

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRISKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14378

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

Postupak za izradu motornih goriva.

Prijava od 26 aprila 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se pronalazak odnosi na izradu motornih goriva velike antidetonatorske vrednosti i relativno velike ispraljivosti, i koji su naročito podesni za upotrebu u avionskim motorima velike brzine.

U bližem smislu ovaj se pronalazak bavi postupkom koji obuhvata čitav niz blisko saradjujućih stupnjeva, koji na kraju krajeva proizvode željeno visokovredno motorno gorivo iz parafinskih gasovitih mešavina.

Tehnički uslovi za motorna goriva višoke antidetonatorske vrednosti za upotrebu u avionskim motorima po potrebi su vrlo strogi usled neizbežnih nesreća, koje nastupaju pri prekidu motorovog rada. Podesna goriva moraju da ostaju tečna i slobodna od razmućenog materijala i na vrlo niskim temperaturama, na koje se nailazi na velikim visinama, moraju biti ravnomerne i normalizirane isparljivosti i ne smeju pokazivati bitne težnje ka stvaranju gumastih taloga ili na drugi način da zapašavaju napojne vodove. Pored tih uslova, poželjno je da takvo gorivo ima i vrlo visoku antidetonatorsku vrednost usled vrlo velikih odnosa kompresije koji se upotrebljavaju u pomenutim motorima i vrlo visokih temperatura pri kojima se mešavina vazduha i goriva upušta u cilindre. Sa tačke gledišta rafinerija, takvi tehnički uslovi ukazuju na relativno zasićeno gorivo, koje je bar bitno oslobođeno od lako polimerišućih olefina, i koje se sastoji bilo od zasićenih cikličnih ugljovodonika naftenskog karaktera, ili od lančanih jedinjenja sa kompaktnom molekularnom strukturom i odgovarajućim izoparafinima. Ovi se uslovi teško mogu zadovoljiti sa mno-

gim od prvotočnih ili krakiranih benzina, i ogrničavaju moguće izvore goriva na prvotočne gazoline (benzine) iz naftenskih sircovina, hidrogenisane aromatične frakcije ili izoparafine, koji se obično nalaze samo u malim količinama u parafinskim benzинима. Niže dalje biće pokazano da postupak prema ovom pronalasku pruža određeni i pozitivan način za proizvodnju avionskog goriva sa svima napred izloženim strogim uslovima.

Ovaj postupak najradije upotrebljava, kao izvorni materijal, tako zvane propansko-butanske frakcije, koje dolaze iz stabilizatora koji rade u vezi sa postrojenjima za pravolinijske (prvotočne) ili krakirane gazoline (benzine) radi smanjenja pritiska pare do željene vrednosti. Međutim, postupak se može izvoditi i sa sličnim ili analognim frakcijama i iz drugih postupaka. Propansko-butanske frakcije mogu sadržavati ne samo propan i butane, već takođe i manje količine etana i pentena, a takođe i njihove olefinske prototipove. Postupak se najbolje prilagodjava na izradu avionskog goriva od normalno gasovitih zasićenih ugljovodonika, kao što se javljaju pri stabilizaciji gasovitih prvotočnih benzina ili kao frakcije iz prirodnih benzina (gazolina) koji se hvataju iz gasnih slavina petrolumskih izvor (bunara).

U jednom naročitom izvodjenju ovog pronalaska, postupak obuhvata katalitično dehidrogenisanje propansko-butanske frakcije ili frakcija, katalitično polimerisanje proizvedenih olefina, izdvajanje proizvoda u gasove sa velikim sadržajem vodonika, u propansko-butinsku frakciju podesnu za ponovnu obradu, i tečne olefinske polime-

re, i katalitično hidrogenisanje polimera, najradije stabilizovanih, sa gasovima, koji sadrže vodonika i koji su dobijeni u prvom katalitičnom stupnju, radi stvaranja pogodnog avionskog goriva visoke antidentalatorske vrednosti.

Napred izloženi kratak opis ovog postupka prikazuje njegove opšte odlike, ali ne napominje prirodu naročitih katalizatora koji su nadjeni da imaju važnu i efikasnu ulogu u sva tri stupnja (1) dehidrogenisanja, (2) polimerisanja i (3) hidrogenisanja. Biće sasvim zgodno da se ova tri razna tipa katalizatora opišu sa više detalja u vezi sa opštim opisom rada jedne tipične instalacije, koja je prikazana na šematički način na prilagođenom crtežu, koji prikazuje, ne ograničavajući ovaj pronađak na prikazanu šemu, raspored jednog postrojenja u kome se mogu izvoditi uzaštoni stupnjevi prema ovde opisanom postupku. Slike su uobičajenog šematičkog oblika i značenja, prikazane u izgledu s boke, i nisu crtane niukakvoj medjusobnoj ili makojoj drugoj srazmeri.

Na nacrtu, 1 označava dovodni cevovod, u kome se nalazi slavina 2, kroz koju se dovodi propansko-butanska frakcija radi tretiranja; potiskujuća pumpa ili duvač 3 potiskuje mešavinu kroz cev 4, u kojoj je slavina 5, do cevastog zagrevnog elementa 6, postavljenog da prima toplotu iz ognjišta 7. U nekim slučajevima, gasovi, koji se imaju tretirati, biće već pod dovoljnim pritiskom, tako da upotreba pumpe 3 nije više potrebna, pošto su pritisci u stupnjevima dehidrogenacije, polimerizacije i stabilizacije sasvim osrednji i obično niži od 14 atmosfera. Pritisici, koji se primenjuju u razdvojnom postupku ovog postupka, mogu se menjati u vrlo širokim granicama i mogu da prediju pomenutu arbitranu granicu od 14 atmosfera, i u svakom se pojedinom slučaju podešavaju da pruže najpogodnije uslove za reakcije, koje se imaju obaviti. U primarnom dehidrogenacionom stupnju upotreba preterano velikih pritisaka teži da suzbije dehidrogenacione reakcije, tako da je sasvim korisno, ili može biti od koristi, da se prvi stupanj tretiranja izvodi na pritiscima, koji su tek nešto malo veći od atmosferskog, a da se pritisak postepeno povećava u narednim stupnjevima. Temperaturu, koje su nadjene za najpodesnije radi obavljanja hidrogenacije propansko-buteanskih frakcija u vezi sa najradije upotrebljavanim tipovima katalizatora koji su efikasni za pospešavanje ovog tipa reakcije, nalaze se obično u granicama od 480°C . do 540°C ., mada se i ovaj opseg može menjati prilično, pa ipak da se ne izadje izvan opsega ovog

pronalaska. U nekim slučajevima temperature sve do 400°C ., mogu se naći da su podesne pri upotrebi izvesnih vrsta katalizatora, koji se mogu alternativno upotrebljavati, dok u nekim drugim slučajevima potrebno je primenjivati temperature visine čak do 760°C .

