

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14331

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

Postupak za alkilaciju parafinskih ugljovodonika.

Prijava od 27 maja 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se postupak odnosi na alkilaciono tretiranje parafinskih ugljovodonika koji su gasoviti na obćnim temperaturama i pritisku, u bližem smislu, propan i butani.

U bližem smislu, pronalazak se bavi postupkom za alkilaciju parafinskih ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, sa odgovarajućim mono-olefinama, da se dobiju zasićeni tečni ugljovodonici veće molekularne težine, koji se mogu upotrebiti kao sastojci motornog goriva za automobilske i aeroplanske motore. Proizvodi alkilacije, koji redovno imaju veliku antidetonatorsku vrednost zajedno sa svojim zasićenim karakteroni, očevidno su poglavito izostrukture.

Postoji vrlo velika proizvodnja postojanih gasova u vezi sa proizvodnjom i rafiniranjem petroleuma. Velike količine parafinskih gasova pojavljuju se kao prirodni gas, ili kao gas iz izvora i bunarskih cevi sirovog petroleuma, a još dalje količine tih gasova proizvode se uzgredno pri krakiranju tečnih petroleumskih frakcija radi proizvodnje gazolina (benzina).

Petroleumski gasovi po pravilu iskorišćuju se samo kao gorivo i sa tačke gledišta rafinerijske industrije, koja je poglavito zaposlena proizvodnjom gazolina i mazivih ulja, ti se gasovi uglavnom smatraju kao izgubljeni materijal, tako da je sprovedeno opsežno eksperimentisanje da se nađe način za njihovo pretvaranje u tečne proizvode na ekonomičan način.

Pokušavano je, da se taj gasoviti materijal upotrebi u neposrednom termalnom tretiranju bez katalizatora, koji postupci obuhvataju obično relativno visoke temperature i pritiske, više nego kod postu-

paka za krakiranje ulja i postupaka sa katalizatorima, koji, po pravilu, rade pod mnogo blažijim uslovima. U jednom smislu, ovaj je postupak poboljšanje postupaka poslednje pomenutog tipa u toliko, što se reaktivni materijal dobija iz gasnih mešavina proizvedenih pri normalnoj krakirajućoj destilaciji petroleuma.

U jednom specifičnom izvodenju, ovaj pronalazak obuhvata alkilaciju normalno gasovitih parafinskih ugljovodonika, u koje se ubrajaju propan i butani, sa normalno gasovitim olefinskim ugljovodicima, u koje se ubrajaju propilen i butileni, da bi se proizveli teži parafinski ugljovodonici, primenjujući pri tome temperature u granicama od približno $-50^{\circ}\text{C}.$ do $+75^{\circ}\text{C}.$, i katalizatore, koji se sastoje od aluminijum hlorida i cirkonijum hlorida, zajedno sa manjim količinama hlorovodonika.

Jedna od bitnih odlika ovog pronalaska jeste upotreba optimalnog opsega temperature, tako da se dejstvo katalizatora pri pospešavanju polimerišućih reakcija između olefina ublažuje, te se najradije obavljaju reakcije koje obuhvataju poglavito alkilaciju parafina putem olefina. Izraz alkilacija upotrebljava se u vezi sa naznačenim pojavama da označi reakcije u kojima se neki olefinski ugljovodonik dodaje nekom ugljeničnom atomu u lancu nekog parafinskog ugljovodonika putem mehanizma, koji verovatno obuhvata dodavanje jednog vodonikovog atoma iz parafina olefinu, da se stvori radikal alkila, pa se posle taj radikal dodaje slobodnoj valenciji, koja se pojavila otpuštanjem vodonika iz parafina. Isto se tako i propil ra-

đikal može načiniti dodavanjem parafinog vodonika propilenu i tako stvoreni propilen-radikal može se zatim dodati u tački sa koje je vodonik bio otpušten. Pošto je vrlo teško da se u potpunosti objasni mehanizam tih reakcija, koje mogu obuhvatati primarno stvaranje raznih kompleksnih međuproizvoda sa katalizatorom, gore predloženo rešenje ili objašnjenje, ne tvrdimo da je potpuno. Uopšte, alkilacija parafina najlakše se obavlja na nekom trećem (trojnom) ugljenikovom atomu, kao što je to slučaj sa izobutanom, za koji je utvrđeno da se mnogo lakše alkiliše nego odgovarajući normalni butan.

