

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14382

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

Postupak za izradu ugljovodonika, pogodnih za upotrebu u mešovitom gorivu za motore  
Prijava od 22 maja 1937. Važi od 1 aprila 1938.

Naznačeno pravo privenstva od 16 oktobra 1936 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak naročito odnosi na izradu ugljovodonika podesnih za upotrebu u mešavinama motornih goriva.

U bližem smislu, pronalazak se odnosi na izradu olefinskih ugljovodonika izomerne ili razgranatolancane strukture, koji imaju visoke antidetonatorske karakteristike ugljovodonika tako kondenzovane strukture pre i posle njihove hidrogenacije radi stvaranja odgovarajućih parafina.

Potražnja motornih goriva sa sve više rastećom antidetonatorskom vrednosti, usled primene velikih kompresionih odnosa u automobilskim i aeroplanskim motorima, poglavito je bila zadovoljavana krakiranjem relativno teških petroleumskih delova, radi stvaranja nisko-ključajućih destilata više zasićenijeg karaktera nego što su oni, koji se mogu neposredno dobiti od sirovog petroleuma, koji je dao izvorni materijal za krakiranje, i to usled prisustva većih procenata olefina, naftena i aromatika. Ipak, proizvodnja goriva sa oktanskim brojem iznad neke utvrđene tačke, koja je negde oko 70, putem krakiranja, uvek je praćena sve većim gubitcima u obliku gasa i teških ugljeničnih ostataka, tako da se u praksi proizvodnja goriva sa oktanskim brojem većim od 70 smatra kao vrlo skup postupak. Da bi se sačuvala vrednosti, koje se gube u obliku gasa, pribegavalo je se polimerizaciji njihovih olefinskih sastojaka, bilo termičkim ili katalitičnim postupcima, i ovi su postupci imali izvesnog uspeha, pa se smatra da je ova industrija danas u stanju razvitka.

Postupak, koji se najviše primenjuje

pri proizvodnji tečnih ugljovodoničnih frakcija od gasova, nastalih pri krakirajućim radnjama, poglavito se kreće u smeru upotrebe gornjih destilata iz stabilizatora pri postrojenjima za krakiranje, u kojima su ugljovodonici sa tri i četiri ugljenikova atoma manje više koncentrisani. U tim gornjim proizvodima, koji su obično poznati kao „refluks iz stabilizatora” procenat tako-zvanih viših olefina, koji se sastoje od propena i butena, može iznositi od približno 15% do 40% pa čak i 50%, zaviseći od vrste postupka za krakiranje pri čijem su izvodenju postali. Dalje usavršavanje bilo je izdvajanje, putem poboljšanih postupaka za frakcioniranje, tako zvanih butansko-butenskih ili „B—B” koje sadrže poglavito samo olefine i parafine sa četiri ugljenikova atoma. Primenjujući postupak za polimerisanje, bilo termički ili katalitički na refluks iz stabilizatora, obično se dobija tečni proizvod sa nešto proširenim opsegom tački ključanja, koji sadrži polimere (poglavito dimere i trimere) propena i butena zajedno sa nekim proizvodima od mešovite polimerizacije.

U slučaju „B—B” frakcija, veliki procenat polimernih proizvoda jesu dimeri i trimeri butena, koji obuhvataju razne oktene i dodecene.

Bilo je takode utvrđeno da se, bar pri upotrebi podesnih katalizatora, olefini u frakcijama u kojima su oni manje više koncentrisani, mogu manje više selektivno i sukcesivno polimerisati da se načine individualne frakcije sa progresivno menjajućim se karakteristikama. Na primer,

izobuten se može prvo selektivno polimerisati pod osrednje strogim radnim uslovima, posle čega se normalni buteni polimerišu pod strožijim uslovima temperature, trajanja tretiranja itd., pa se najzad propen podvrgne polimerizaciji. Polimeri butena poglavito su okteni, a u slučaju izo-butena glavni proizvod je verovatno jedno jedinjenje, koje se vrlo lako hidrogenira u dobro poznati 2,2,4-trimetil penta, koji se upotrebljava kao norma, koja predstavlja 100 oktanski broj pri probi goriva putem motorne metode. Okteni proizvedeni polimerizacijom normalnih butena imaju nešto niže oktanske brojeve.