Zagrejana mešavina gascova propušta se kroz cevovod 8 i slavinu 9 do primarne katalitično-dehidrirajuće komore 10, koja je prikazana da sadrži neki zrnasti čvrsti katalizatorski sloj 11, koji predvaja unutrašnjost komore u gornji i donji slobodan prostor 12 i 13 respektivno. Mada se na ovom mestu javlja vrlo malo kondenzacija tečnosti, predvidjena je jedna cev 14 i slavina 15 za uklanjanje makavog izdvojenog materijala, kada to bude bilo potrebno ili zgodno.

Primarni ili dehidrirajući stupanj ovog postupka može se efikasno obavljati upotrebom naročite grupe složenog katalitičnog materijala, koji kao svoju osnovnu katalitičnu masu imaju izvesne refraktorne okside i silikate, koji sami po sebi mogu imati neko slabo i specifičko katalitično dejstvu u dehidrirajućim reakcijama, ali koji se mnogo poboljšavaju baš u istom smeru dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora i to u vrlo malim proporcijama. Ovaj osnovni noseći materijal najradije se bira da bude čvrste i refraktorne prirode, koji će biti sposoban da se odupre vrlo teškim radnim uslovima, koje katalizatori moraju da trpe u pogledu temperature za vreme rada i pri regeneraciji pomoću vazduha ili drugih oksidajućih gasnih mešavina, kada se zagade ugljeničnim talogom usled poduzeće upotrebe. Kao primer materijala koji se može upotribiti u zrnastom obliku da nosi poželjne katalizatorske supstance, mogu se pomenuti sledeća jedinjenja:

Magnezijum oksid,

Aluminijum oksid,

Boksit,

Bentonitske gline,

Montmorilonitske gline,

Kizelgur,

Zdrobljene šamotske cigle,

Zdrobljeni belutak (silicijum oksid),

Glaukonit, (zeleni pesak).

Mora se naročito podvući da ni na polju katalitične dehidrogenacije kao ni na durgim poljima ne postoje ili ima samo vrlo malo pravila, koja omogućavaju ili bi mogli omogućavati proricanje u pogledu tipa materijala, koji bi katalizirao neku datu reakciju. Najveći deo katalitičnog rada postignut je na čisto empiričnoj osnovi, mada se poneki put dešava da izvesne

grupe elemenata ili jedinjenja pokazuju manje više istu vrednost pri pospešavanju nekih vrsta reakcija. Na primer, plemeniti metali, platina i paladijum, nadjeno je da imaju velikog uticaja u dehidrirajućim reakcijama, naročito pri dehidrogenaciji naftena radi stvaranja aromatika, ali su ti metali vrlo skupi i lako se zagadjuju čak i trgovima sumpora, tako da se njihova upotreba ne može uzimati u obzir pri reakcijama u petroleumskim ugljovodonicima.

Što se tiče gore pomenutih vrsta katalizatorskih nosača, koji se mogu upotrebiti u prvom stupnju ovog postupka, potrebne su neke predostrožnosti da se osigura da oni zadobiju potrebne fizičke i hemiske odlike pre nego što se impregniraju sa pospešivačima, koji će ih učiniti još efikasnijim. Što se tiče magnezijum oksida, koji se može alternativno upotrebiti, on se najpodesnije priprema kalciniranjem minerala magnezita, koji se najobičnije nalazi u masivnim ili zemljastim naslagama, a vrlo retko u kristalnom obliku, pri čemu su mu kristali romboedralni. Kod mnogih prirodnih magnezita, magnezijum oksid može biti zamenjen fero-oksidom do iznosa od nekoliko procenata. Mineral je sasvim obična pojava i može se lako dobiti u velikim količinama i po maloj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada i da stvara oksid već na temperaturi od 350°C ., mada stepen raspadanja dostiže praktičnu vrednost na znatno višim temperaturama, obično u visini od 800°C ., do 900°C . Magnezit je srođan dolomitu, mešanom karbonatu kalcijuma i magnezijuma, ali dolomit ne daje isto tako dobru službu kao relativno čisti magnezit, bar što se tiče ovog postupka. Magnezijum karbonat pripremljen taloženjem ili drugim hemiskim načinima može se upotrebiti alternativno u mesto prirodnog minerala. Nije potrebno da se magnezit potpuno pretvori u oksid, ali se po pravilu to pretvaranje treba da izvede do bar 90%, a to će reći, da ima manje od 10% zaostalog karbonata u paljenom materijalu.

Aluminijum oksid sam po sebi, bilo da je pripremljen regulisanom kalcinacijom prirodnog karbonata ili hidratisanih ruda, bilo hemiskim postupcima taloženja, vrlo je dobar katalizator za pospešavanje dehidrogenacije gasovitih parafina i to u vrlo širokim granicama temperature. Međutim, velikim brojem eksperimenata pokazano je, da se njegova katalitična osobina jako poboljšava dodavanjem naročitih pospešivača u malim količinama, obično u visini od manje nego 10% po težini oksida.

