

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15697

Houdry Process Corporation, Wilmington, U. S. A.

Postupak za obradivanje gasovitih ugljovodonika radi pretvaranja u tečna goriva za motore ili druge slične upotrebe.

Prijava od 5 novembra 1937.

Važi od 1 avgusta 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 7 novembra 1936 (U. S. A.)

Ovaj pronalazak ima za predmet postupak za obradivanje gasovitih ugljovodonika kao što su zaostali gasovi od rafinacije ili drugoga porekla i koji sadrže nezasićene sastojke, radi dobijanja benzina znatne antipraskave moći i upotrebljiv kao gorivo za motore.

Ovaj se postupak sastoji u vršenju polimerizacije u prisustvu kontaktne mase, frakcije nezasićenih polaznih gasova i on se odlikuje time, što se gasovi predhodno pretvaraju u potpunosti ili većim delom u tečno stanje pri čemu se rad praktično vrši na nižoj temperaturi između 10 i 160° i te niske temperature se kombinuju sa stavljanjem pod pritisak koji ne prelazi 50 kg na kvadratni santimetar.

Osim principielnog sretstva tako jasno izraženog pronalazak ima određene granice, u kojima treba da se održava odnos između svežeg materijala i mase stavljene u kruženje.

U pronalazak spada isto tako i upotreba principijelnoga postupka sa polimerizacionim katalizatorom, koji je obrazovan od mešavine silicijuma i aluminijuma, kao i utvrđivanje granica, ispod kojih treba da se održava temperatura u komori za obradu, kao i određivanje odn. utvrđivanje procenata odn. količine napajanja u odnosu na katalizacionu masu.

Novi postupak omogućava da se najbolje i najekonomičnije upotrebe gasovi, koje treba transformisati pre svega karaktere-

rističnom kombinacijom obrade celine u tečnom stanju i na niskim temperaturama polimerizacionog katalizatora. Kod ove obrade jedan deo materijala, koji je postao tečan, ne podleže uticaju katalizatora, ali tada deluje kao rastvarač radi izdvajanja iz katalizatora u toku operacije polimerizovanih proizvoda. Razume se, da bi se operacija mogla izvršiti i u jednom jedinom radnom toku ili u nizu uzastopnih radnih tokova i odvojenih radnih tokova ili uz stavljanje u kruženje u tečnoj fazi nepolimerizovanih frakcija razumljivo uz dodavanje ili bez dodavanja sveže materije sve dogod se ne postigne uravnoteženo stanje.

U slučaju kada se obrada vrši u uzastopnim radnim tokovima i stavljanje u ponovno kruženje bolje je da se izbace polimerizovani proizvodi i to na neprekidan način u jednoj ili na više tačaka instalacije.

Polazna materija ili sveža materija, koja se obrađuje može se sastojati od gasova raznih priroda koji nisu zasićeni ili koji sadrže nezasićene materije. Gasovi od krakovanja, destilacije ili drugih izvršenih operacija u toku obrade materija, koje sadrže i koje se sastoje od ugljovodonika, veoma su pogodni za obradu, koja čini predmet ovoga pronalaska, a isto tako mogu da se upotrebe i mešavine gasa koji potiče od rafinacije ili obrade ugljena, škriļca i t. d. ... ili sintetičkih ugljovodonika koji potiču od operacije jedinjenja sa vodonikom. Isto tako mogli bi da se upotrebe

i prirodni gasovi ili drugi koji su bili izloženi operaciji dehidrogenacije za proizvodnju nezasićenih materija.

Obrada se primenjuje veoma korisno kod mešavina propana i butana gasova potičućih od rafinacije.

Razume se po sebi da bi polazna materija mogla da bude na svaki odgovarajući način desulfurisana.

Prema pronalasku za obradu spremljena količina gasa spremna za polimerizaciju vodi se u katalizacionu komoru, održavanu praktično na temperaturi između 10 i 160° C. Regulisanje temperature polimerizacionog katalizatora omogućava da se odredi količina i priroda proizvoda od polimerizacije.