Specifikacije, odnosno, tehnički uslovi za avionska goriva naročito su strogi u pogledu antidetonatorske vrednosti, zasićenosti i isparljivosti i mogu se obično zadovoljiti jedino mešavinama izomernih parafina koji ključaju u približnom opsegu od atmosferske temperature do 205°C., i cilj je ovog pronalaska da omogući proizvodnju znatno povećanih količina izoparafinskih ugljovodonika koji ključaju poglavito niže nego izo-okteni, koji sačinjavaju glavne proizvode, koji se dobijaju pri polimerizaciji olefina u „B-B” frakcijama, koje su već napred bile pomenute.

U jednom naročitom izvodjenju ovog pronalaska obuhvaćena je izrada izo-heptena putem mešovite polimerizacije izobutena i propena u prisustvu katalizatora od čvrste fosforne kiseline.

Prema ovom pronalasku, mešovita polimerizacija obavlja se između normalno gasovitih olefina, koji nisu susedni u poretku reaktivnosti pri polimerizacionim reakcijama. Kao što je to napred bilo pomenuto, poredak u kome se normalno gasoviti olefini polimerišu, u koliko se budu primenjivali sve strožiji radni uslovi, ide od izbutena, preko normalnih butena na propene, sa izvesnim iznosom intermedijarnih proizvoda mešovite polimerizacije pri prelasku sa jednog stupnja na drugi. Sada je bilo utvrđeno, međutim, da su heptani, koji su proizvedeni mešovitom polimerizacijom normalnih butena i propena, daleko manje vredni kao izvori za nisko-ključajući antidetonatorski materijal nego oni, koji su dobijeni mešovitom polimerizacijom izobutena i propena. Prema tome, može se sa sigurnošću zaključiti da su, prema pravilima, koja upravljaju odnosom između antidetonatorske vrednosti i strukture ugljovodonika, hepteni od izobutensko-propenske polimerizacije poglavito izomerne strukture, dok su oni hepteni, koji su proizvedeni polimerizacijom normalnih butena i propena verovatno sa mnogo većim sadržajem pravo-lan-

čanih jedinjenja. Usled velike teškoće oko nesumnjive identifikacije izomernih heptena, nisu činjena opširna istraživanja niti naponi da se izdvoje individualna jedinjenja, već se poglavito oslanjamo na opseg tački ključanja i oktanske brojeve u hidrogeniranim frakcijama.

Da se dobiju izobuten i propen, koji su potrebni za reakciju prema ovde opisanom postupku, mogu se primeniti razni načini. Po jednom načinu, izobuten se može selektivno polimerisati na relativno niskim temperaturama od normalne atmosferske do 66°C., u prisustvu katalizatora, koji će docnije biti opisani pa se posle toga mogu odvojeno depolimerisati na višim temperaturama u prisustvu iste vrste katalizatora. Izobuten se može takode izdvojiti i tretiranjem sa relativno slabom sumpornom kiselinom koncentracije u iznosu od 65% do 75%, posle čega se tercijalni butil-alkohol proizvodi destilacijom estera i alkohol se zatim dehidriše propuštanjem preko katalizatora, kao što je aluminijum oksid, da bi se izobuten poneva stvorio. Drugi način za pripremanje izobutena sastoji se u katalitičnom dehidrogenisanju izobutana, koji se može izdvojiti kao primarni proizvod pri stabilizaciji benzina (gazolina), pošto to jedinjenje normalno ključa na -10°C., dok normalni buten ključa na 0,5°C., te postoji dovoljan razmak u tačkama ključanja da se omogući praktično izdvajanje. Izdvajanje izobutena iz mešavina sa normalnim butenima teško je izvodljivo, pošto izojedinjenje ključa na 6°C., dok prvi — normalni buten ključa na 5°C., dok 2-buteni ključaju od 1° do 2,5°C. Makoji način za proizvodnju izobutena može se iskoristiti već prema ekonomskim uslovima zasnovanim na povećanim dobitcima u izoheptenima i povećanim oktanskim brojevima.

Proizvodnja propena jednostavna je stvar, pošto to jedinjenje ključa na -48°C., te se vrlo lako frakcionira iz mešavina sa zaostalim normalnim butenima u gasnim mešavinama.