Aluminijum oksid se može dobiti od

prirodnih oksidnih minerala ili ruda kao što su boksići ili karbonati kao što je dawsonit, i to putem pravilne kalcinacije, ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipsa, pri čemu se staloženi aluminijum hidroksid dehidratiše pomoću topote i obično je poželjno a i vrlo korisno da se on dalje tretira sa vazduhom ili drugim gasovima, ili na drugi koji način radi aktiviranja pre upotrebe.

Dva hidratisana oksida aluminijuma nalaze se u prirodi i to boksit, čija je formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i diaspor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. U ova dva oksida može se delimično nalaziti zastupljen i seski-oksid gvožđa. Ova dva minerala ili tome odgovarajući oksidi proizvedeni taloženjem aluminijum hidrata uz podesno aktiviranje, mogu se iskoristiti pri izradi ovde opisanih katalizatora i u nekim slučajevima dali su najbolje rezultate, bolje nego ikoja druga jedinjenja, čija je upotreba do sada dolazila u obzir. Mineral dawsonit, čija je formula $\text{Na}_3\text{Al}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ takođe je izvrsan izvor za aluminijum oksid.

Najbolja praksa u poslednjim stupnjevima pripreme aluminijum oksida kao katalizatorskog nosača jeste da se on usija za izvesno vreme do temperature u približno istim granicama kao što će biti postavljene za paljenje magnezita, to jest, od 800 do 900°C . Ove granice verovatno ne odgovaraju potpuno dehidratisanju hidroksida, ali izgleda da daje materijal vrlo velike jačine i poroznosti, tako da je u stanju da se za dugo vreme odupire razornim dejstvima koja preovladaju u službi i za vreme regeneracije, kojoj se mora povrgavati. U slučaju gline, koje mogu da služe kao osnovni materijal za nošenje pospešavajućih katalizatora, najbolje su one, koje su bile tretirane kiselinom da bi postale više silicijumske. One se mogu zdrobiti ili formirati na makoji bilo način pre ili posle dodavanja pospešavajućeg katalizatora, ali one obično imaju težnju da se raspadaju pod mehaničkim pritiskom i da se pretvore velikim delom u prah. Dodavanjem izvesnih pospešavajućih katalizatora, dobija se izvesno vezujuće dejstvo, tako da formirani materijal može da se upotrebljava bez daljih bojaznosti od strukturnog raspadanja za vreme službe.

Naročita grupa aktivnog katalitičnog materijala, koja se može upotrebiti na napred opisanim nosačima, obuhvata uopšte jedinjenja a naročito okside izvesnih elemenata, koji zauzimaju, što bi se moglo reći, izvesno određeno mesto u periodičnoj tabeli, i koji se prema tome mogu klasifikovati kao prirodna grupa. Elemen-

ti, čija jedinjenja imaju naročito efikasno dejstvo u reakcijama za dehidrogenaciju parafina jesu oni, koji se nalaze u levim kolonama grupa IV, V i VI periodične tabele, i da bi se ti elementi i njihov relativni položaj prikazao, dajemo sledeću tablicu, ko-

ne nap

ra koj

nu uk

nisnja

senji

razna

ta u

picne

matički

priku

lazak

n vod

se dovo

di trez

d pove

slevina

6. postav

sta 7. U

imaju t

pritisk

od 14

ju, mogu

na granicu

pojedini

nogodoc

ili mo

tretiran

nešto ma

pritisak

stupnjev

ne za na

efekcije

i si sa

analiza

tanj

i te

i teških

metala

soli i

oksidi.

Odredeno

po većan

je u katal

izmjeri

je u katal

gde oko 30% i nađeno je za moguće da se ta tačka vrlo lako dostigne upotrebljavajući pravilno odabранe katalizatore. Gase mešavine koje sadrže oko 30% olefina vrlo se lako tretiraju polimerišućim katalizatorima u drugom stupnju ovog postupka i sav nepolimerisani materijal biće eventualno ponova propušten radi tretiranja, tako da se osigura bitno potpuno uklanjanje olefina.

Mnogobrojne alternative ali ne i potpuno istovredne raznih polimerišućih katalizatora mogu se upotrebljavati radi stvaranja tečnih polimera od olefina proizvedenih u prvom stupnju ovog postupka. Neki tipovi katalizatora nadeno je da su vrlo efikasni za polimerisanje olefina iz prvog stupnja, i oni se uopšte mogu označiti kao čvrsti katalizatori od fosforne kiseline, jer se oni obično sastoje najvećim delom od nosača čiji je najglavniji sastojak neka od fosfornih kiselina, koja deluje kao polimerišući agens. Te čvrste kompozicije prave se po opštem postupku, koji se sastoji u tome, što se relativno inertni silicijumski materijal izmeša sa orto- ili piro-fosfornom kiselinom do testastog stanja, pa se to testo zatim zagreje do temperature od približno 250° do 300°C., sve dok se ne dobije čvrsti kolač, koji se zatim izmelje i proseje da se dobije katalitično zrnevље koje prolazi kroz 10—30 rupa na cm. sita. Trajanje i temperature zagrevanja i kalciniranja prvobitne mešavine menjaju se već prema tome da li se orto-ili piro-kiselina upotrebila, a takođe i prema količini kiseline, koja je uneta u nosač, koja se takođe može menjati da bi se dobile katalitične mešavine raznih dejstva za upotrebu prema koncentraciji i tipu olefina u gasnim mešavinama, koje se imaju pomoću njih tretirati.

