

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14327

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

Postupak za proizvodnju vrednosnih tečnih ugljovodonika.

Prijava od 17 aprila 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se pronalazak naročito odnosi na izradu ugljovodonika pogodnih za upotrebu kao mešavina motornih goriva, i to od olefinskih ugljovodonika, koji se obično nalaze u gasovitom stanju i koji obuhvataju propilene, n-butilene i izobutilene.

U specifičnom smislu, pronalazak se odnosi na proizvodnju tečnih olefinskih ugljovodonika od napred naznačenih olefina, koji će imati izomernu ili račvastolančanu strukturu i koji će imati sve visoke antidetonatorske karakteristike ugljovodonika tako kondenzovane strukture i pre i posle njihove hidrogenacije, radi proizvodjenja odgovarajućih parafina.

Potražnja motornih goriva stalno povećavajuće se antidetonatorske vrednosti zbog upotrebe većih odnosa kompresije u automobilskim i aeroplanskim motorima, u glavnom je bila zadovoljavana krakiranjem relativno teških delova petroleuma, radi proizvodnje nisko ključajućih destilata nezasićenog karaktera sa većim procentom olefina, naftena i aromatika nego u onima, koji se neposredno dobijaju iz sirovih petroleuma, koji služe kao primarni ili izvorni materijal za punjenje odgovarajućih uredaja. Međutim, proizvodnja putem krakiranja goriva sa većim oktanskim brojem od 70 praćena je sve većim gubitcima u obliku gasa i teških ugljeničnih ostataka, tako da je u praksi krakiranja proizvodnja motornih goriva sa oktanskim brojem iznad 70 u stvari vrlo skup postupak. Da bi se sačuvala i ponova uhvatile vrednosti, koje se gube u obliku gasa, bilo je se pribeglo polimerizaciji njihovih olefinskih sastojaka bilo ter-

malnim, bilo katalitičnim postupcima, koji su imali dosta uspeha i ta je industrijska grana za sada u svome razvitku.

Najčešći postupak, koji je primenjivan za proizvodjenje tečnih ugljovodoničnih frakcija od gasova, dobijenih pri krakiranju ulja, bio je uglavnom u smislu upotrebe gornjih destilata iz stabilizatorskih uredaja instalacija za krakiranje, u kojima su ugljovodonici sa tri i četiri ugljenična atoma manje više koncentrisani. U ovim gornjim destilatima, obično poznatim pod imenom »stabilizatorski refluksi« procenat tako zvanih viših olefina, koji se sastoje od propilena i butilena, može iznositi od približno 15% do skoro 40—50%, što će zavistiti od vrste postupka za krakiranje od kojeg se ti refluksi dobijaju. Dalji napredak u upotrebi gasova iz uredaja za krakiranje bio je u izdavanju poboljšanim frakcionirajućim postupcima tako zvanih butansko-butilenske frakcije ili „B-B“ frakcija, koje uglavnom sadrže olefine i parafine sa četiri ugljenikova atoma. Primenjivanje polimerišućih postupaka bilo termalno ili katalitički na stabilizatorske reflukske, obično daje neki tečni proizvod sa proširenim opsegom tački ključanja, koji sadrži izvesnu vrstu polimera (uglavnom dimere i trimere) propilena i butilena zajedno sa izvesnim proizvodima mešovite polimerizacije. Polimerisanjem olefina iz mešavina krakiranih gasova pomoću katalizatora, uobičajena je praksa da se upotrebi prosečna postava radnih uslova u pogledu temperature, pritiska i trajanja dodira, koja će dati prosečno najbolje opšte rezultate. Ovaj se pronalazak naročito ba-

vi iskorišćavanjem i upotrebom parova jedinjenja pod naročitim radnim uslovima, da bi se dobili tečni olefinski proizvodi bolje antidetonatorske vrednosti pri većim dobitcima.

Ranije je bilo pokazano da se najar i upotrebom pogodnih katalizatora, olefini u frakcijama u kojima su koncentrisani, mogu manje više selektivno i sukcesivno polimerisati da se naprave individualne frakcije, koje imaju progresivno promenljive karakteristike. Na primer, izobutilen se može prvo selektivno polimerisati pod srednje teškim uslovima, posle čega se n-butileni polimerišu pod mnogo težim uslovima vremena, temperature itd., pa se najzad propilen podvrgne polimerizaciji.

Polimeri butilena jesu u glavnom oktani, a u slučaju izobutilena, najglavniji proizvodi jesu verovatno jedinjenja, koja se lako daju hidrogenisati u vrlo dobro poznati 2, 2, 4-trimetil pentan, koji se upotrebljava kao norma, koja predstavlja oktanski broj 100 u motornoj probi goriva. Oktani dobijeni pri polimerizaciji n-butilena, imaju nešto niži oktanski broj a polimeri proizvedeni od propilena, imaju još niže vrednosti.