Ovaj postupak obuhvata upotrebu specifičnih katalizatora, koji se sastoje od aluminijum hlorida i/ili cirkonijum hlorida za pospešavanje željenih alkilacionih reakcija. Ne postoji tačna istovrednost u dejstvu ta dva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti, i upotreba makogjeg od njih u vezi sa hlorovodonikom iziskivaće naročite okolnosti temperature, trajanja dodira i

detalje poslovanja, i za vreme reakcionog perioda i pri narednom izdvajanju i frakcioniranju proizvoda reakcija. Najpodesnije temperature za obavljanje željenih alkilacionih reakcija donekle će varirati prema tome, koji će se od ta dva katalizatora upotrebiti.

Na primer, aluminijum hlorid može se efikasno upotrebiti za pospešavanje željenih alkilacionih reakcija pri običnim pa i nižim od atmosferskih temperatura u slučaju reaktivnih ugljovodonika kao što su izobutan i izobutilen, dok se cirkonijum hlorid obično najbolje pokazuje na temperaturama od približno 50° do 75° C. Granice tih opsega temperature samo su približne, i stvarno primenjene temperature zavisice od stvarno upotrebijene parafinsko-olefinske kombinacije, koja će se tretirati. Radi prikaza i objašnjenja karaktera najradije upotrebljivanih katalizatora, dajemo sledeću tabelu, koja pokazuje njihove tačke topljenja i ključanja i reakcije sa vodom.

Naziv:	Formula	Tač. top. °C.	Tač. ključ. °C.	Reakcija sa vodom
Aluminijum hlorid	$AlCl_3$	190 (na 2, 5 atm)	Sublimira na 182° (na prit od 752 mm)	burna
Cirkonijum tetrahlorid	$ZrCl_4$	—	Sublimiše na 30°	Stvara $ZrOCl_2$

Gornje soli mogu se upotrebiti same zasebno ili na relativno inertnom zrnastom nosećem materijalu, koji potpomaže njihovo rasprostiranje kroz reakcionu mešavinu i povećava prisnost dodira. Od ta dva katalizatora, anhidričan aluminijum hlorid obično se radije upotrebljava, zbog svoje veće reaktivnosti. Od bitnosti je, pri upotrebi gornjih jedinjenja u jako ustinjenom zrnastom stanju, da bude prisutna i mala količina hlorovodonika, pošto je bilo utvrđeno da se željene alkilacione reakcije ne obavljaju, ako nije prisutna i mala količina hlorovodonika. Razlozi za njegovo prisustvo nisu očevidni, ali je potreba utvrđena na opsežnoj eksperimentalnoj bazi.

Najradije upotrebljavani katalizatori naročito se mogu primeniti na alkiliranje propana i butana sa njihovim olefinskim dvojniciima, propilenom i butilenima. Ove alkilacione reakcije od naročite su važnosti po petroleumsku industriju, naročito u vezi sa postupcima za krakiranje, pošto pri tome proizvedeni gasovi obično se sastoje od velikih količina olefinskih i parafinskih ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma. Danas postoje postupci u stvarnoj industrijskoj primeni, koji bilo termički, bilo katalitički polimerišu olefine sa 3 i 4 ugljenikova atoma radi stvaranja tečnih proizvoda, koji su podesni za upotrebu kao

ugljovodonično motorno gorivo, ali u postupcima oba tipa parafinski ugljovodonični u odabranim frakcijama ili mešavinama ostaju bitno nepromenjeni, tako da se potencijalna mogućnost gasova da daju gazolin, ne iskorišćuje potpuno. Po postupku prema ovom pronalasku, učini se da se teži olefini spajaju u znatnom iznosu sa odgovarajućim parafinima radi stvaranja tečnosti, koje ključaju u opsegu gazolina, i koje su zasićene ali još sa velikom antidetonatorskom vrednosti, tako da se krajnji dobitak lakih ugljovodoničnih tečnosti od gasnih mešavina, nastalih pri krakiranju, kao što su stabilizacioni refluksi, znatno povećava.