Tipovi adsorbirajućih nosača, koji se najradije upotrebljavaju za pravljenje katalizatora od čvrste fosforne kiseline, obuhvataju materijal kao što je diatomska ili infuzorska zemlja i izvesne jako usitnjene silikate, obuhvatajući tu Bentonit i Montmorilonit, mada se i drugi usitnjeni i relativno inertni materijal može takođe korisno upotrebiti. Priprema ovih katalizatora najbolje se reguliše stvarnim probama, pošto je nadeno da postoji izvesna manje-više odredena kompozicija kiseline, ili odnos vezanog fosforo-pentoksida prema vezanoj vodi, koja ima najizrazitije dejstvo na proizvodnju polimera relativno male molekularne težine iz ugljovodonika kao što su propilen i butileni, koji su u stvari najglavniji proizvodi primarnog dehidrogenirajućeg stupnja ovog postupka. Izgleda da je to jedna od mnogih kiselina

koje leže između pirofosforne kiseline i metafosforne kiseline, i da je najsličnija po sastavu piro-kiselinu pošto je metakiselina bitno bez ikakvog polimerišućeg dejstva. Prema tome, ako se prvo bitna mešavina suviše zagreje i preterano dehidratiše, može se lako vratiti u odgovarajući sastav koji odgovara maksimalnom polimerišućem dejstvu putem regulisanog tretiranja pomoću vodene pare obično na temperaturi od oko 250°C. Procenat kiseline u katalizatorskom zrnevlu može iznositi od 30 do 60% po težini, čak i više.

Pored čvrstih katalizatora od fosforne kiseline, mogu se upotrebiti i tečne fosforne kiseline uz potrebna preinacanja radnih uslova i postrojenja, mada se na crtežu te promene ne prikazuju. Na primer, pirofosforna kiselina može se propuštati na dole preko popunjavajućeg materijala u vertikalnim cilindričnim tornjevima pri čemu se gasne mešavine mogu propuštati odozdo na gore u protivstruji. Sličan se postupak može izvoditi i sa koncentrisanim vodenim rastvorima halida teških metala, na primer, cink-hlorida ili stani-hlorida (hlorida kalaja). Upotreba anhidrih halida metala kao što su aluminijum hlorid, feri-hlorid, cirkonijum-hlorid itd., takođe je obuhvaćena opsegom ovog pronalaska, a radni se uslovi mogu menjati prema fizičkim osobinama tih jedinjenja i prema temperaturama, pritiscima i brzinama proticaja na kojima oni daju najefikasniju polimerizaciju normalno gasovitih olefina radi stvaranja tečnih olefinskih polimera benzinskog opsega tački ključanja. Anhidrični aluminijum hlorid može se sublimisati u gasnu mešavinu a makoći od metalnih halida gore pomenutih, može se uneti u relativno inertne i porozne zrnaste nosače radi dobijanja katalizatorskog zrnevla koje se može upotrebljavati na isti opšti način, kao što se upotrebljavaju čvrsti katalizatori od fosforne kiseline.

U slučaju čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, najpogodnije temperature za polimerizaciju olefina iz prvog stupnja ovog postupka obuhvaćena su opsegom od približno 120° do 288°C., a najčešće između 204° i 232°C. Kada se upotrebljavaju druge vrste katalizatora, kao što su čvrste kompozicije nosača i anhidričnih metalnih halida ili pomenuti vodeni rastvori cink-hlorida i stani-hlorida, svaki od tih alternativnih katalizatora iziskivaće podešavanje temperature da bi se dobili najbolji opšti rezultati. Anhidrični aluminijum hlorid dejstvovaće na polimerizaciju na temperaturama u opsegu nižem od napred navedenog, i u slučaju preovladivanja butena u gasnim mešavinama, koje se tretiraju,

mogu se upotrebiti još i niže temperature, niže i od 120°C .

Paroviti proizvodi iz donjeg slobodnog prostora 13 komore 10 za dehidrogenaciju prolaze kroz cevovod 16 i slavini 17, gde se može postaviti neka vrsta rashladivača da se svede temperatura proizvoda do u opseg, koji je najpogodniji za polimerizaciju njihovog olefinskog sadržaja. Može se postaviti i kakva pumpa ili kompresor, ako se to želi, u cevovodu 16 za povećanje pritiska između dehidrogenacionog i polimerizacionog stupnja. Šta više, može se, po želji, postaviti i neki separator iza hladionice (ako se ova upotrebni) u cevovodu 16 da se izdvoje svi kondenzati koji bi nastali usled rashladivanja proizvoda dehidrogenacije do na temperaturu pogodnu za polimerizaciju. Pošto se uspostave pravilni uslovi temperature i pritiska, pare se provode kroz masu čvrstog zrnastog katalizatora 19 koji zaузима najveći deo prostora u komori 18, ostavljajući gornji i donji prostor 20 i 21 potpuno slobodnim. Pri pravilno podešenim radnim uslovima, na ovom mestu treba da bude vrlo malo kondenzacije, te je predviđena cev 22 i slavina 23 za odvodenje tečnosti, koja bi se ipak tu zgusnula.

U obe komore 10 i 18 prikazan je tok gasnih mešavina odozgo na dole, i taj način propusta uopšte se pretpostavlja i najradije primenjuje, pošto, naročito kod čvrstih katalizatora za polimerizaciju, kada se katalizator ovlaži tečnim polimerima, onda gubi nešto od svoje efektivne katalitične moći gubitkom slobodne aktivne površine. Sa stalnim proticajem nadole, tečnosti se stalno istiskuju iz zrnavlja te se na taj način osigurava duža služba. Međutim, ako se to naročito želi, ovaj se pronalazak može izvoditi takođe i sa proticajem odozdo na gore.

I dehidrogenacioni i polimerizacioni katalizatori čvrste zrnaste vrste, koji se najradije upotrebljavaju, jesu po pravilu sposobni za regeneraciju oksidišućim gasovima, kada se zagade postepenim taloženjem ugljeničnog materijala. Dehidrogenacioni katalizatori iziskuju samo upotrebu vazduha na približno istoj temperaturi na kojoj se upotrebljavaju pri vršenju dehidrogenacionih reakcija, dok je u slučaju katalizatora zrnastog tipa za polimerizaciju uopšte korisnije da se prvo upotrebni pregrevana vodena para na temperaturi od 315° do 370°C , da bi se predestilisale sve upijene ili nalepljene tečnosti pre oksidacije zaostalog materijala. To naročito važi za čvrste katalizatore zrnastog tipa od fosforne kiseline. Najradije se takođe u slučaju čvrstog katalizatora