Radi prikaza daju se niže dole imena, formule i tačke ključanja olefina, sa kojima se ovaj pronalazak bavi, i to u sve smanjujućoj se hemijskoj reaktivnosti u odnosu na polimerizaciju ili druge reakcije:

Ime	Formula	Tačka ključanja °C.
Izobutilen,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	-6
2-butilen, cis-oblik,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+1 do 1,5
2-butilen, trans-oblik	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+2,5
1 butilen,	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\    \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	-5
Propilen,	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	-48

U jednom obliku izvođenja ovaj pronalazak obuhvata mešovitu polimerizaciju odabranih parova normalno gasovitih olefina da bi se proizvele tečne olefinske frakcije izomerne strukture, koje imaju visoku antidetonatorsku vrednost same po sebi, ili posle zasićenja putem hidrogenacije.

Pronalazak se dalje odlikuje upotrebom naročitih uslova temperature, pritiska i vremena za specifične parove ugljovodonika i upotrebom katalizatora od »čvrste fosforne kiseline«, čija će izrada i osobine biti opisane detaljno.

Najradije upotrebljavani katalizatori za vršenje izrade i proizvodnje tečnih olefinskih polimera obuhvataju tako zvane katalizatore od »čvrste fosforne kiseline«, koji se pripremaju i izrađuju mešajući istu ili daleko veću proporciju po težini neke od fosforne kiseline sa relativno inertnim i najčešće ili u glavnom silicijumskim upijajućim materijalom, da bi se dobilo testo, koje se zatim prži da se dobije čvrsti kolač na temperaturama u blizini oko 300°C., koji se melje i prosejava da se dobije katalitično zrnevlje. Ovaj se postupak može donekle i izmeniti tako, da se testo prvo protera kroz sito i dobijena rezanca usitne u deliće pravilnog oblika i ujednačene veličine, posle čega se ti delići

prže da se iz njih istera vlaga i da se dobije katalizator od fosforne kiseline poželjnog sastava. Bilo je utvrđeno da najbolji katalizatori od fosforne kiseline sadrže kao kiselinu neku kiselinu koja se po sastavu približava piro-kiselini zajedno sa promenljivim sadržajem siliko-fosforne kiselinjskih kompleksa, kada se u prvobitnim mešavinama upotrebi poglavito silicijumski nosač, kao što je to kizelgur.

Katalizatori, koji se najradije upotrebljavaju u izvođenju ovog pronalaska, odlikuju se time, što se oni kalciniraju — prže pre upotrebe i to zato da se utvrdi sastav kiseline, a i za to da se načini zrnevlje manje više čvrstog karaktera, koje će biti sposobno da se suprostavi i da izdrži radnim uslovima pod kojim moraju da rade. Kada ti katalizatori budu prekriveni ugljeničnim talogom, mogu se regenerirati vazdušnom oksidacijom na temperaturama od približno 500°C., sa naknadnim dovodenjem u dodir sa pregrejanom parom na temperaturi od oko 250—300°C., da bi se kiselina ponova hidratizovala do najpoželjnijeg sastava.

Prema gore izloženoj zamisli pronalaska, mešovita polimerizacija izvodi se između takvih parova jedinjenja kao što su izobutileni i n-butileni, između izobutilena i propilena i između n-butilena i pro-

pilena. Najveće antidetonatorske vrednosti dobijaju se kada se upotrebi izobutilen kao jedan od reaktivnih sastojaka, i detalji rada kada se vrši reakcija ovog jedinjenja sa n-butilenskim i propilenima biće izloženi u narednim stavovima. Tehnički uslovi za avionska goriva naročito su strogi u pogledu antidetonatorske vrednosti, zasićenja i isparljivosti, i obično se mogu jedino zadovoljiti time, što se vrši mešanje izomernih parafina, koji ključaju približno u opsegu od atmosfere do temperature od 205°C., te je cilj ovog pronalaska da ostvari proizvodnju znatno povećanih dobitaka tih izoparafinskih ugljovodonika.