Kao što je ranije već bilo rečeno, bitna karakteristika pronalaska sastoji se u tome, što se materija koja se obrađuje, vodi u reakcionu komoru u celosti ili bar manjim delom u tečnom stanju i u toj se komori održava pod odgovarajućim pritiskom tako, da se uvek bar jedan od sastojaka materije koja se obrađuje, nalazi u tečnoj fazi.

Pritisak bi se usled toga mogao da podigne do 50 kg po kvadratnom santimetru. Dakle n. pr. za izradu benzina radeći na temperaturi, koja se menja između 80 do 150° C, najbolje odgovara otprilike pritisak od oko 30 do 35 kg na kvadratni santimetar. Procenat napajanja materijalom za obradu prema reakcionoj komori, mogao bi da se menja u granicama veoma prostranim između 140 i 2100 litara gasa otprilike na čas i na litar katalizatora. Mali postotak napajanja za materiju, koja se obrađuje i koja sadrži najmanje oko 30% nezasićenih delova iznosi 560 litara gasa na sat i na litar katalizatora. Postotak napajanja mogao bi se povećati srazmerno tome ako se smanji procenat nezasićenih delova materije koja se obrađuje. Kada se pribegne ponovnom stavljanju u kruženje zaostalog gasa za mešanje sa svežom materijom, to mešavina, koja treba da se obrađuje u reakcionoj komori da bi se održalo stanje ravnoteže, trebalo bi da se upotrebi srazmera zaostalog gasa stavljenog ponovo u kruženje, net delova prema jednom delu svežega materijala. Odgovarajuća srazmera je za svež materijal koji sadrži oko 30% nezasićenih delova otprilike $\frac{1,5}{1}$.

Mogli bi se upotrebiti razni polimerizacioni katalizatori; među najbolje mogu se smatrati polimerizacioni katalizatori siliciske prirode naročito mešavine silicijuma i aluminijuma, prirodne ili veštačke. Isto tako su dobre na pr. adsorbujuće i aktivirane ilovače, među koje se mogu ubro-

jati aktivirane ilovače ili ilovače, koje su bile podvrgnute energičnoj hemiskoj obradi radi izbacivanja nečistoće, radi promene srazmere silicijuma ili aluminijuma i među ostalim ilovače, koje su bile podvrgnute obradi kiselinom radi smanjenja na 7% i ispod toga, srazmere aluminijuma. Katalizatori se ponajbolje upotrebljavaju u komadu, razbijeni ili u kalupovanom komadu pravilnog oblika radi olakšavanja njihove regeneracije. Prijavilac je otkrio da se dobijaju naročito dobri rezultati kada se pribegne polimerizacionom katalizatoru, od mešavine, silicijuma i aluminijuma u odnosu težina od 9 prema 1. Sličan katalizator mogao bi se na poznat način dobiti, ako bi se pustilo da deluju rastvorljive soli silicijuma na soli aluminijuma i redukujući ih u obliku zrnaca ili malih kalupovanih komada.

U praksi je najbolje da operacija traje od četiri do osam časova, pri čemu je neprekidno delovanje osigurano na poznati način upotrebljavajući uporedno reakcione komore za vreme aktivnosti i komore u periodu regeneracije.

Prijavilac je mogao dobiti sledeće tipične proizvode primenjajući postupak gore opisan uz podvrgavanje polimerizacionih proizvoda uobičajenoj operaciji razlaganja.

Benzini. Benzin čija je krajnja tačka destilacije 205° C ima boju indeksa 30. Ona je stalna t. j. otporna je prema oksidaciji i ne podleži promeni boje. Ona ima slabu sadržinu gume, redovno od 1 do 2 mgr na bakrenoj školjci za oglede. Njegov indeks oktana (metoda C. F. R. Motor) veći je od 80.

Korozen. Frakcija ključajuća između 230° i 300° C (i koja uopšte pretstavlja oko 35% polimerizatora težih od benzina) daje kerozen za motore sa indeksom oktana većim od 80.

Ostatci. Zaostala materija koja ključa na oko 290° do 380° C, ima specifičnu težinu A. P. I. oko 0,840 i molekularnu težinu oko 250 i viskoznost po Sayboltu na 38° C oko 963 sekundi i na 100° C od 58 sekunada otprilike i nisku tačku odmrznjavanja redovno od -23° C.