od fosforne kiseline prvo bitno oksidisanje vrši sa gasnim mešavinama koje su siromašne u kisloniku, kao što su dimovodni gasovi, da bi se tako sprecilo preterano lokalno zagrevanje, koje bi izazvalo preterano dehidratisanje pa ponekad i isparavanje jednog dela aktivnog kiselinskog sadržaja. Temperatura od 510°C ., ne sme se preći pri oksidaciono-regenerativnom stupnju, a parenje vodenom parom na temperaturi od oko 245°C ., posle paljenja skoro je uvek potrebno. U slučaju katalizatora tipa sa halidima metala, postoje izvesni očeviđni postupci, koji se moraju primeniti radi regeneracije utrošenog materijala. U slučaju cink-hlorida, koji se može upotrebljavati bilo kao čvrsti katalizator, bilo u rastvoru, talozi se mogu ispirati vodom, posle čega se rastvor koncentriše, i ovaj se opšti postupak može primeniti na skoro sve halide metala, koji se mogu upotrebljavati u vodenom rastvoru. Postupak gorenja ugljeničnog taloga može se primenjivati u slučaju čvrstih kompozicija, načinjenih impregnacijom poroznog nosača sa anhidričnim halidima metala, kao na primer, aluminijum hloridom. Ipak, u tim slučajevima može nešto od hlorida i da ispari za vreme gorenja, i time da iziskuje odvojeni postupak za ponovno hvatanje i prečišćavanje pre nego što bi se ponova upotrebio u sastavu sa nosačem. Postupak prema ovom pronalasku i opseg ovog pronalaska obuhvata makaju od poznatih hemijskih reakcija katalizatora pri njihovom ponovnom hvatanju i iskorišćavanju.

Proizvodi iz komore za polimerizaciju 18 sadrže sada (1) vodonik i lake ugljovedonike ubrajajući tu i metan, etan i etilen; (2) propansko-butansku frakciju, koja se sastoji od propana i butana koji nisu bili dehidrogenisani u prvom stupnju, a takođe i propilen i butilene koji se nisu polimerisali u drugom stupnju; (3) tečnu polimersku frakciju, koja se sastoji poglavito od mono-olefina i koja će najvećim delom ključati na 205°C ., ili niže ako je polimerizacija bila vršena pod pravilno izabranim radnim uslovima; pri tome su jedinjenja u ovoj frakciji poglavito dimeri propilena, butileni i nešto amilena. Prema ovom pronalasku, ove tri frakcije odvojeno se sakupljaju, te se prva upotrebljava za hidrogenisanje olefinskih polimera, druga se vraća u zajednički ulazni cevovod za dalju preradu a treća se hidrogeniše pod podesnim uslovima temperature i pritiska a u prisustvu odabranih katalizatora da se proizvede željeno avionsko gorivo.

Paroviti proizvodi iz donjeg prostora 21 u komori 18 propuštaju se kroz cevo-

vod 24 i slavinu 25 pa zatim kroz hladnjak 26, koji se održava na najpovoljnijoj temperaturi da se obavi relativno oštro odvajanje stalnih gasova, koji sačinjavaju proizvod br. 1, od proizvoda No. 2 i No. 3, koji u rashladenom stanju prolaze kroz cev 27 i slavinu 28 i odlaze u separator 29. Cev 86 sa slavinom 87 služi za ispuštanje gasova bogatih u sadržaju vodonika a inače su nezgušljivi, i predaje ih bočnoj cevi 88 i slavini 89, koji vode gasove ka gasnom kompresoru 90 koji povećava pritisak u gasu i isteruje gasove kroz cev 91 i slavinu 92 do na ulaz u uređaj za hidrogenaciju, koji će sada biti opisan. Ako gasovi proizvedeni u ovoj tački sadrže zapažljive količine sumpora u obliku sumporvodonika ili drugih nisko ključajućih sumpornih jedinjenja, oni se mogu podvrgavati makojem poželjnom ili potrebnom postupku za prečišćavanje, kao što je ispiranje rastvorima alkalija ili propuštanjem kroz slojeve čvrstog materijala koji se inače obično upotrebljava u gasnoj industriji, mada postrojenje za obavljanje ovog prečišćavanja nije pokazano na priloženom crtežu. Isto tako ti se gasovi mogu podvrići frakcioniranju pri niskoj temperaturi radi izdvajanja ugljovodonika kao što su metan, etan i etilen, ako se želi da se poveća procenat vodonika u upotrebljenom gasu u krajnjem hidrogenacionom stupnju.

Tečnosti, koje ostaju u separatoru 29 sada će sadržavati polimere i rastvorene propansko-butanske frakcije, te je cilj nadrnog stupnja da manje više oštro razdvoji ta dva proizvoda. U tome cilju tečnosti se podvrgavaju stabilizaciji, i to tako da se odvode pumpom 32 kroz cev 30 i slavinu 31, pa zatim kroz cev 33 i slavinu 34 do zagrevajućeg elementa 35, koji je postavljen u peći 36, pa zatim kroz cev 37 i slavinu 38 do stabilizacionog tornja 39. Stručnjacima u ovom poslu biće odmah jasno da se na ovom mestu može vršiti konzervisanje topote upotrebotem podesnih menjača topote, ali radi jasnoće i pošto je rad ovih topotnih menjača (ekonomajzera) vrlo dobro poznat i ne sačinjava neku naročitu odliku ovog pronašlaska, to takve naprave nisu prikazane na nacrtima.

Stabilizacioni toranj 39 može raditi sa temperaturom na vrhu od približno 52°C., i temperaturom da dnu od približno 163°C., (koja se održava zavojnicama za kuvanje, koje nisu na nacrtu prikazane) i pod pritiskom od oko 10 atmosfera. Materijal ulazi kroz cev 37 i može imati temperaturu od približno 121° do 135°C. Ove temperature i pritisci karakteristični su za stabiliziranje polimerizacionih proizvoda, dobijenih u separatoru 29, ali se mogu menja-

ti u vrlo širokim granicama zavisno od količine ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, koje taj materijal može imati u rastvoru.

