

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14383

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

Postupak za proizvodnju parafinskih ugljovodonika.

Prijava od 27 maja 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se postupak odnosi na proizvodnju parafinskih ugljovodonika a naročito na tretiranje izobutana da se od njega načine normalno tečni ugljovodonični proizvodi, koji imaju veliku antidetonatorsku vrednost.

U bližem smislu, pronalazak se bavi jednim novim postupkom za alkiliranje izobutana sa normalno gasovitim olefinima da bi se dobili zasićeni ugljovodonični veće molekularne težine, koji se mogu upotrebljavati kao sastojci goriva za motore automobila i aeroplana.

Postupak krakiranja, koji se obavlja poglavito u cilju proizvodnje gazolina od težih i manje vrednih petroleumskih frakcija, nuzgredno proizvodi znatne količine postojanih gasova, koji se sastoje od vodonika, metana, etana, propana i butana, a takođe i od etilena, propilena i butilena u raznim količinama i proporcijama. U najvećem broju slučajeva, ti se gasovi smatraju da imaju samo kaloričnu vrednost i primenu, mada su pokušaji s vremenom na vreme činjeni u pravcu iskorišćenja olefinskih sastojaka za izradu ugljovodoničnih derivata na industrijskoj srazmeri. U jednom izvodenju ovog postupka, izobutan, propilen i butileni, koji se nalaze u mešavinama gasa, dobijenim pri krakiranju, iskorišćuju se kao izvor za naknadne količine frakcija pogodnih kao motorno gorivo, koje će povećati ukupan iznos tih frakcija, dobijen primarnim krakiranjem. Mada se ovaj postupak naročito može primeniti na iskorišćenje gasnih mešavina, nastalih pri krakiranju, i na naročito odabrane frakcije koje su pri tome postale u stabilizatorima postrojenja za krakiranje,

isto se tako može primeniti i na tretiranje izobutana i olefina proizvedenih ili dobijenih iz makojeg drugog izvora.

U jednom specifičnom izvodenju ovog pronalaska, pronalazak, obuhvata alkiliranje izobutana sa normalno gasovitim olefinama, obuhvatajući tu propilene, normalne butilene i izobutilen na temperaturama u približnim granicama od -50° do 0°C. , sa katalizatorima, koji se sastoje od aluminijum hlorida i hlorovodonika. Alkiliranje se može obavljati upotrebljavajući makoji od napred pomenutih olefina u bitno čistom stanju, makoje kombinacije dva ili tri od pomenutih olefina ili mešavine svih njih u raznim proporcijama, bilo samih, ili izmešanih sa relativno inertnim gasovima, kao što su vodonik ili relativno inaktivni parafinski ugljovodonični.

Jedna od bitnih odlika ovog pronalaska jeste iskorišćenje i primena dovoljno niskih temperatura tretiranja, tako da se normalno burno dejstvo aluminijum hlorida pri katalizi polimerišućih i kondenzirajućih reakcija između olefinskih ugljovodonika, prilično ublažava, te u prisustvu izobutana, alkiliranje tog jedinjenja obavlja se mnogo radije, nego polimerizacija olefina. Drugim rečima, na odabranim niskim temperaturama u navedenim granicama, nadeno je da se stepen polimerišućih reakcija u makojem datom slučaju smanjuje, dok se stepen alkilirajućih reakcija ne smanjuje u istoj srazmeri, tako da se alkiliranje obavlja mnogo radije nego polimerizacija.

Pri upotrebi anhidričnog aluminijum hlorida u jako ustinjenom zrnastom sta-

nju, od bitnosti je prisustvo i maln količina hlorovodonika, pošto je bilo utvrđeno da se željene alkilirajuće reakcije ne obavljaju dok ne bude bila prisutna i mala količina hlorovodonika. Razlozi za tu potrebu ne mogu se navesti i nisu očigledni, ali je potreba zasnovana na opsežnom eksperimentalnom iskustvu.

Pri stvarnom izvođenju ovog postupka mogu se činiti izvesna preinačenja, koja će zavistiti od normalne faze reagirajućih sastojaka na odabranoj temperaturi za reakciju, i prema tome, da li se postupak obavlja u odelitim količinama, ili na neprekidan način. U najprostijem tipu tretiranja odelitih količina, koji obuhvata na primer, izobutan i izobutilen, izobutan se može ohladiti do temperature ispod -10°C ., u prisustvu manjeg procenta aluminijum hlorida (obično od 5% do 20% po težini reagirajućih ugljovodonika) pa se alkiliranje obavlja postepenim uvođenjem izobutilena pod površinu tečnosti, koja se može mehanički mešati da se spreči sleganje čvrstih katalizatorskih delića. Mali procent vodoničkovih halida najradije se upušta zajedno sa olefinom, ili odvojeno. Pošto se jedno tretiranje obavi, niži sloj sa istrošenim katalizatorom ostavi se da se staloži, a gornji se sloj, koji sadrži ugljovodonike, izdvoji ocedivanjem i podvrgava se frakcioniranju radi izdvajanja nepretvorenih ugljovodonika kao laki gornji destilat i dobijanje srednjih proizvoda, koji su frakcija motornog goriva.