Stvarno izvođenje postupka može trpeti izvesna preinačenja već prema tome, da li se primenjuje neprekidan postupak ili obrada izvesnih odvojenih količina.

U najprostijem tipu izvođenja, po grupama, parafin, koji se treba alkilirati, kao na primer normalni ili izobutilen, dovede se do podesne temperature u prisustvo malog procenta jednog od katalizatora, pa se alkiliranje obavlja postepenim uvođenjem vrlo male količine hlorovodonika i jednog olefina, kao što je na primer, izobutilen. Može se primeniti dovoljan pritisak da se održi tečna faza reagenasa na datoj temperaturi, pri čemu se hlorovodoničnik uvodi ispod površine tečnosti, koja se

može mehaničkim putem mešati da bi se izveo prisani dodir između katalitičnih deliča i reagirajućih jedinjenja i da se spreči sleganje katalizatora i njihovih međuprodukata, koji su teži od tečne sredine. Po drugom načinu, tečni parafin može se izmešati sa tečnim olefinom na podesno niskoj temperaturi da se izbegne potreba nadatmosferskih pritisaka, posle čega se doda podesni katalizator i reakcije alkiliranja izazivaju se uvođenjem hlorovodonika, uz dovoljno dugo vreme dodira sa izabranim katalizatorom. Alkiliranje se može pustiti da se obavlja do raznih stupnjeva zamenjivanja. U slučaju alkilacije propana ili butana sa propilenom ili butilenima, najbolji proizvodi, sa tačke gledišta motornog goriva, obično se dobijaju kondenzacijom ekvimolekularnih količina. Posle dovršenja tretiranja jedne količine, delimično istrošeni katalizator pusti se da se slegne, a gornji ugljovodonični sloj se izdvoji ocedivanjem i podvrgava se frakcioniranju radi izdvajanja nepromenjenih ugljovodonika, kao gornjih proizvoda i dobijanja jedne međufrakcije kao motornog goriva.

Pri neprekidnom izvodenju, tečna parafinsko-olefinska mešavina u kojoj se nalazi u suspenziji potrebna količina katalizatora, održava se na podesnoj temperaturi i potiskuje se kroz neki cevasti uređaj za tretiranje, pri čemu se željene alkilirajuće reakcije obavljaju za vreme prolaza materijala kroz taj uređaj, posle čega se frakcioniranje dobijenih proizvoda vrši u narednim uređajima za frakcioniranje. Detaljni neprekidnog izvodenja ovde naznačenog opšteg karaktera poznati su stručnjacima u industriji za rafiniranje ulja, te će sva eventualna preinačenja ili dodavanja gore naznačenoj opštoj proceduri biti manje više očevidni, i oni ih mogu činiti a da se ne udalje od opšteg širokog opsega i bitnosti ovog pronalaska.

Mada ovaj postupak ima naročita preimućstva u vezi sa iskorišćenjem gasova, proizvedenih pri krakiranju ulja u odgovarajućim postrojenjima, on ima mnogo širi značaj i obuhvata poglavito i uopšte interakciju makojih olefina i parafina sa 3 i 4 ugljenikova atoma, kao takvih ili u mešavinama, na temperaturama, na kojima se alkilacione reakcije potpomažu i pospešavaju najradije upotrebljivanim katalizatorima radije nego prosta polimerizacija olefina.

U vezi sa najpodesnijim uslovima za proizvodnju alkiliranih derivata propana i butana, nađeno je da se proizvodnja željenih jedinjenja, nasuprot prosto polimerizaciji olefina, pospešava održavanjem znat-

no veće proporcije parafina nego oletina u reakcionoj zoni. U najvećem broju slučajeva, preimućveno se mogu upotrebljavati molekularni odnosi parafina prema olefinima u iznosu od 3:1, mada će najbolji odnosi zavisiti od prirode parafinsko-olefinske kombinacije, koja se podvrgava tretiranju.

