

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 APRILA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 13960

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

Postupak za konverziju ugljovodoničnih ulja.

Prijava od 3 novembra 1936.

Važi od 1 novembra 1937.

Ovaj se postupak odnosi naročito na konverziju teških ugljovodnika, kao što su teži i manje vredni destilati i zaostali delovi nafte, u destilate sa niskom tačkom ključanja, podesnim za upotrebu kao motorno gorivo.

Bliže određeno, ovaj se pronalazak odnosi na postupak koji upotrebljava pirolitični postupak razlaganja u radnoj vezi sa katalitičnom polimerizacijom i to na takav način, da fu opšta dobijena količina i kvalitet gazolina (benzina) bolji nego što se redovno mogu dobiti dosada poznatim postupcima za krakiranje.

Iz mnogobrojnih eksperimenata i ispitnih radova priroda reakcije krakiranja, koja obuhvata i konverziju teških molekila u lakše, prilično je dobro poznata. Primarne reakcije razlaganja obuhvataju gubitak vodonika, raskidanje lančanih jedinjenja u ekvimolekularne delove olefina i parafina i oslobodenje bočnih lanaca od cikličnih ugljovodnika. U sekundarnim reakcijama, koje nastaju ako se dopusti dovoljno vremena pri temperaturi krakiranja, pojavljuju se polimerizacija i ponovno spajanje razloženih jedinjenja, sa rezultatom da se stvaraju ciklična jedinjenja od olefina i druge reakcije, koje do sada nisu dovoljno poznate niti proučene.

Cilj je najvećem delu komercijalnih postupaka krakiranja da se proizvede maksimalna količina motornog goriva sa tačkom ključanja u opsegu normalnog benzina, sa dovoljno antidetonatorskih svojstava da se zadovolje današnji uslovi rada. U takvim slučajevima mora se činiti izvesan kompromis između dobijene količine i kvaliteta gazolina, odnosno, benzina u po-

gledu antidetonatorskih osobina, pošto maksimalna antidetonatorska vrednost ne odgovara maksimalno moguće dobijenoj količini, već obično odgovara velikom gubitku gasa i stvaranju teških tečnih ostataka i koksa. Prema tome, ovaj se pronalazak baš odnosi na poboljšanje ovog postupka za uravnoteženje količine i kvaliteta.

Gore ukratko ocrtanj postupak odnosi se na vršenje kontrole i upravljanja postupka za krakiranje u tome smislu da se lakše olefinski delovi krakiranih proizvoda pod kontrolom polimerišu u tečnosti koje ključaju u opsegu određenom za benzin, čime se povećava opšta dobijena količina iz celog postupka, ali se pri tome i proizvodi benzinskog opsega, koji se dobijaju pri krakiranju, tretiraju radi poboljšanja njihovog kvaliteta.

Očevidno je da se napred naznačena kombinacija postupaka i stupnjeva može izvoditi u međusobno povezanim aparatima za krakiranje i katalizu, koji su različitih tipova i koji imaju različite odnose jedan prema drugom u pogledu konstrukcije i kapaciteta. Da bi se brižljivo i tačno opisala priroda ovog postupka, činićemo upotrebu od priloženog crteža, na kome su prikazani glavni detalji jedne kombinacije instalacija za krakiranje i polimerizaciju, mada se ovaj pronalazak niukoliko ne ograničava na prikazano izvođenje niti preinačenja moguća u toj konstrukciji. Sastavni članovi instalacije prikazani su u bočnom izgledu na uobičajeni figurativni način, a crtež nije izraden niukakvoj određenoj srazmeri.

Teška ulja, koja se imaju krakirati,



možu se dovoditi u instalaciju kroz cevovod 1, koji sadrži regulišuću slavinu 2, pa se zatim potiskuje, pumpom 3 kroz cevovod 4 i regulišuću slavinu 5, kroz cevasti grejački element 6, koji je postavljen tako da prima toplotu iz peći 7. Režim u pogledu temperature i pritiska, koji treba da prevladuje za vreme krakirajućeg stupnja, zavisi u glavnom od fizičkih i hemijskih osobina izvornog ulja i od koristi, koja se dobija upotrebom sekundarnog katalitično-polimerišućeg stupanja, tako da se za opštu upotrebu mogu postaviti samo vrlo široke granice. Dosadanje instalacije za suvo krakiranje obično su predviđene da rade na temperaturama od približno 450°C do 540°C i pod pritiskom od 6 do 35 atmosfera ili višem. Prema tome, makoja kombinacija temperatura i pritiska u tim granicama može se upotrebiti na izlazu grejačkog elementa 6.

Zagrejani i delimično krakirani proizvodi zatim se propuštaju kroz cevovod 8 koji sadrži regulišuću slavinu 9, i mogu se propuštati kroz jednu nezagrevanu komoru 10 za isparavanje ili reakciju, koja je dovoljnog kapaciteta da se omogući bitno dovršenje konverzije reakcije na makojoj tački. Pritisak u reakcionoj komori može biti bitno isti kao onaj na izlazu iz zagrevajućeg elementa ili se može sniziti, ako se to želi.