Pri neprekidnom izvođenju postupka, gde se tretiraju ista ta dva jedinjenja, tečni izobutan, noseći u sebi u suspenziji potrebnu količinu aluminijum hlorida kao katalizatora i ohladen do podesno niske temperature, može se potiskivati kroz podesan cevasti uređaj za tretiranje i na ulazu u njega da primi potreban dodatak izobutilena i hlorovodonika. Pri tome se alkiliranje obavlja za vreme prolaza kroz uređaj za tretiranje, a frakcioniranje proizvoda obavlja se u nekom narednom frakcionatoru. Detalji neprekidnog postupka ovde navedenog opšteg karaktera manje više poznati su stručnjacima u poslovanju sa industrijskim postrojenjima ove vrste, i sva potrebna preinačenja ili dodavanja su manje više očevidna i mogu se činiti bez odstupanja od opšteg opsega i bitnosti ovog pronalaska.

Pošto kritične osobine normalnih butilena vrlo blizu odgovaraju osobinama izobutilena, izvođenje alkiliranja pri upotrebi normalnih butilena biće sasvim slično gore opisanom. Najradije se podešava tako, da izobutan bude prisutan u suvišku, koji odgovara približno molekularnom

odnosu od 3 : 1, da bi se sprečile pobočne reakcije, naročito polimerizacija.

U jednoj primeni ovog postupka, izobutan i olefini, koji se nalaze u gasnim mešavinama, dobijenim pri krakiranju, upotrebljavaju se kao izvor za naknadne količine frakcija motornog goriva radi povećanja onih količina, koje su primarno bile proizvedene krakiranjem. Mada se postupak naročito zgodno može primeniti na iskorišćenje ugljovodonika u gasnim mešavinama, nastalim pri krakiranju, a naročito na izabrane frakcije proizvedene u stabilizatorima postrojenja za krakiranje, isto se tako može primeniti i na tretiranje izobutana i olefina, proizvedenih na ma koji drugi način ili iz makogjeg drugog izvora.

U slučaju propilena, koji je nešto malo manje aktivan nego butileni, i pri polimerizaciji i pri alkiliranju, od koristi je da budu prisutne male količine butilena, koje se mogu dodavati neprekidno za vreme tretiranja, ili se mogu upotrebiti za tretiranje aluminijum hlorida pre njegove upotrebe kao katalizator. Dejstvo prisustva malih količina butilena u visini od približno 5% prisutnog butilena, očevidno služi da aktivise propilen suviškom reakcione energije, tako da alkiliranje sa propilenom napreduje mnogo brže i mnogo ravnomernije.

Pri neprekidnom izvođenju postupka sa propilenom, tečni izobutan, koji u sebi sadrži u suspenziji potrebne količine čvrstog katalizatora i koji je ohladen do podesne niske temperature, može se potiskivati kroz cevasti uređaj za tretiranje, pri ulazu u koji prima potreban dodatak gasovitog olefina i hlorovodonika, pri čemu se alkiliranje obavlja za vreme prolaza kroz uređaj za tretiranje, a frakcioniranje proizvoda može se obavljati u nekom narednom frakcionatoru. Izvođenje postupka sa odelitim količinama može se obavljati prostim uvođenjem gasovitog olefina u tečni izobutan, u kome se potrebna količina anhidričnog aluminijum hlorida održava u suspenziji bilo mehaničkim sredstvima, ili komešanjem, koje izaziva uvođenje gasa. Hlorovodonik se preimućstveno meša sa gasovitim olefinom.

Po pravilu, stvarno primenjene temperature sa raznim olefinima biće veće u slučaju manje reaktivnih članova grupe. Za izobuten, preimućstveno se upotrebljavaju temperature u iznosu od -50° do -30°C ., za normalne butene nešto više temperature, u visini od -20°C ., do -10°C ., a za propilen, temperature u visini od 0°C ., mada će u ovom poslednjem slučaju temperatura zavistiti donekle od upotrebe i

primene aktivisanja pomoću mnogo reaktivnijih olefina.