Dajemo sledeće primere radi prikaza prirode dobijenih rezultata, koji se normalno dobijaju upotrebom i primenom ovog postupka, ali se ti primeri ne daju u smislu makakvog ograničavanja opšteg i vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Prvi primer:

50 delova po težini izobutana bilo su podvrgnuti tretiranju zajedno sa 62 dela izobutilena. Izobutan je bio ohlađen do temperature od -30°C ., i 20 delova po težini jako usitnjenog anhidričnog aluminijum hlorida bilo je dodato i održavano u suspenziji pomoću mehaničkih naprava za mešanje. Za vreme tog mešanja, delimično ohlađeni mlaz izobutilena bio je uveden zajedno sa malom količinom hlorovodonika. Posle obavljene reakcije, nastao je donji sloj od aluminijum hlorida i izvesnih kompleksa, koji je iznosio oko 30 delova po težini, dok se gornji sloj sastojao od 100 delova po težini nekog ugljovodoničnog proizvoda, koji je bio potpuno parafinski, što je bilo dokazano njegovom potpunom neaktivnošću prema rastvorima kalijum-permanganata i nitratnim mešavinama. Taj je sloj bio bistar kao voda i 80% ključalo je ispod 205°C .. Upoređujući frakcije, koje su ključale do 205°C ., sa normirajućim izo-oktanom, koji se upotrebljava kao norma za antideonatorsku vrednost, pokazalo je se da su one imale antideonatorsku vrednost koja odgovara mešavini od 85% izo-oktana i 15% normalnog heptana kada se obavi proba u probnom motoru.

Drugi primer:

25 delova po težini zrnastog anhidričnog cirkonijum hlorida bilo je stavljeno u reakcioni sud, koji je mogao da radi pod pritiskom, i aktivisano dodavanjem 75 delova po težini mešavine izobutana i propilena u odnosu težina 3 prema 1 respektivno 300 delova po težini tečnog izobutana bilo je zatim dodato, a temperatura suda bila je održavana na oko 60°C ., putem spoljnog regulišućeg kupatila, pa je posle toga propilen uveden brzinom od približno 28,3 litara na sat za vreme od četrina sata, za koje je vreme razvijen maksi-

malni pritisak od 15,8 atmosfera. Hlorovodonik je bio stalno dodavan zajedno sa propilenom u iznosu od približno 1% njegove težine.

Posle ispuštanja gasova i parovitih sastojaka, ugljovodonična tečnost, koja je plivala nad ostatkom muljevitog taloga od cirkonijum hlorida, bila je ocedena i frakcionirana, i nađeno je da se sastoji od 95% ugljovodonika, koji su ključali ispod 225°C., pri čemu je 80% ključalo ispod 150°C. Ti su se proizvodi sastojali od 25% heptana i približno po 20% dekana i težih parafina. Oktanski broj frakcije, koja je ključala ispod 150°C., iznosio je 87 po motornoj metodi.

U prednjem opisu i datim primerima prikazan je opšti karakter postupka i rezultata, koji se normalno mogu očekivati pri njegovoj primeni, ali se ni opis ni primeri ne mogu uzeti ni tumačiti da se neopravdano ograniči široki opseg i bitnost ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za alkilaciju parafinskih ugljovodonika, ubrajajući tu propan i butane, sa mono-olefinskim ugljovodonicima, obuhvatajući tu propilen i butilene, na-

značen time, što se ti parafinski ugljovodonici tretiraju sa pomenutim olefinskim ugljovodonicima na temperaturama u granicama od -50° do $+75^{\circ}$ C., u prisustvu katalizatora, koji se sastoji od hlorida aluminijuma i/ili cirkonijuma, a u prisustvu hlorovodonika.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se parafinski ugljovodonici sa 3 i/ili 4 ugljovodonikova atoma, tretiraju sa mono-olefinskim ugljovodonicima sa 3 i/ili 4 ugljenikova atoma, na temperaturama u granicama od -50° C., do $+20^{\circ}$ C., u prisustvu aluminijum hlorida i hlorovodonika.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se parafinski ugljovodonici sa 3 i/ili 4 ugljenikova atoma tretiraju sa mono-olefinskim ugljovodonicima sa 3 i/ili 4 ugljenikova atoma na temperaturama u granicama od $+20^{\circ}$ C., do $+75^{\circ}$ C., u prisustvu cirkonijum hlorida i hlorovodonika.

4. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 3, naznačen time, što se normalni butan ili izobutan, ili mešavina butana tretira sa propilenom.

5. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 3, naznačen time, što se izobutan tretira sa normalnim butilenima.