Najradije upotrebljavani katalizatori za izradu izoheptena obuhvataju katalizatore od tako zvane „čvrste fosforne kiseline”, koji se pripremaju mešanjem jednake ili veće proporcije po težini jedne od fosforovih kiselina sa relativno inertnim i uopšte silicijumske prirode nosećim materijalom, dok se ne dobije testo koje se zatim kalcinira da se dobije čvrst kolač na temperaturama visine od oko 300°C.; tome sleduje mlevenje i prosejavanje tog kolača da se dobije čvrsto katalitično zrnevlje. Ova se procedura može donekle menjati, tako da se od testa prvo načine

rezanci koji se zatim saseku u male deliće pravilnog oblika i veličine, koji se posle toga kalciniraju da se istera vlaga i da se dobije aktivna katalitična fosforna kiselina potrebnog sastava. Utvrđeno je da najbolji katalizatori od čvrste fosforne kiseline sadrže takvu kiselinu, koja se približava po svome sastavu piro-kiselini, i da je ta kiselina njihov stvarni aktivni sastojak, pored raznih iznosa siliko-fosforne kiseline kompleksa kada se kao nosač upotrebi jako silikatni materijal kao što je kizelgur.

Najradije upotrebljavani katalizatori u ovom postupku odlikuju se činjenicom, da se oni prethodno kalciniraju pa zatim upotrebljavaju. To se čini da bi se odredio sastav kiseline i da se načine delići manje-više čvrstih odlika, koji su sposobni da se odupru radnim uslovima pod kojima moraju da rade. Kada ti katalizatori postanu zagadeni ugljeni talozima, mogu se regenerirati oksidacijom na vazduhu pri temperaturama oko 500°C., i dodirum sa pregrejanom vodenom parom na oko 250° do 300°C., radi ponovnog hidratisanja kiseline u najpoželjniji sastav.

Najradije primenjavani radni uslovi za proizvodnju izoheptena od izobutena i propena sa katalizatorom od čvrste fosforne kiseline obuhvataju temperature u iznosu od 93° do 163°C., i pritiske u iznosu od 37,5 atmosfere koji se održavaju za sve vreme prolaska gasne mešavine nadole kroz sloj zrnastog katalizatora, koji se vrši brzinom koja najbolje odgovara maksimalnoj proizvodnji i antidetonskoj vrednosti izoheptenskih proizvoda. Posle stupnja polimerizacije, proizvodi se fracioniraju da bi se dobile tečnosti koje ključaju u opsegu tački ključanja benzina (gazolina), a nepretvoreni gasovi izdvajaju se i vraćaju natrag radi ponovnog dodira sa katalizatorom, razume se, posle utvrđivanja relativnih proporcija izobutena i propena, koje se mogu podesiti dodavanjem mešavini makog od tih jedinjenja prema želji i potrebi.

Mada se ovaj pronalazak može naročito zgodno primeniti na tretiranje gasnih mešavina, koje sadrže ekvi-molekularne proporcije izobutena i propena, isto se tako može primeniti i na mešavine u kojima se ti reagensi nalaze u nejednakim proporcijama ili u kojima su oni izmešani sa parafinskim ugljovodonicima. Glavni uslov jeste prisustvo makar i minimalnog procenta normalnih butena koji će, sa jedne strane, reagirati sa izobutenom da se načine izo-okteni pod osrednim polimerišućim uslovima, ili sa propenom pod mnogo strožijim radnim uslovima, kada će

stvoriti heptene manje više normalne strukture.

Efikasnost ovde opisanog postupka, kao i kod ostalih polimerizacija sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline, zavist do određenih granica od održavanja sastava katalizatora od fosforne kiseline u pogledu na stepen njegove hidracije, i stoga razloga najbolji rezultati u pogledu trajajnosti katalizatora postižu se kada se određena količina vodene pare nalazi izmešana sa ugljovodonicima koji ulaze u reakciju. Apsolutna vrednost toga iznosa vodene pare zavisiće znatno od radnih uslova, ali se obično nalazi u granicama od 1% do 5%. Ovo dejstvo vodene pare u obliku pritiska za isparavanje služi da spreči gubitak vode iz katalizatorskog zrnevlja, čija je posledica stvaranje relativno neaktivne metafosforne kiseline.

Da bi prikazali preimućstva ovog pronalaska nad drugim postupcima za dobijanje tečnih ugljovodoničnih frakcija od normalno gasovitih olefina putem polimerizacije, dajemo sledeće brojne podatke, mada se time ne namerava nikakvo neopravdano ograničavanje širokog opsega ovog pronalaska.