Pošto ovaj pronalazak takode obuhvata i upotrebu mešavina makojih od dva ili tri gasovita olefina, koji su napred bili pomenuti, očevidno je da pri upotrebi tih mešavina, neka srednja temperatura mora se primeniti, i to ona, koja će dati najbolje rezultate u pogledu karaktera dovršenih proizvoda, koji su normalno parafinski. Izvodenje se može obavljati, pri alkiliranju izobutana sa normalno gasovitim olefinima, tako da svaki od olefina u mešavini može da se iskoristi u jednom nizu stupnjeva, koji odgovaraju sukcesivnom izdvajanju svakog od njih pod propisanim uslovima i stvaranju odgovarajućih monoalkiliranih izobutanskih proizvoda.

Aktiviranje alkilirajuće reakcije može se postići prethodnim tretiranjem zrnastog anhidričnog aluminijum hlorida, koji će biti upotrebljen u reakcijama, bilo sa normalnim ili sa izobutilenima i to propuštajući ograničenu količinu tih jedinjenja u tečnom stanju kroz zrnasti materijal uz vrlo snažno mešanje. Naglašeno dejstvo ovog aktiviranja na brzinu docnijih alkilirajućih reakcija sa propilenom donekle je teško da se teoriski objasni, mada se može napomenuti da međuproizvodi stvoreni tom prilikom verovatno jesu baš pravi katalizatori u prisustvu hlorovodonika, koji se neprekidno dodaje. Isto je tako moguće da izvesna količina nekog aktivnijeg olefina, koja se spojila sa aluminijum hloridom, teži da alkilira izobutan i razvija znatnu reakcionu energiju, čije se dejstvo ogleda u energisanju manje reaktivnih olefina. Opaženo je da se aktivišuće dejstvo postepeno smanjuje i gubi, tako da se u strogom smislu ono ne može smatrati čisto katalitičnim. Ova odlika postupka prema ovom pronalasku vrlo je važna sa praktične tačke gledišta, pošto je, pri upotrebi čistog propilena ili u najmanju ruku oslobođenog od reaktivnijih olefina, brzina alkilirajućih reakcija ponekad ispod praktične granice na temperaturama, koje su potrebne da se spreči polimerizacija. Prethodno tretiranje zrnastog aluminijum hlorida sa relativno jako reaktivnim olefinima, kao što su izobutilen ili normalni butileni, zapaženo je da ima još jedno dejstvo od praktičnog značenja, a to je, da se uveliko smanjuje težnja zrnevlja od aluminijum hlorida, da se jako raspadaju u prah usled snažnog mešanja, te ostaju u prvobitnoj krupnoći, čime se sprečava odnošenje katalizatora u koloidalnoj suspenziji pri izvesnim tipovima neprekidnih postupaka.

Reagirajući ugljovodonici, potrebni za

izvodenje ovog postupka, mogu se uzeti iz makojeg podesnog izvora. Po pravilu, najbolji izvor pretstavljaju gasne nešavine dobijene pri pirolizi teških ulja, koja se izvodi radi dobijanja gazolina (benzina). U današnje vreme tehnika frakcioniranja ugljovodonika dovoljno je usavršena, tako da je industrijski moguća proizvodnja relativno čistih pojedinačnih ugljovodonika. Jedan način za dobijanje olefina, koj inisu zagađeni parafinskim ugljovodonicima, sastoji se u upotrebi rastvarača, koji selektivno izvlače olefine iz gasnih mešavina, posle čega se ti olefini izdvajaju iz rastvarača i frakcioniraju. Kao primer rastvarača, koji se mogu upotrebiti, navodimo tečni sumpordioksid, dihlordietil etar i tečne olefinske ugljovodonike, ubrajajući tu i polimere proizvedene od normalno gasovitih olefina. U takvom jednom postupku, zaostala neupijena parafinska mešavina, može se upotrebiti kao izvor za potrebne količine izobutana. Olefini se mogu takode pripremiti i selektivnom katalitičnom dehidrogenacijom zaostalih frakcija parafinskih ugljovodonika.

Pri najradije primenjivanim uslovima niske temperature pri radu i u prisustvu suviška izobutana, jedan molekul makojeg olefina teži da reagira sa svojim molekularnim ekvivalentom izobutana, dok suvišak izobutana ostaje nedirnut. Kada se upotrebi više olefina, nego što odgovara jednom molekulu prema tri molekula izobutana, postaje sve veća težnja ka polimerizacionim reakcijama i one se obavljaju radije nego alkilirajuće reakcije. To se donekle može i očekivati usled gotovosti sa kojom normalno gasoviti olefini bivaju polimerisani najradije upotrebljenim katalizatorom. Ipak, održavajući pravilan suvišak parafinskog ugljovodonika, tok reakcija može se održavati pogalvito u pravcu proizvodnje alkiliranih proizvoda, koji su više zasićenog nego olefinskog karaktera. Da bi se uravnotežila svaka disproporcija koja bi nastala bilo u olefinu ili parafinu, a u želji da se dobiju proizvodi željenog stepena alkiliranja, makoji od njih može se sa strane dodati iz makojeg izvora, radi vaspostavljanja mešavine pravilne proporcije.