Bilo je nadeno da se obično mnogo bolji rezultati u pogledu količine i kvaliteta mogu dobiti pri proizvodnji tečnih proizvoda od gasovitih olefina, radeći sa pravilno proporcioniranim kombinacijama individualnih olefina, nego radeći samo sa pojedinačnim olefinima ili sa olefinima uopšte ali u neodređenim mešavinama. U svima slučajevima, tečni proizvodi dobijeni od gasovitih olefina imaju izvesan prošireni opseg tački ključanja usled nuzgrednih reakcija pored jednostavne ili mešovite polimerizacije, i bilo je nadeno da je od veće koristi da se ovo proširenje ograniči apotrebom specifičnih kombinacija i manje više ograničenih uslova rada. Na pr., kada se vrši mešovita polimerizacija između izobutilena i n-butilena glavni proizvodi jesu izo-okteni, uz nešto dodecena, koji odgovaraju izmešanim trimerima, i nešto nisko ključajućeg materijala, koji svi postaju verovatno sekundarnim dekompozicionim reakcijama. Reagirajući izobutilene i propilene pod pravilno odabranim uslovima rada, glavni proizvodi jesu izohepteni uz nešto decena i nisko ključajućih proizvoda. Nadeno je da se odabiranjem normalno gasovitih olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma i polimerizacijom n-butilena i propilena respektivno sa izobutilenom pod specifičnim uslovima rada u svakom od tih slučajeva, dobijaju se daleko opšti rezultati i u pogledu antidetonatorske vrednosti i u pogledu neprekidnosti opsega tački ključanja ukupno svih proizvoda, nego što se mogu dobiti kada se mešavine olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma podvrgavaju ili polimerizaciji u masi pod osrednjim uslovima temperature i pritiska, ili kada se olefini selektivno polimerišu po redu njihove reaktivnosti pa se zatim ukupan proizvod odgovarajući izmeša. Viša antidetonatorska vrednost očevidno dolazi od izomernijeg karaktera izmešanih polimera a ravnija destilaciona krivulja dolazi od stvaranja relativno više

ključajućih frakcija od izobutilensko-n-butilenske polimerizacije i niže ključajućih frakcija od izobutilensko-propilenske kombinacije.

Delimično usled činjenice da se sve do skora nije se mogla dobiti dovoljna količina olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma, bilo je izvedeno samo vrlo ograničeno eksperimentisanje radi utvrđivanja tipova polimerišućih reakcija, koje ti olefini mogu da obave. Bilo je pretpostavljano, na primer, da će u mešavinama četiri jedinjenja naznačena u prethodnoj tabeli, ono jedinjenje koje se najlakše polimeriše, to jest, izobutilen, radije ulaziti u prostu polimerizaciju, nego da reagira sa n-butilenima i da se pretvori u polimere veće molekularne težine pre nego što n-butileni polimerišu do nekog većeg iznosa. U narednim stavovima, koji prikazuju opšti karakter ovog pronalaska, biće objašnjeno da ova pretpostavka nije tačna, bar kada se upotrebljavaju katalizatori koji se prvenstveno i najradije upotrebljavaju za izvođenje tih polimerizacija.

U jednom stupnju ili fazi ovog pronalaska, mešovita polimerizacija se obavlja između dva normalno gasovita olefina, koji nisu susedi u poretku njihove reaktivnosti u polimerišućim reakcijama, to jest, izobutilen i propilen. Kao što je bilo pokazano, poredak u kome se normalno gasoviti olefini polimerišu kada se primene postepeno sve teži radni uslovi, jesu izobutilen, n-butilen i propilen, sa izvesnim iznosom intermedijarnih proizvoda mešovite polimerizacije, pri prelasku sa jednog stupnja na drugi. Hepteni dobijeni mešovitom polimerizacijom n-butilena i propilena znatno su manje vrednosti kao izvori za nisko ključajući antidetonatorski materijal, nego oni, koji se dobijaju iz mešovite polimerizacije izobutilena i propilena. Prema tome, može se sa dovoljno sigurnosti zaključiti da prema pravilima, koji određuju odnos između antidetonatorske vrednosti i strukture ugljovodonika, hepteni od polimerizacije izobutilena-propilena, jesu poglavito izomerne strukture, dok su oni, koji se dobijaju pri polimerizaciji n-butilena-propilena, verovatno sa većim sadržajem pravo-lančanih jedinjenja. Usled teškoća oko pozitivnog utvrđivanja, odnosno, identifikacije izomernih heptena, nisu činjeni neki veći napori da se razdvoje individualna jedinjenja, već se u glavnom oslanjalo na opseg ključanja i oktanski broj hidrogeniranih frakcija pri određivanju vrednosti takvih postupaka.