Upotrebljavajući gore opisani čvrsti katalizator od fosforne kiseline sa refluksmaterijalom iz stabilizatora i sličnim mešavinama, i primenjujući temperature od 232° do 288°C., i pritiske od 6, 8 do 14 atmosfere, mogu se dobiti polimerski proizvodi koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina, koji se zatim hidrogeniraju radi dobijanja avionskog benzina sa oktanskim brojevima od 70 do 75

Upotrebljavajući „B-B” frakcije i uslove, koji su najpodesniji za stvaranje izo-cktena, mogu se hidrogenisati proizvodi benzinskog opsega tački ključanja radi dobijanja oktanskih frakcija sa oktanskim brojem od 95 do 96, mada postoji nedostatak u niskoključajućim frakcijama koje su potrebne da se postigne propisana isparljivost za avionska goriva.

Da bi se načinile niskoključajuće ugljovodonične frakcije od izobutena i propena, bila je pripremljena gasna mešavina, koja je imala sledeći sastav, po zapremi:

#### Sastav tretirane gasne mešavine.

Nezgušljivo,	4,1% po zapremini
Propena,	40,9%
Propana,	0,8%
Izobutena,	51,6%
Normalnog butena,	1,7%
Butana,	0,9%

Ta je mešavina propuššana preko sloja čvrstog katalizatora od fosforne kiseline u obliku zrnevlja, veličine prolaska kroz sito od 1,6 do 4 rupa na sm., i koje je sadržavalo približno 65% po težini

ekvivalenta fosforne kiseline, sračunate kao  $P_2O_5$ . Da bi se utvrdili najbolji uslovi za proizvodnju niskoključajućih polimera sa visokim oktanskim brojem, primenjen je veći broj raznih kombinacija radnih

### Mešovita polimerizacija izobulitena i propilena

Prosečna temp. °C.	162	125	103	93,3	159	156
Pritisak, atmosfera,	37,4	38,8	37,4	37,4	19	19
Prolaz gasa, litara na sat na kg. katalizatora,	151,6	57,8	47,7	50,1	70,6	59,1
Izlaz gasa, litara na sat, po kilogramu katalizatora	8,99	11,6	11,6	10,3	7,71	8,99
Polimerizacija obavljena:						
Propilena, u %,	89	60	55	62	80	69
Izobutilena, u %,	99	98	96	93	99	99
Propilena i izobutilena,	95	80	77	79	90	85
Odnos pri polimerizaciji:						
Propilena : izobutilenu:	42:58	33:67	31:69	35:65	38:62	35:65
Polimera, litara na 1000 litara propuštenih:						
Frakcija, PTK, 149°C., %	2,63	2,29	2,14	2,17	2,42	2,31
Frakcija od 149°—225°C. %	68	66	72	66	60	64
Ostatak i gubitak, %	28	27	21	26	37	34
	4	7	7	8	3	2

Hidrogenirana frakcija

Poč. tač. ključ. 149°;

Oktanski broj

Spec. težina na 15,5°C:

90	93	93	91
0,7012	0,6970	0,6943	0,7022

A. S. T. M. destilacija:

Poč. tač. ključ., °C,	85,6	85,6	82,2	83,3
10%	90	90	89,4	88,3
20%	91,7	91	90,6	91
50%	95,6	95,6	92,8	95
90%	116	108	97	115

Krajnja tač. ključ. °C:	162	145	107,8	146
% predestilovanog:	98,5	99,0	99,0	98,5
% ostataka:	1,0	1,0	1,0	1,0
% gubitka,	0,5	0,0	0,0	0,5

Zapremina u % predestilisanog na 100°C., zasnovana na:

Hidrogeniranoj frakciji P. t. k. od 149°C.	70	75	95	70
Ukupno polimera	47	49	68	43
Procenat po težini tretiranog gasa pretvoren u:				
Hidrogen. frakciju od 149°C., p. t. k.:	62	52	52	52
Hidrogen. frakciju od 100°C. p. t. k.:	43	39	53	37
(P. T. K. = početna tačka ključanja)				

uslova i rezultati tih eksperimenata izloženi su u sledećoj tabeli:

Iz gornje tabele može se videti da se najbolji rezultati dobijaju kada se primene, s obzirom na dobitak od 95% materijala koji ključa ispod 100°C., i oktanski broj od 93 u materijalu koji ključa do

149°C., a takođe i odnos propena prema izobutenu koji su podvrgnuti mešovitoj polimerizaciji, najbolji radni uslovi za upotrebljenu mešavinu, koji obuhvataju temperaturu od 93° do 105°C., pritisak od 37,5 atmosfera i brzinu propuštanja materijala od 50 litara na sat na kilogram.