Pri normalnom radu, bitno cela propansko-butanska frakcija biće izvučena sa vrha stabilizatora 39 i odlaziće kroz cev 40 i slavinu 41 do kondenzatora 42, u kojme se pare kondenzuju i iz kojeg odlaze dalje kroz cev 43 i slavinu 44 do prijemnika 45. Da bi se omogućilo ispuštanje malih količina stalnih gasova, koji bi se ipak pojavili, predviđena je ispusna cev 46 i slavina 47. Tečni gornji proizvod skuplja se u prijemniku 45 i prolazi kroz cev 48 i slavinu 49 do pumpe 50 te se jedan deo vraća natrag kao refluks u tornju, dok najveći deo proizvoda vraća se natrag u prvi stupanj postupka za dalju preradu. Prema tome, pumpa 50 istaruje tečnosti kroz cev 51 i slavinu 52, koja se grana u refluks cev 53 i slavinu 54, i povratni vod 55 i slavinu 56 koji vode u cevovod 4. Tečni polimeri sa dna stabilizatora 39 sada su oslobođeni od skoro celog sadržaja ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, i sastoje se pogalvito od dimera i trimera olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma i njihovih mešovitih polimera. Ovaj tečni materijal normalno ima visoki oktanski broj, ali je bitno olefinske prirode i ne smatra se kao najbolji materijal za avionsko gorivo. Prema ovom pronašlasku, taj se materijal hidrogenira vodonikom, koji se dobija iz prvobitnog stupnja za dehidrogenaciju propansko-butanskih frakcija. Ostatci iz tornja 39 za stabilizaciju prolaze kroz cev 57 i slavinu 58 do pumpe 59 za visoki pritisak, koja izbacuje taj materijal kroz cev 60 i slavinu 61 odakle ide kroz cevasti zagrevni elemenat 60' postavljen tako da prima toplotu iz peći 60". Refluks materijal postrojenja za hidrogenaciju može se takođe dovoditi natrag do ovog zagrevnog elementa iz cevovoda 84. Tečni mono-olefini, koji sačinjavaju polimerski proizvod postupka, dosta se lako hidrogenišu upotrebljavajući katalizatore osrednje aktivnosti, kao što su, na primer, redukovani nikel i oksidi i sulfidi metala hroma, molibdena i tungstena (wolframa) i koji se nalaze u levoj koloni šeste grupe periodične tabele. Po pravilu, temperature od 260° do 455°C., zaviseći od katalizatora, jesu sve što je potrebno, te se hidrogenacija može izvoditi i na bitno atmosferskom ili nešto malo većim pritiscima u parovitoj frazi uz upotrebu osrednjeg viška vodonika. Rad pri parovitoj fazi naročito je koristan kada se upotrebljavaju katalizatori od redukovanih nikla. U slučaju katalizatora iz šeste grupe, mogu se upo-

trebljavati vrlo visoki pritisci, otprilike od 34 do 220 atmosfera, da bi se obavilo potpuno i brzo zasićenje olefinskih polimera. Detalji hidrogenacionog stupnja zavisiće od sastava polimera i vrste odabranog katalizatora.

Zagrejanji materijal prolazi kroz cevod 61' i slavinu 62' i ulazi u katalitično-hidrogenacionu komoru 62, koja sadrži čvrsti katalitični materijal smešten u prostoru 63, koji ispunjava skoro celu komoru sem u dornjem praznom prostoru 64 i donjem prostoru 65. Najradije upotrebljavani katalizatori jesu u zrnastom obliku i mogu se, ako se želi, mešati sa relativno inertnim nosećim materijalom da bi se osigurala bolja raspodela i bolji dodir. Mada je to jedna od odlika ovog pronalaska, da se na ovaj način svodi na minimum stvaranje teških katrana, ipak je predviđena cev 66 i slavina 67 za izdvajanje mogućih tečnih ili katranastih taloga, koji bi se mogli sakupiti u ovom hidrogeneratoru.

Prema ovom pronalasku, potreban vodonik za zasićenje olefina proizvodi se pri izvođenju dehidrogenacionog stupnja i nalazi se u stalnim gasovima ispuštenim iz separatora 29 kroz cev 86. Ovi gasovi odlaze do cevi 61' kao što je to opisano i ulaze u hidrogenerator sa delimično isparenim olefinskim polimerima. Radnja se može olakšati prethodnim zagrevanjem tih gasova sa sadržajem vodonika, mada sredstva za to nisu prikazana na crtežu. Mada je količina vodonika, koja se ispušta iz prijemnika 29, obično dovoljna za izvođenje potrebne hidrogenacije olefina, ona se može dopuniti vodonikom iz spoljnih izvora, ako to bude bilo potrebno.

Hidrogenisani materijal ispušta se kroz cev 68 i slavinu 69 u bitno parovitoj fazi usled prisustva stalnih gasova, i prolaze kroz cev 68 do frakcionirajućeg uređaja 70 koji je na crtežu prikazan kao jednostavni toranj, mada se taj uređaj može dopuniti i apsorpcionim uređajima za hvatanje poneti benzinskih para te da se dobije maksimalno mogući dobitak željenih hidrogeniranih proizvoda. Na crtežu, cev 71 sa slavinom 72 pokazuje put para hidrogeniranih olefina i stalnih gasova, koji prolaze kroz kondenzator 73 pa zatim kroz cev 74 i slavinu 75 do prijemnika ili separatora 76 koji je snabdeven sa ispuštom 77 za gas, koji se zatvara slavinom 78, i cevi 79 sa slavinom 80 za ispuštanje dovršenog proizvoda.

Materijal srednjeg opsega tački ključanja koji se skuplja na dnu frakcionatora 70 može se ispuštati kroz cev 81 i slavinu 82 do pumpe 83 a odatle kroz cev 84 i sla-

vinu 85 do spoja sa cevi 60 radi vraćanja i ponovne hidrogenacije.

