pasta, koja se sastoji iz 50% Bentley-kamenog uglja i 50% smeše teškog ulja i koja ima u sebi 0,02% kalajnog oksalata, dispergiranog, vodi se u reakcioni sud u količini od 4,6 kg na čas, a vodonik se uvodi u isti sud u količini od 4,9 m³ na čas. Temperatura u sudu održava se na 430° C a pritisak na 250 at. Vreme reakcije je 1,6 časa. Pod ovim uslovima dobija se iskorišćenje u petroleumu, koje odgovara po količini 27,6% od čvrstog ugljeničnog materijala unetog u sud, dok je celokupno iskorišćavanje ulja, koje ključa na 300° C oko 61,5% od čvrstog ugljeničnog materijala. Radi upoređenja navodimo, da se sa 0,02% kalajnog sulfida kao katalizator, koji dispergiran u suspenziji uglja i ulja, a inače

pri potpuno istim okolnostima i uslovima kao i gore, dobije iskorišćenje od 19,5% petroleuma od čvrstog ugljeničnog materijala, uvedenog u reakcioni sud, a celokupno iskorišćenje ulja, koja ključaju ispod 300° C, iznosi samo 44,9%.

Primer 2.

100 delova suvog uglja mešaju se sa 40 delova Sadler-ovog katrana iz koksne peći i 0,1 deo kalajnog acetata, uvodi se u smešu. Destruktivno hidrogenisanje izvedeno je na 420° C sa vremenom reakcije od 2 časa. Apsorpcija vodonika iznosi 539 lit. na kg uglja. Proizvodi se sastoje iz 21,7 delova srednjeg ulja, 8,7 delova petroleuma i 71,4 delova teškog ulja.

Pod istim uslovima sa 1,0 delom kalajnog acetata apsorpcija vodonika iznosi 674 lit. na kg ulja i proizvodi su 21,1 deo srednjeg ulja, 12,5 delova petroleuma i 63,9 delova teškog ulja. Sa 1,0 delom kalajnog formata mesto kalajnog acetata apsorpcija je bila oko 602 lit. vodonika na kg ulja, a proizvodi su: 25,6 delova srednjeg ulja, 10,3 delova petroleuma i 68,8 delova teškog ulja. Sa 1,0 delom kalajnog oksalata mesto kalajnog acetata absorbovani vodonik iznosi 661 lit. na kg uglja, a bilo je proizvedeno: 24,3 delova srednjeg ulja, 9,25 delova petroleuma i 71,55 delova teškog ulja.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za preobraćanje ugljeničnog materijala u korisne proizvode pomoću destruktivnog hidrogenisanja u prisustvu kalajnog katalizatora, naznačen time, što se upotrebljava katalizator u vidu organskog kalajnog jedinjenja.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se organsko kalajno jedinjenje ne isparava i što se razlaže pod uslovima reakcije.

3. Postupak po zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što je organsko kalajno jedinjenje so kakve organske kiseline.

4. Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što je organsko kalajno jedinjenje kalajni oksalat.

5. Postupak po zahtevu 1, 2, 3 ili 4, naznačen time, što se destruktivno hidrogenisanje vrši u tečnoj fazi.

6. Postupak po zahtevima 1 do 5, naznačen time, što se destruktivno hidrogenisanje vrši neprekidnim provođenjem reakcionog materijala kroz reakcionu zonu.

7. Postupak po zahtevima 1 do 6 naznačen time, što količina upotrebljenog organskog kalajnog jedinjenja iznosi 1% ili

manje po težini od prisutnog ugljeničnog materijala.

8. Postupak po zahtevu 7, naznačen time, što je upotrebljena količina organskog

kalajnog jedinjenja izvanredno mala t. j. manje od 0.1 % po težini prisutnog ugljeničnog materijala.