Da se dobiju izobutileni i propileni, mogu se primeniti razni postupci. Prema

jednom postupku, izobutileni se mogu selektivno polimerisati iz gasovitih mešavina, koje sadrže olefine, i to na relativno niskim temperaturama u opsegu od atmosferske do 65°C., u prisustvu čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, koji je već bio opisan, posle čega se oni mogu depolimerisati na višim temperaturama i u prisustvu odgovarajućeg katalizatora. Izobutilen se može takođe izdvojiti i tretiranjem sa relativno slabom sumpornom kiselinom približne koncentracije od 65—75%, posle čega se tercijalno-butil alkohol dobi je destilacijom estera, pa se taj alkohol dehidriše propuštanjem preko katalizatora, kao što su aluminijum oksid, radi ponovnog stvaranja izobutilena. Drugi način za pripremanje izobutilena sastoji se u katalitičnoj dehidrogenaciji izobutana, koji se izobutan može izdvojiti kao primarni proizvod pri stabilizacionom frakcioniranju benzina, pošto izobutan normalno ključa na -10°C., dok n-butan ključa na 0,6°C., pri čemu postoji dovoljno široki opseg u tačkama ključanja, da se omogućava praktično razdvajanje. Izdvajanje izobutilena iz mešavina sa n-butilenima pomoću frakcioniranja teško je izvodljivo, pošto izo-jedinjenje ključa na -6°C., dok 1-butilen ključa na -5°C., a 2-butileni ključaju od 1 do 2,5°C. Već prema preovlađujućim ekonomskim okolnostima i uslovima, zasnovanim na povećanim dobitcima u količinama izoheptena i u povećanju oktanskih brojeva, može se primeniti onaj postupak, za proizvodnju izobutilena, koji daje najbolje poželjne rezultate.

Proizvodnja propena prosta je stvar, pošto to jedinjenje ključa na -48°C., te se vrlo lako frakcionira iz mešavina sa zaoostalim n-butilenima u gasnim mešavinama.

Najradije primenjivani radni uslovi za proizvodnju izoheptena od izobutilena i propilena sa čvrstim katalizatorima od fosforne kiseline jesu temperature u visini od 95—165°C., i pritisak od približno 34—41 atmosfera, a naročito pritisak od oko 37,5 atmosfera. Ove temperature i pritisci održavaju se za vreme dok se gasne mešavine propuštaju nadole kroz sloj zrnastog katalizatora, i to sa brzinom, koja odgovara maksimalnoj proizvodnji i maksimalnoj antidetonatorskoj vrednosti izoheptilenskog proizvoda. Trajanje kontakta može se obično varirati između 500 do 900 sekundi. U jednom specifičnom načinu izvodnje ovog pronalaska, proporcionirane mešavine izobutilena i propilena dovode se u kontakt sa prethodno kalciniranim katalizatorom od fosforne kiseline, čije su odlike i priroda bile opisane

napred, pri čemu preovlađuju temperature u visini od 95—105°C., pod pritiskom u napred opisanim granicama a za vreme trajanja dodira od 800 sekundi. Posle polimerizacionog stupnja, proizvodi se frakcioniraju da se odvoje tečnosti koje ključaju u granicama tački ključanja benzina, a gasovi koji nisu reagirali odvajaju se i vraćaju natrag radi daljeg katalisanja, i to naravno, posle kontrolisanja relativnih proporcija izobutilena i propilena, koje mogu biti izmenjene dodavanjem makojeg od ta dva jedinjenja u količinama po želji. Naročito je korisno da se reguliše frakcioniranje, koje dolazi posle polimerizacije, i to na takav način da se materijal, koji ključa ispod 150°C., izdvaja kao glavni proizvod mešovite polimerizacije izobutilena i propilena.

Mada se ovaj pronalazak naročito korisno daje primenjivati na tretiranje gasnih mešavina, koje sadrže ekvimolekularne proporcije izobutilena i propilena, isto se tako može dobro primeniti i na tretiranje mešavina, u kojima su ovi reagirajući sastojci prisutni u nejednakim molekularnim proporcijama ili gde su oni izmešani sa parafinskim ugljovodonicima. Glavni uslov jeste prisustvo makar i neznatnih količina odnosno procenata n-butilena, koji, s jedne strane, mogu reagirati sa izobutilenom radi stvaranja izo-oktena pod osrednje strogim polimeriškim uslovima, ili s druge strane, mogu reagirati sa propilenom pod strožim radnim uslovima, radi stvaranja heptilena manje više normalne strukture.

U pogledu mešovite polimerizacije izo- i normalnih butilena, već je bilo pokazano probama sa čistim jedinjenjima, da izobutilen, pri pažljivoj polimerizaciji, proizvodi velike količine di-izobutilena, koji pri hidrogenaciji daje 2, 2, 4-trimetilpentan, koji po definiciji ima oktanski broj od 100. Isto je tako bilo pokazano da u slučaju proste polimerizacije n-butilena, oktanski broj hidrogenisanog proizvoda iznosi približno oko 85. Mi smo naročito utvrdili da pri radnim uslovima, koji će biti donnije tačnije određeni, hidrogenisani proizvodi od mešovitih dimera, stvorenih jedinjenja n- i izobutilena, imaju oktanski broj, koji se vrlo mnogo približava oktanskom broju 2, 2, 4-trimetilpentana, i da ti dimeri verovatno i daju 2, 2, 3-trimetilpentan prilikom potpune hidrogenacije. Biće sasvim očevidno stručnjacima u ovom zanatu da stvarni stupnjevi rada, koji vode od polimerizacije i hidrogenacije, povlače i iziskuju mnogobrojna preinačenja u rasporedu i u odnosu na položaj metilskih grupa i položaja dvogubog spoja, ta-