Indeksi joda su veoma niski a tačka anilina je dosta znatna. Ove dve poslednje karakteristike pokazuju da je materija parafinična, dok kriva temperatura viskoznosti ukazuje na proizvode naftoznog i aromatičnog karaktera. Ova materija naročito je povoljna da se krakuje uz visok prinos benzina.

Upotreba novog postupka, koji smo opisali omogućava polimerizaciju od 40 do 50% ili i više olefina iz materije koja se obrađuje u toku svakog radnog toka ili

svakog perioda ponovnog stavljanja iste u kruženje. Postupak omogućava rekuperaciju od 95% ili i više transformiranih nezasićenih sastojaka u obliku tečnosti, pri čemu je normalno iskorišćenje 99%. 50 do 85% rekuperiranih polimernih sastojaka nalaze se u kategoriji benzina, pri čemu se dobija najveće iskorišćenje upotrebljavajući temperaturu, koja varira između 80 i 150° C.

U opšte, ako se povećava procenat napajanja bez modifikovanja temperature, dobija se promena u prirodi polimerih jedinjenja a da se ne modifikuje na potreban način njihova količina. Ako se poveća procenat napajanja, procenat benzina teži da se poveća. S druge strane, kada se uveličava temperatura održavajući procenat stalan što se tiče napajanja, polimerizatori teže da postanu teži.

Primeru radi mogu se navesti sledeće operacije, koje je izvršio prijavitelac:

Primer 1.

Jedna frakcija propana i butana gasa od rafinaže, koja sadrži 22% nezasićenih ugljovodonika, obrađivana je u tečnoj fazi, pod pritiskom od 35 kg na kvadratni santimetar u konvertoru koji sadrži katalizator sastavljen od silicijuma i aluminijuma, u srazmeri devet težinskih delova silicijuma prema jednom delu aluminijuma. Procenat odn. količina napajanja na čas bila je oko 570 litara gasa na litar katalizatora i njegova je temperatura održavana na oko 110° C. Sirovina je prošla samo jedanput kroz bubanj za reakciju i celokupno trajanje operacije bez regeneracije katalizatora iznosilo je 17 časova.

Iskorišćavanje tečne polimere materije su sadržavale 85% benzina bez butana, imajući krajnju tačku destilacije od 210° C, indeks oktana od 80 (CFR Metod) i boju sa indeksom 30. Ostatak pretstavljajući 15% bio je sastavljen od ugljovodonika koji destilišu između 240° i 300° C i imaju specifičnu težinu od 0,820. Ova poslednja frakcija obrazovala je petrolej za motore, koji je imao indeks oktana veći od 80.

Kod ove operacije oko 35% nezasićene sadržine obrađivanog gasa bilo je polimerizovano i dobijena polimerna jedinjenja sačinjavala su srazmeru od 99% od tečnih proizvoda.

Na kraju operacije t. j. posle sedamnaestčasovnog rada iznosili su smolasti proizvodi istaloženi na katalizatoru do 12 gr. dakle 6 gr. po litru katalizatora.

Primer 2.

Gasovita frakcija propana i butana koja sadrži 43,5% nezasićenih sastojaka obra-

divana je u tečnom stanju i pod pritiskom od 40 kg u katalitičnom konvertoru koji je sadržao aktiviranu zemlju tipa „Super-Filtrol”. Procenat odn. količina na sat napajanja bila je 140 litara gasa na litar katalizatora i njegova je temperatura bila održavana na oko 80° C. Materija, koja treba da se obradije prolazi samo jedanput kroz reakcioni bubanj i celokupno trajanje operacije bez regeneracije katalizatora iznosilo je trideset i sedam časova.

U toj se operaciji 37% otprilike nezasićene sadržine u gasu, koji se obradije bilo polimerizovano i 99% otprilike od tih polimerih jedinjenja bilo je u tečnom stanju.