Postupak se može iskoristiti za neposredno poboljšanje gazolina niske antide-tonatorske vrednosti rasprašavajući u nje-ga, i održavajući u suspenziji, anhidrični aluminijum hlorid na podesno niskim temperaturama i propuštajući izvesnu proporcioniranu mešavinu izobutana i gasovitih olefina zajedno sa jednim tragom hlorovodonika. Pri tome gazolin (benzin) služi i kao rastvarač

i kao reakciona sredina, te se alkilirani proizvodi istovremeno stvaraju i mešaju sa gazolinom, da bi povećali njegovu antidetonatorsku vrednost u visini, koja zavisi od količine stvorenih alkiliranih proizvoda, koji su poglavito izoparafini.

Sledeći primeri dati su radi prikaza na opšti način vrste i prirode rezultata, obuhvatajući tu i količine i kvalitet proizvoda, koji se mogu očekivati od normalnog izvođenja ovog postupka. Ipak, pronalazak se ne može ograničiti tačno na iznete podatke, pošto mu je opseg i bitnost mnogo širi i dalekosežniji.

Prvi primer:

50 delova po težini izobutana bilo je podvrgnuto dejstvu od ukupno 62 dela izobutilena. Parafinsko jedinjenje bilo je rashlađeno do temperature od -35°C ., pa je 20 delova po težini jako usitnjenog anhidričnog aluminijum hlorida održavano u suspenziji pomoću mehaničkog mešajućeg uređaja, i delimično rashlađeni mlaz izobutilena bio je upušten zajedno sa malom količinom hlorovodonika. Posle obavljene reakcije, stvorio se donji sloj od aluminijum hlorida sa izvesnim novostvorenim kompleksima, i iznosio je 30 delova po težini, dok se gornji sloj sastojao od 100 delova po težini jednog ugljovodoničnog proizvoda, koji je bio u potpunosti para-

finskog karaktera, kao što se to dokazalo njegovom potpunom stabilnošću prema rastvorima kalijum permanganata i nitratnim mešavinama. Ovaj je sloj bio bistar kao voda, i 80% od njega ključalo je ispod 200°C ., Oktanski broj po CFR-motornoj metodi iznosio je 85.

Drugi primer:

Izveden je niz tretiranja, u kojima je odnos izobutana prema normalnim butilenima donekle varirao, a takode i trajanje dodira sa zrnastim katalizatorom od aluminijum hlorida. Pri tipu primenjenog obavljanja ovog postupka, izvesna određena količina zrnastog aluminijum hlorida bila je stavljena na dno cilindričnog suda i tečna mešavina izobutana i normalnih butilena bila je dovedena u neposredan dodir sa katalizatorom uz snažno mešanje da se osigura prisnan dodir. Visina nivoa tečnosti, pri neprekidnom dovodenju svežih količina, održavana je putem jednog sifona, koji je odnosio proizvedene tečnosti bez istovremenog odvođenja aluminijum hlorida. Pri tome je dodavano neprekidno po malo hlorovodonika za sve vreme tretiranja. Sledeća tabla prikazuje glavne postignute podatke. Temperatura primenjena pri svakom od tih tretiranja iznosila je -25°C .

% Izobutana	% normalnih butilena	Iznos punjenja ¹⁾	Dobitak gazolina sa 200°C K. T. K.	Odnos izobutana prema normalnim butilenima koji su reagirali
80	20	9	75	1
75	25	13	80	1 : 2,7
75	25	30	79	1 : 1,8

Iz gornjih podataka može se zapaziti da je najbolji dobitak materijala, koji ključa u opsegu benzina, postignut sa odnosom od tri dela izobutana na jedan deo normalnih butilena, primenjujući srednju brzinu punjenja. Od ukupnih proizvoda, približno 45% sastojalo se od mešanih oktana, a drugih 20% od dodekana. Proizvodi, koji su ključali do 225°C ., pokazivali su oktanski broj od 83 po motornom načinu probe.