ko da je određivanje tačnog puta reakcija vrlo težak ako ne i nemoguć problem. Kao što će docnije biti prikazano u primerima, otkriveno je da se mešovite polimerizacione reakcije između izo- i n-butilena mogu obavljati i da se stvarno radije obavljaju nego reakcije proste polimerizacije odvojenih jedinjenja, i da se podešavanjem radnih uslova u pogledu temperature, pritiska i trajanja kontakta sa najradije primenjivanim katalizatorom, mogu proizvoditi mešoviti oktani, koji na kraju krajeva daju 2, 2, 3-metilpentan kao glavni proizvod njihove hidrogenacije. Vrednost ovog otkrića postaje očevidna usled činjenice da ako se izobutilen u mešavini sa jednakim proporcijama n-butilena prvo selektivno polimeriše i hidrogenira, a u drugom stepnju se n-butileni na sličan način tretiraju, da će proizvod od izobutilena imati oktanski broj od 100, dok će proizvod od n-butilena imati oktanski broj od 85, tako da ukupna mešavina oba proizvoda ima oktanski broj od oko 92. Kada se izvrše reakcije mešovite polimerizacije, nadeno je da proizvod ima oktanski broj od približno 97 do 100, što je daleko dosegnuto poboljšanje u tim odlikama.

Radni uslovi za izvođenje ovog postupka u pogledu temperature i pritiska, menjaju se u izvesnim manje više određenim granicama, koje zavise od relativnih proporcija izo- i n-butilena u tretiranoj mešavini, a takode i od prisustva razolikih količina zasićenih, pa prema tome, i neaktivnih parafina, koji se mogu nalaziti u frakcijama ugljovodonika sa četiri ugljenikova atoma, koje se dobijaju vrlo uskim frakcioniranjem lakših delova petroleuma (nafta). Uglavnom, najradije primenjivanje temperature mogu varirati između približno 135° i 160° C., a pritisci su najradije iznad atmosferskog, tako oko 30 do 45 atmosfera. Pritisci u visini od 34 do 41 atmosfera nadeni su kao vrlo pogodni, a naročito pritisak od približno 37,5 atmosfera, za koji je utvrđeno da daje odlične rezultate. Kada je međusobna proporcija n-butilena prema izobutilenu velika, recimo u odnosu od 3 : 1 i 2 : 1, najbolji rezultati za krajnju proizvodnju jedne mešavine oktana velike antidetonatorske vrednosti, poglavito se dobijaju kada se upotrebljavaju temperature bliže nižim granicama, pri čemu ima samo jedno jedino ograničenje a to je da se reakcije vrše pod bitno kritičnim faznim uslovima, pošto ako se katalizatorsko zrnevlje kvasi polimerima, nastaje težnja ka njegovom raspadanju i gubitku aktivne fosforne kiseline, koja izgleda da biva izvlačena iz delića i zrnevlja usled stvaranja estera i

inspirajućeg dejstva tečnosti. U koliko se temperatura povećava, u naznačenim granicama, pojavljivaće se sve jasnija težnja ka stvaranju čistih dimera od n-butilena uz odgovarajuće smanjenje antidetonatorske klasifikacije, i ova težnja može da posluži kao sredstvo za kontrolu i regulisanje pri proizvodnji izo-oktanskih mešavina raznolikih antidetonatorskih vrednosti.

Trajanje dodira reagirajućih olefina sa čvrstim katalizatorom takode se može donekle menjati ali se obično kreće u visini od oko 300 sekundi, i ono se skraćuje pri višim temperaturama, a produžuje u suprotnom slučaju, tako da su najradije primenjivane granice između 250 do 350 sekundi.

Karakteristično je za ovaj pronalazak da se proizvodnja znatnih količina butilenskih dimera, koji se lako hidrogenišu u izomerne oktane velikog oktanskog broja, vrlo verovatno vrši pod uslovima temperature i pritiska, koji su kritični za upotrebljene mešavine. U mešavinama naznačene prirode, kritična temperatura i kritični pritisak imaće ipak izvesan opseg pre nego tačno određenje i nepromenljive tačke, koje bi bile karakteristične jedino za apsolutno čista jedinjenja. Bar u koliko je se moglo utvrditi u slučaju t. zv. »B-B« mešavina, pritisak od 37,5 atmosfera nalazi se nešto iznad kritičnog pritiska u opsegu naznačenih granica temperature od približno 135° do 163° C., koji se opseg smatra kao kritična temperatura mešavine, tako da se materijal, dok je u stvarnom dodiru sa katalizatorskim zrnevljem, nalazi u tako zvanoj »kritičnoj fazi«, jer za to stanje nemamo danas bolji ili usvojeni izraz. Ova je faza takva, da su reagirajući sastojci koncentrisani u malu zapreminu bez nezgode, koja bi bila ako bi oni imali karakteristike tačnosti, koje bi težile da razmekšavaju katalizatore, koji mi najradije upotrebljavamo. Ova je činjenica važna i određena u pogledu ciljeva i namena ovog pronalaska.