Ova polimera jedinjenja sadržavala su 59% benzina slobodnog od butana imajući krajnju tačku destilacije od 210° C, indeks oktana od 82 i boju od 30. Jedan uzorak ovoga benzina bio je podvrgnut delovanju sunčane svetlosti za vreme od četiri meseca i posle ovoga imao je indeks boje od 30. Ostatak posle odvajanja benzina bio je čist ugljovodonik, koji destiliše između 240° i 340° C imajući specifičnu težinu od oko 0,840. Ovaj ostatak destilisan dao je 35% petroleja za motore imajući lepu boju i indeks oktana od oko 82 i 65% teških proizvoda sa visokom tačkom ključanja pokazujući karakteristike pomenute u o-
pisu.

Primer 3.

Gasovita frakcija propana i butana gasa od rafinerije sadržavajući približno 25% nezasićenih sastojaka bila je podvrgnuta operaciji polimerizacije u dva uzastopna konvertora od kojih je svaki sadržao kao katalizator aktiviranu zemlju od 6^{1/2}% aluminijuma.

Sveža materija podvrgnuta pritisku od 35 kg na cm² bila je u tečnom stanju unesena u prvi konvertor, koji je održavan na temperaturi od 95° C. Dobiveni proizvodi su frakcionirani da bi se izdvojila polimera tečna jedinjenja ne transformisanoga gasa. Ova poslednja izložena ponovo pritisku od 35 kg na cm² bila su stavljena u drugi konvertor održavan na temperaturi od 110° C. Dobijeni proizvodi bili su frakcionirani i zaostali gasovi bili su dodati materijalu, koji je ulazio u drugi konvertor i to tako da je na jednu i po zapreminu zaostalog gasa došla jedna zapremina materijala iz prvoga konvertora.

Ove gore pomenute operacije vršene su neprekidno za vreme od osam časova uz količine materijala na jedan čas u prvom i u drugom konvertoru od 565 litara i 1400 litara gasa po litru katalizatora.

Polimera tečna jedinjenja sakupljana na izlasku iz dva konvertora predstavljala

su 80% nezasićenih ugljovodonika, sadržanih i svežoj materiji stavljenoj u prvi konvertor. Ova polimerna jedinjenja frakcionisana dala su 90% otprilike benzina koji ima krajnju tačku destilacije od 210°, napon pare od 630 gr. po cm², indeks oktana od oko 84, boju od 30 i 10% teških proizvoda koji se mogu uporediti sa proizvodima, dobijenim u prethodnom primeru.

Na kraju operacije od šest časova katalizatori svakoga od konvertora sadržavali su oko 10 grama po litru smolastih materija, koje su izbačene pomoću regeneracije.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za obradu gasovitih ugljovodonika, kao što su to na primer zaostali gasovi, gasovi od rafinacije ili drugog porekla i koji sadrže nezasićene sastojke, radi dobijanja benzina upotrebljenog kao gorivo za napajanje motora, naznačen time, što se izvodi polimerizacija nezasićene frakcije početnog gasa i to pod takvim uslovima da se pomenute nezasićene frakcije pretvaraju u potpunosti ili bar delimično u tečno stanje.

2. Postupak za obradu gasovitih ugljovodonika po zahtevu 1, naznačen time, što se obrada početnog gasa vrši na temperaturi između 10° i 100° C i pod pritiskom koji ne prelazi 50 kg na santimetar kvadratni, pri čemu se obrada vrši na kontaktnoj masi, koja obrazuje katalizator polimerizacije i zaostali gasovi mogu da budu odvedeni ponovo u kruženje.

3. Postupak po prethodnim zahtevima, naznačen time, što odnos između mase stavljene u kretanje odn. kruženje i svežeg materijala biva održavan u srazmerama između 1/1 i 5/1.

4. Postupak po prethodnim zahtevima, naznačen time, što je katalizator polimerizacije mešavina silicijuma i aluminijuma i održava se na temperaturi nižoj od 180° C i napaja sa gasom koji se obrađuje u količini koja može da se menja između 140 i 2150 litara na čas za svaki litar katalizatora.

3. Postupak po zahtevima 1, 2 i 3, naznačen time, što je katalizator mešavina od oko devet delova silicijuma i jednog dela aluminijuma.