Eksperimentima je pokazano da parafini, koji se dobijaju pri hidrogeniciji olefinskih polimera najvećim delom jesu izokaraktera te prema tome imaju visoki oktanski broj zajedno sa zasićenim karakterom, tako da ne talože gume niti smolasti materijal u napojnim vodovima i na ventilima avionskih motora. Razlog za izokarakter ovih jedinjenja vezan je donekle za reakcije koje se obavljuju u stupnjevima za polimerisanje i higrogenaciju i mada mehanizam tih reakcija nije sasvim tačno poznat, eksperimentalni su rezultati dovoljni da ukažu na tu činjenicu.

Isparljivost dovršenog proizvoda može se regulisati relativnim količinama dehidrogenacije i polimerizacije, koje se obavljaju u prvom i drugom stupnju ovog postupka a takode i regulišući sastav propansko-butanskih frakcija, koje se tretiraju, te je na taj način moguće da se proizvede zasićeno avionsko gorivo, koje ne taloži gume i raznolikih ali uopšte vrlo visokih antidentalatorskih vrednosti i karakteristika.

Sledeći primer daje se radi prikaza opštег karaktera rezultata koji se mogu dobiti primenom ovog postupka, mada se on ne daje radi ograničenja opsega ovog pronalaska tačno na prikazane podatke.

Propansko-butanska frakcija, proizvedena pri stabilizaciji prirodne gazolinske (benzinske) frakcije i koja je sadržavala bitno ekvimolekularne delove propana i butana, bila je upotrebljena kao izvorni materijal za proizvodnju avionskog motornog goriva. U dehidrogenirajućem stupnju, ova je mešavina propušтana na bitno atmosferskom pritisku i temperaturi od oko 500°C, preko katalizatora, koji se sastojao od aluminijum oksida pripremljenog dodavanjem koncentrisanog rastvora hromnog nitrata aluminijum oksidu u zrnavlju, posle čega je zrnavlje kalcinirano da se ostvari talog od hrom-trioksida, koji je posle bio redukovani vodonikom da bi se stvorio seskvi-oksidi, pri čemu je količina hromne soli odgovarala oko 4% po težini seskvi-oksida hroma u dovršenoj katalitičkoj kompoziciji. Mešavina parafina, olefina i vodonika proizvedena je na taj način, i ona je vrlo blizu odgovarala napred pomenutim odnosima za ravnotežu, i sadržavala je oko 30% propilena i butilena.

Ova je mešavina zatim propušтana nadole kroz čvrsti katalizator od fosforne kiseline, koji je izrađen od izvorne mešavine od 62% pirofosforne kiseline i 38% kiselgura po težini (tretirani prema opštem -

postupku, koji je napred bio opisan), na temperaturi od 232°C., i pritisku koji je popet do 10 atmosfera prilikom rashladnja i komprimiranja.

Posle ove radnje zapaženo je da od 1000 litara prvočitnog gasa koji su tretirani, proizvedeno je 0,78 litara tečnih olefinskih polimera, koji su ključali od približno 38° do 204°C., i imali su oktanski broj od 85 do 90 po motornom načinu probanja.

Izdvajajući zaostale ugljovodonične gasove iz vodonika u stalnim gasovima iz polimerišućeg stupnja ovog postupka, vodonik je osposobljen za upotrebu u trećem stupnju, to jest, za hidrogenaciju olefinskih polimera. Hidrogenacija je bila izvedena na temperaturi od 427° do 454°C., i pritisku od 200 atmosfera, uz upotrebu katalizatora, koji se sastojao poglavito od oksida molibdена. Kao rezultat ove radnje, olefinski polimeri bili su uhvaćeni i sakupljeni u ukupan dobitak od oko 90% u obliku parafinskih ugljovodonika poglavito izo-karaktera, koji su tada imali oktanski broj od 92 uporedeno prema normiranom izo-oktanu u probnim motorima koji su radili pod uslovima sličnim onima, koji preovladuju kod avionskih motora.

Primenjujući ponovno vraćanje nepretnorenog materijala radi ponovne obrade, maksimalni ukupni dobitak avionskog goriva iznosio je od 75 do 80% po težini propansko-butanske mešavine koja je prvočitno bila puštena radi tretiranja po ovom postupku.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za tretiranje ugljovodoničnih frakcija, koje se poglavito sastoje od propana i butana radi proizvodnje tečnih proizvoda, koji su podesni za upotrebu kao avionsko gorivo, naznačen time, što se pomenute ugljovodonične frakcije prvo podvrgavaju dejstvu jednog dehidrogenacionog katalizatora na izvesnoj dehidrogenišućoj temperaturi radi njihove dehidrogenacije, pa zatim dejstvu jednog polimerišućeg katalizatora na temperaturi za polimerisanje radi njihove polimerizacije, što se tako stvoreni proizvodi razdvajaju u nezgušljivi gas velikog vodoničnog sadržaja, u jednu ugljovodoničnu frakciju, koja sadrži poglavito propana i butana i koja je podesna za ponovnu obradu u istom sistemu, i jedan tečni polimerski proizvod koji se poglavito sastoji od olefinskih ugljovodonika, i što se zatim taj polimerski tečni proizvod podvrgava dejstvu pomenutog nezgušljivog gasa relativno visokog sadržaja vodonika pod hidrogena-

cionim uslovima temperature i pritiska, da bi se proizvela zasićenja tečnost, koja je podesna za upotrebu kao avionsko gorivo.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se frakcije, koje se sastoje poglavito od propana i butana, podvrgavaju prvo dejstvu jednog dehidrogenišućeg katalizatora koji se sastoji od veće proporcije po težini relativno inertnog nosača, koji nosi manju proporciju po težini relativno aktivnog katalizatora, pa se zatim proizvodi dehidrogenacije podvrgavaju dodiru sa polimerizacionim katalizatorima.

3. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se proizvodi dehidrogenacije podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim polimerizacionim katalizatorima.

4. Postupak prema zahtevima 1 do 3, naznačen time, što se proizvodi dehidrogenacije podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim polimerizacionim katalizatorima, čiji je aktivni sastojak fosforna kiselina ili fosforne kiseline.

5. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se proizvodi dehidrogenacije podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorom za polimerizaciju, koji se sastoji od prethodno kalciranih mešavina fosforne kiseline i apsorbirajućih čvrstih tela, najradije, kizelgura.

6. Postupak prema zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se frakcije, koje se poglavito sastoje od propana i butana, podvrgavaju prvo dejstvu nekog dehidrogenirajućeg katalizatora, koji se sastoji u većoj proporciji po težini od relativno inertnog nosača, odabranog iz grupe, koja obuhvata magnezijum oksid, aluminijum oksid, boksit, bentonitne gline, montmorillonitne gline, kizelgur, zdrobljene šamotcigle, zdrobljeni belutak (silicijum oksid) i glaukonit, koji nosi malu proporciju po težini relativno aktivnog katalizatora, odabranog iz grupe koja obuhvata jedinjenja elemenata iz levih kolona grupa IV, V i VI periodne tabele elemenata, i što se proizvodi dehidrogenacije zatim podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim polimerišućim katalizatorima kao što je izneto u makojem od zahteva 3 do 5.

7. Postupak prema zahtevu 6, naznačen time, što se frakcije koje se sastoje poglavito od propana i butana podvrgavaju prvo dejstvu jednog dehidrogenišućeg katalizatora, koji se sastoji od veće proporcije po težini odabranog i relativno inertnog nosača i manje proporcije po težini relativno aktivnog katalizatora odabranog iz grupe koja obuhvata okside titanata, cirkona, cera i torijuma.

8. Postupak prema zahtevu 6, naznačen

čen time, što se frakcije koje se sastoje poglavito od propana i butana prvo podvrgavaju dejstvu dehidrogenirajućeg katalizatora, koji sadrži veću proporciju po težini nekog izabranog relativno inertnog nosača i manju proporciju po težini relativno aktivnog katalizatora odabranog iz grupe, koja obuhvata okside vanadijuma, kolumbijuma i tantala.

9. Postupak prema zahtevu 6, naznačen time, što se frakcije koje se sastoje poglavito od propana i butana prvo podvrgavaju dejstvu dehidrogenirajućeg katalizatora, koji se sastoji od veće proporcije po težini jednog izabranog i relativnog inertnog nosača i manje proporcije po težini relativno aktivnog katalizatora odabranog iz grupe, koja obuhvata okside hroma, molibdена i tungstena (wolframa).

10. Postupak prema zahtevima 6 i 9, naznačen time, što se frakcije, koje se sastoje poglavito od propana i butana, prvo podvrgavaju dejstvu jednog dehidrogenirajućeg katalizatora, koji se sastoji od približno 95% po težini aluminijum oksida i 5% po težini seskvi-oksida hroma, pa se zatim proizvodi dehidrogenacije podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorom, koji se sastoji od prethodno kalcinirane mešavine veće proporcije po težini fosforne piro-kiseline i manje proporcije po težini kizelgura, pa se posle toga tečni polimerski proizvod podvrgava u bitno parovitoj fazi dejstvu nezgušljivog gasa sa velikim sadržajem vodonika u prisustvu jednog hidrogenirajućeg katalizatora a pod hidrogenirajućim uslovima temperature i pritiska.

11. Postupak prema makojem od zahteva 6 do 10, naznačen time, što se frakcije, koje se poglavito sastoje od propana i butana, katalitički dehidrogeniraju na temperaturama između $400^{\circ}\text{C}.$, i $750^{\circ}\text{C}.$, a najradije u visini od 480° do $540^{\circ}\text{C}.$, pod bitno atmosferskim ili niskim nadatmosferskim pritiscima, pa se proizvodi dehidrogenacije zatim podvrgavaju polimerizaciji sa čvrstim zrnastim katalizatorima od fosforne kiseline na temperaturama između

oko 120° do $288^{\circ}\text{C}.$, a najradije u visini od 204° do $232^{\circ}\text{C}.$, posle čega se tečni polimerski proizvod podvrgava dejstvu nezgušljivog gasa sa velikim sadržajem vodonika na temperaturama između oko 260° i $455^{\circ}\text{C}.$, pod nadatmosferskim pritiskom od približno 220 atmosferi a u prisustvu suviška vodonika i nekog hidrogenirajućeg katalizatora.

12. Postupak prema makojem od pretходnih zahteva, naznačen time, što se proizvodi dobijeni u polimerizacionom stupnju izdvajaju delimičnom kondenzacijom u stalne gasove relativno visokog sadržaja vodonika, s jedne strane, i u tečnu mešavinu, koja sadrži ugljovodonike sa 3 i 4 ugljenikova atoma i tečne polimere, s druge strane, pri čemu se ta tečna mešavina podvrgava ponovnom zagrevanju i stabilizacionom frakcioniraju, kada se ugljovodonici sa 3 i 4 ugljenikova atoma isteruju iz te mešavine i time odvajaju od tečnog polimerskog proizvoda, pa se zatim ugljovodonici sa 3 i 4 ugljenikova atoma ponovo vraćaju u postupak radi ponovnog tretiranja, u dehidrogenirajućem stupnju ovog postupka, a stabilizovani tečni polimerski se proizvod ponovno zagreva do temperature, podesne za njegovo hidrogenaciono tretiranje i podvrgava se dejstvu nezgušljivog gasa velikog sadržaja vodonika u prisustvu zrnastih hidrogenirajućih katalizatora pod hidrogenirajućim uslovima temperature i pritiska, kada se proizvodi hidrogenacionog tretiranja izdvajaju farkcioniranjem u pare opsega ključanja motornih goriva i u refluks kondenzat višeg opsega ključanja nego motorna goriva, pri čemu se pomenuti refluks kondenzat ponovo vraća u postupak za dalje hidrogenaciono tretiranje, a pare opsega ključanja motornog goriva, dobijene pri pomenutom frakcioniraju hidrogeniranih proizvoda, podvrgavaju se rashladivanju da bi se kondenzovao proizvod opsega ključanja motornih goriva i da se on izdvoji iz zaostalih gasova ovog postupka.