Pri izvođenju radnji, koje su svojstvene ovom postupku, butan-butilenske frakcije u tečnom stanju potiskuju se pumpom kroz cevaste zagrevajuće elemente, da bi se doveli na temperaturu i pritisak, koji su najpovoljniji za njihovo docnije tretiranje, radi polimerizacije olefinskog sadržaja. Materijal se tada propušta nadole kroz nepokretne slojeve čvrstog zrnevlja katalizatora od fosforne kiseline, i to takvom brzinom i u takvim količinama, koje se nadu za najpovoljnije radi dobijanja najvećih količina butilenskih dimera, koji se mogu hidrogenisati u izo-oktane najboljeg antidetonatorskog karaktera, najradije sa

brojem preko 95, bar u odnosu na 2,2,4-trimetilpentan, koji je uzet kao norma. Polimerizacijske reakcije egzotermalne su prirode i s obzirom na kondenzovano stanje jedinjenja u napred pomenutoj kritičnoj tazi, moraju se predvideti naročite predostrožnosti da se stvorena toplota zrači ili odnosi, radi sprečavanja razvijanja temperatura iznad nekog određenog maksimuma, koji se obično nalazi između granica 149° do 163° C. Ovo je vrlo važna činjenica, pošto se zapaža, ako bi se dopustilo penjanje temperature, da se vrši očevidno smanjenje mešoviti polimerišućih reakcija, koje su najviše poželjne, i da se zapaža povećano stvaranje polimera od jedinjenja n-butilena, koji imaju mnogo nižu antidetonatorsku vrednost nego polimeri, koji se proizvode bilo jednostavnom, odnosno, prostom polimerizacijom izobutilena ili mešovitom polimerizacijom izo- i n-butilena.

Efikasnost ovog postupka, isto kao i kod drugih polimerizacija sa čvrstim katalizatorima od fosforne kiseline, zavisi, od izvesnih granica, od održavanja sastava sastojaka fosforne kiseline u katalizatoru u odnosu na stepen njene hidracije, i zbog ovog uzroka najbolji rezultati u pogledu trajavnosti katalizatora dobijaju se kada se nalazi izvesna određena količina vodene pare izmešane sa ugljovodonicima, koji trpe reakciju. Apsolutna količina variraće znatno prema radnim uslovima, ali se obično nalazi u opsegu od 1% do 5%. Ovaj delimičan efekat pritiska služi za sprečavanje gubitka vode iz katalizatorskog zrnevlja uz stvaranje relativno inaktivne metafosforne kiseline.

Naročito preimućstvo ovog pronalaska leži u tome, što povećano dobijanje relativno nisko ključajućih izo-heptanskih frakcija, koje se dobijaju mešovitom polimerizacijom izobutilena i propilena, omogućava dopunu dobijenih količina izo-oktanskih frakcija mešovitom polimerizacijom izobutilena i normalnih butilena, a takode i krajnju proizvodnju, posle hidrogenacije u odgovarajuće izoparafine, jedne mešavine motornog goriva, koja je uravnoteženija u pogledu svoje ključajuće karakteristike, a u isto vreme u svemu ispunjava uslove, koji se postavljaju za avionska motorna goriva u pogledu zasićenosti, isparljivosti i antidetonarske vrednosti.

Radi prikaza preimućstva polimerizacionih radnji ovom pronalasku nad drugim postupcima za izdvajanje tečnih ugljovodoničnih frakcija iz normalno gasovitih olefina putem polimerizacije, daju se sledeći primeri ali bez ikakve namere da se

maukoliko ograniči široki opseg ovog pronalaska. Upotrebljavajući čvrste katalizatore od fosforne kiseline, koji su napred bili opisani, radi katalize stabilizatorskih refluksa i tome sličnih mešavina, pri obično primenjivanim uslovima od 232° do 288° C., i 6, 8 do 14 atmosfera pritiska, mogu se dobiti polimerni proizvodi sa opsegom ključanja benzina, koji se mogu hidrogenisati radi stvaranja avionskih benzina sa oktanskim brojem od 70 do 75.