Treći primer:

Zrnasti anhidrični aluminijum hlorid bio je stavljen u reakcioni sud, koji je ohlađen do temperature od -10°C . Radi aktivisanja tog materijala ukupno dva dela po težini mešavine jednakih delova izobutana i izobutilena bilo je dovedeno u dodir sa materijalom. Ostavljajući aktivisanu ugljovodoničnu mešavinu na mestu tečna mešavina izobutana i propilena dovedena je u dodir na takav način, da je

punjenje ulazilo ispod površine ugljovodonične tečnosti koja je sadržala u suspenziji aluminijum hlorid, a reakcioni proizvodi odnošeni su pomoću sifona izvan reakcionog suda na isti način kao i u drugom primeru. Punjenje se sastojalo od približno 77 procenata izobutana i 23 procenata propilena, sračunato kao gas, a za vreme tretiranja održavano je neprekidno dovodenje malih količina hlorovodonika

3250 zapremina izobutan-propilenske mešavine proizvele su 630 zapremina tečnosti, koje su ključale u opsegu trgovinskog gazolina ili do približno 225°C ., 90 procenata svih tečnih proizvoda ključalo je ispod 220°C ., a oktanski broj ove gazolinske frakcije iznosio je 81 pri probi po motornoj metodi. Pažljivom frakcionacijom pokazalo se, da se 42 od sto ukupnih tečnih proizvoda sastoji od izoheptana, koji su ključali između 88° i 90°C ., a drugih 20% tečnih pro-

¹⁾ Težina punjenja na sat na jedinicu težine katalizatora

izvoda odgovaralo je izodekanima, koji su ključali između 150° i 154° C.

Četvrti primer:

Radi prikaza neposrednog primenjanja ovog postupka za poboljšanje anti-detonatorske vrednosti gazolina, refluks iz stabilizatora bio je upuštan u parafinski gazolin na temperaturi od -20° C., u kome je bilo u suspenziji oko 5% po težini anhidričnog aluminijum hlorida, a potreban trag hlorovodonika bio je dodat zajedno sa gasnom mešavinom. Refluks iz stabilizatora sastojao se približno od 15% po zapremini olefina sa 4 ugljenikova atoma, ubrajajući tu i izobuten i normalne butene, približno istu količinu zapremine propilena a ostatak je se sastojao od parafinskih ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma u molekulu. Posle propuštanja od približno 360 litara refluksa iz stabilizatora (sračunato kao gas) na litar gazolina, i naknadnim stabilizovanjem gazolina na pritisak pare od 0,7 atmosfera, naden je da je gazolin dobio u težini za oko 35% i da mu je se oktanski broj povećao od prvobitne vrednosti od 40 do vrednosti od 65 po motornoj metodi. Zapaženo povećanje u oktanskom broju poglavito je došlo od alkilacije izobutana sa olefinima sa 3 i 4 ugljenikova atoma.

Prednjim opisom prikazani su karakter i opseg ovog pronalaska a pokazani primeri ukazuju na njegove praktične izgleda, ali se ni opis ni primeri ne mogu smatrati niti tumačiti da su dati radi makakvog neopravdanog ograničenja ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju parafinskih ugljovodonika, veće molekularne težine, od izobutana, naznačen time, što se sastoji u podvrgavanju pomenutog izobu-

tana dejstvu normalno gasovitih olefina u prisustvu aluminijum hlorida i hlorovodonika na temperaturama između približnih granica od -50° i 0° C.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu izobutilena u prisustvu aluminijum hlorida i hlorovodonika na temperaturama u približnim granicama od -50° C. do -30° C.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu normalnih butilena u prisustvu aluminijum hlorida i hlorovodonika na temperaturama u približnom opsegu od -30° do -10° C.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu propilena u prisustvu aluminijum hlorida na temperaturama između približnih granica od -10° C., do 0° C.

5. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu propilena i manjoj proporciji nekog butilena u prisustvu aluminijum hlorida i hlorovodonika na temperaturama u približnim granicama od -20° do 0° C.

6. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se ugljovodonična mešavina, dobijena frakcioniranjem gasnih mešavina nastalih pri pirolizi teških ugljovodoničnih ulja i koja sadrži izobutan, propilen i butilene, podvrgava katalitičnom dejstvu aluminijum hlorida i hlorovodonika na temperaturama između -50° C., i 0° C.

7. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 6, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu normalno gasovitih olefina u prisustvu aluminijum hlorida, hlorovodonika i gazolina (benzina).

8. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 7, naznačen time, što se izobutan podvrgava dejstvu manje od ekvimolekularne količine normalno gasovitih olefina, najradije u približnoj proporciji od tri dela po težini izobutana na jedan deo po težini olefina.