#### Prvi primer:

Sastav »B—B« frakcije, uzete za mešovitu polimerizaciju prema ovom pronalasku, bio je sledeći:

Izobutilena,	10,5%
n-butilena,	27,9%
Butana,	61,6%

Na sledećoj tablici prikazani su približni uslovi rada, koji su preovladivali za vreme dok je mešavina propuštanja kroz sloj čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, koji je sadržavao približno 64% po težini P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kombinovanog u obliku pirofosforne kiseline.

Pritisak,	37,5 atmosfera
Temperatura,	154° C.
Trajanje dodira (izračunato)	260 sekundi
Napajanje tečnosti, litara na čas, na kubni decimetar katalitičnog prostora	5,36 lit/h/dm <sup>3</sup>

Opaženo je smanjenje od 30% u zapremini izlazećih gasova upoređeno sa zapreminom ulazećih gasova, i izlazeći gasovi imali su sledeći sastav:

Izobutilena,	0,1%
N-Butilena,	9,0%
Butana,	61,6%

Gore izložene cifre zasnivaju se na zapremini ulazećeg gasa, radi boljeg upoređenja promene u sastavu. Može se zapažiti da je odnos izobutilena, koji se polymerisao prema normalnim butilenima, koji se polymerisali, iznosio 1:1,8.

Posle hidrogenacije tečnih polimera, dobijeno je 0,38 litara parafina sa oktanskim brojem 96 od 100 litara ulazećeg materijala, računato kao gas pod normalnim uslovima temperature i pritiska. Oktanski broj od 96 bio je prosečan za prilično dugotrajnu proizvodnju i on se može sasvim povoljno da upoređuje sa oktanskim brojem 100, koji pripada normalnom 2,2,4-trimetilpentanu.

#### Drugi primer:

Radi pripreme nisko ključajućih ugljo-

vodoničnih frakcija od izobutilena i propilena, pripremljena je gasna mešavina koja je imala sledeći sastav:

**Sastav tretirane gasne mešavine:**

Nezagušljivo,	4,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> po zapremini
Propilen,	40,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „
Propan,	0,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „
Izobutilen,	51,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „
n-butilen,	1,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „
Butani,	0,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ „

Ova je mešavina propuštena preko sioja čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, u zrnavlju približne veličine od 1,6-4 rupa na cm., sita; zrnavlje je sadržavalo približno 65<sup>0</sup>/<sub>0</sub> po težini P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ekvivalenta, prisutnog poglavito u obliku H<sub>1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Radi utvrđivanja najboljih radnih uslova za proizvodnju nisko ključajućih polimera sa visokim oktanskim brojem, izvesan niz kombinacija radnih uslova bio je primenjivan, i rezultati tih proba izloženi su u sledećoj tabeli:

**Mešovita polimerizacija izobutilena i propilena:**

Srednja temp. °C,	162	125	103	93,3	159	156
Pritisak, atm.,	37,4	38,8	37,4	37,4	19	19
Napajanje gasa, lit. na sat po kg. katalizatora,	151,6	57,8	47,7	51,1	70,6	59,1
Izlazni gasovi, lit. na sat po kg. katalizatora,	8,99	11,6	11,6	10,3	7,71	8,99

**Polimerizacija**

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 polimerizacije propilena prema izobutilenu,	42:58	33:67	31:69	35:65	38:62	35:65
Polimera u lit., na 1000 lit., napajanja,	2,63	2,29	2,14	2,17	2,42	2,31
Frakcija PTK—149 <sup>0</sup> C, %	68	66	72	66	60	64
Frakcija 149—225 <sup>0</sup> C, %	28	27	21	26	37	34
Ostatak i gubitak, %	4	7	7	8	3	2

**Hidrogenisana frakcija 149<sup>0</sup> C. PTK:**

Oktanski broj,	90	93	93	91
Spec. težina na 15,5 <sup>0</sup> C	0,7012	0,6970	0,6943	0,7022

**A. S. T. M. Destilacija:**

PTK, °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
KTK °C.,	162	145	107,8	146
% predestilovanog,	98,5	99,0	99,0	98,5
% ostataka,	1,0	1,0	1,0	1,0
% gubitaka,	0,5	0,0	0,0	0,5

**Zapremina % predestilovanog na 100<sup>0</sup> C., osnovana na:**

Hidrogenisane frakcije 149 <sup>0</sup> C., PTK:	70	75	95	70
Ukupni polimeri	47	49	68	43

**Procenat po težini napajanja gasa, pretvoren u:**

Hidrogenisanu frakciju 149 <sup>0</sup> C. PTK,	62	52	56	52	52	53
Hidrogenisanu frakciju 100 <sup>0</sup> C., PTK,	43	39	53	50	36	37

Primedba: »PTK« = Početna tačka ključanja;

»KTK« = Krajnja tačka ključanja.

Iz gornje tablice može se zapaziti, da s obzirom na najbolje rezultate, koji su pretstavljeni dobitkom od 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub> materijala, koji ključa ispod 100<sup>0</sup> C., i oktanski broj od 93 za materijal koji ključa do 149<sup>0</sup> C., a takođe i odnos propilena prema izobu-

tilenu koji trpe mešovitu polimerizaciju, najbolji radni uslovi za tu specifično upotrebljenu mešavinu odgovaraju oko 93 — 105<sup>0</sup> C., temperature, pritisku od oko 37,5 atmosfera i proticajnoj brzini od oko 50 litara po satu po kilogramu katalizatora.

Razume se, da se ovi radni uslovi moraju znatno preuđešavati kada se radi sa mešavinama drugojačijeg sastava i olefinske koncentracije a i kada se upotrebljavaju razni tipovi postrojenja s obzirom na njihove apsolutne i relativne kapacitete pojedinih uređaja.

Priroda ovog pronalaska i njegovi praktični i trgovački izgledi i vrednost jasno se mogu razabrati iz prethodećeg opisa i datih brojnih podataka, ali se ima razumeti, da se ni opis ni brojni podatci ne mogu smatrati da maukoliko ograničavaju bitnost i opseg ovog pronalaska.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju korisnih tečnih ugljovodonika od normalno gasovitih olefinskih ugljovodonika sa tri ili četiri ugljenikova atoma u molekulu, naznačen time, što se proporcionirane mešavine izobutilena i normalnih butilena i proporcionirane mešavine izobutilena i propilena odvojeno podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima od fosforne kiseline pod uslovima temperature, pritiska i dužine trajanja dodira, koji su najpovoljniji za mešovitu polimerizaciju naznačene kombinacije, i što se tečni polimerski proizvodi tih odvojenih polimerizacionih tretiranja izmešaju.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se proporcionirane mešavine izobutilena i normalnih butilena dovedu u dodir sa čvrstim katalizatorima od fosforne kiseline na temperaturama u visini od 135 do 165° C., pod pritiskom u visini od 34 do 41 atmosfere a za vreme trajanja dodira od oko 250 do 350 sekundi, najradije oko 300 sekundi, za vreme dok se proporcionirane mešavine izobutilena i propilena odvojeno podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima od fosforne kiseline na temperaturama u visini od 95 do 105° C., pod pritiskom u visini od 34 do 41 atmosfere i trajanjem dodira od oko 500 do 900 sekundi, najradije približno 800 sekundi.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što se katalizatori, koji sadrže prethodno kalcinirane mešavine malih proporcija relativno inertnog adsorbentnog materijala, najradije silicijumskog adsorbenta, i velikih proporcija neke fosforne kiseline, upotrebljavaju u jednom ili u

oba polimerišuća stupnja.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešovita polimerizacija izobutilena i propilena izvodi bitno u odsustvu svih normalnih butilena.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se teži polimeri, koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina i koji su dobijeni mešovitom polimerizacijom izobutilena i normalnih butilena, izmešaju se tečnim polimerima koji ključaju ispod 150° C., i koji su izdvojeni frakcioniranjem iz tečnih proizvoda mešovite polimerizacije izobutilena sa propilenom.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se postavljano motorno gorivo, visoke antidetonatorske vrednosti i isparljivosti, naročito pogodno za upotrebu u avionskim motorima, proizvodi podvrgavanjem tečnih olefinskih polimera, dobijenih putem ta dva odvojena polimerišuća tretiranja, hidrogenaciji radi njihovog pretvaranja u odgovarajuće parafinske ugljovodonike.

7. Postupak za proizvodnju tečnih olefinskih polimera od olefinskih ugljovodonika sa 4 ugljenikova atoma u molekulu, naznačen time, što se mešavine tih olefina podvrgavaju dejstvu čvrstog zrnastog ili uobičajenog katalizatora u sitnim delićima, koji se poglavito sastoji od fosforne kiseline, a pod kritičnim uslovima temperature približnog opsega od 135 do 165° C., i pritiska od približno 30 do 45 atmosfera za dužinu trajanja dodira od približno 250 do 350 sekundi, u cilju izazivanja mešovite polimerizacije molekila izo- i normalnog karaktera.

8. Postupak za vršenje mešovite polimerizacije izobutilena i propilena radi proizvodnje znatnih količina izoheptena i drugih niskoključajućih tečnih ugljovodonika, naznačen time, što se proporcionirane mešavine pomenutog izobutilena i propilena podvrgavaju, na visokim temperaturama od približno 95 do 165° C., i pritisku u visini od 34 do 41 atmosfere, dodiru sa nekim katalizatorom, koji sadrži najvećim delom prekalciniranu mešavinu neke fosforne kiseline i silicijumski adsorbent, i što se tečni proizvodi frakcioniraju, radi izdvajanja materijala, koji ključa ispod 150° C.