Krakirani proizvodi propuštaju se kroz cevovod 11, sa regulišućom slavinom 12, i ulaze u isparivač 13, koji najradije radi sa sniženim pritiskom, obično oko 3 do 7 atmosfera. Uloga ovog elementa je da se izvrši grubo izdvajanje zaostalih teških katrana, koji imaju vrlo malu ili nikakvu vrednost kao izvorni materijal za dalje krakiranje. Ovi se katrani brzo izvlače kroz cevovod 14 koji sadrži slavinu 15, da bi se izbeglo njihovo koksiranje.

Iz isparivača 13 prolaze pare kroz cevovod 16, koji sadrži regulišuću slavinu 17 i ulaze u frakcionator 18, koji se najradije podešava tako, da daje pare, koje odgovaraju približno benzinskom opsegu i teškim odlivima, čiji je karakter pogodan za ponovnu konverziju u zagrevajućem elementu. Da bi se opseg ključanja pare regulisao, jedan se deo može odvojiti za ponovno tretiranje u nekoj pomoćnoj instalaciji, da bi se izbeglo ponovno vraćanje u ovu instalaciju, već tretiranog materijala.

Prema tome, jedan deo frakcioniranih para benzinskog opsega može se propuštati kroz cevovod 19 i regulišuću slavinu 20, i mogu se kondenzovati za vreme prolaza kroz kondenzator 21, iz kojeg dalje teku kroz cevovod 22, snabdeveni slavinom 23,

do rezervoara 24. Tečnost, koja se sakuplja u ovom rezervoaru, ponova se propušta kroz frakcionator pomoću cevovoda 25, slavine 26, pumpe 27, cevovoda 28 i slavine 29, do vrha frakcionatora. Izdvajanje gasova koji se sakupljaju u rezervoaru 24, biće opisano docnije.

Glavna masa gasova i para, koji se imaju podvrći sekundarnom katalitično-polimerišućem stupnju, prolazi kroz cevovod 35, koji sadrži regulišuću slavinu 36, i cevovod 37 sa slavinom 38, i ulazi u katalizator 39, koji sadrži neko nepokretno katalitično telo 40, koje leži na izbušenom veštačkom dnu 41, i razdvaja katalizator na gornju i donju gasnu komoru 42 i 43.

Katalizatorski materijal, koji se može upotrebiti za popunjavanje katalizatora 39 naročite je prirode i mora se naročito opisati. Reaktivni sastojak tako čvrstog materijala jeste fosforna kiselina, koja može sadržavati orto-, piro- ili meta-fosforne kiseline, bilo pojedinačno, bilo u kombinacijama, ali naročito neku od fosfornih kiselina, koja se približava piro-kiselini u kombinaciji.

Noseći ili podržavajući materijal, koji se može upotrebiti u vezi sa ovim kiselinama, može se, u glavnom, podeliti u tri opšte grupe:

1. Silikatski ili aluminijumski materijali aktivnog karaktera koji razvijaju raznoliko pospešavajuće dejstvo kao sastojci katalitične mase. Ova grupa obuhvata i takav materijal, kao aktivirani aluminijum trioksid, mineral boksit, fullerovu zemlju, bentonit i druge odabrane gline, kizelgur ili infuzornu zemlju, tonsil ili neke od veštački napravljenih oblika silicijum oksida (Sil-o-Cel, na primer) ili aluminijum silikata. Uticaj raznih materijala tog karaktera na aktivnost celokupne katalitične mešavine, zavisice od njihovog individualnog karaktera i njihovog fizičkog stanja, naročito u pogledu poroznosti, i svaki od tih sastojaka delovaće na svoj sopstveni način, kada se naizmenično upotrebljavaju, koji nije sasvim ekvivalentan drugom materijalu, koji bi se mogao upotrebiti.

2. Materijal bitno silicijumskog karaktera, koji u glavnom nema nikakvog katalitičnog niti pospešavajućeg dejstva, ali dejstvuje samo kao nosač ili očvršćavajuće sredstvo za katalizatorsku strukturu. Ova grupa obuhvata materijal kao što je refraktorna glina, odlomci silicijum oksida u raznoj finoći, morska pena itd., koji se mogu naizmenično ili alternativno upotrebljavati, već prema tome, koji je od njih pri ruci u najvećoj količini. Ovaj materijal ne pokazuje nikakvu bitnu reakciju sa fos-



fornom kiselinom, pa prema tome ne daje nikakve fosfate.

3. Organiski materijal koji može da da neke vrste ugljeničnih ostataka pri zagrevanju. Ova grupa obuhvata materijal kao što je celuloza, štirak, šećeri, lepkovi, želatin, brašno, melasa, agar-agar, itd., itd. Ovaj materijal očevidno deluje samo kao vezujući materijal radi povećanja jačine i otpornosti protivu dezintegracije kontaktne mase, koja se upotrebljava.

U katalitičnoj mešavini najprostijeg karaktera, kako je obuhvaćena u opsegu ovog pronalaska, neka od fosfornih kiselina, obično orto-fosforna kiselina ( $H_3PO_4$ ) izmeša se u pogodnim proporcijama sa nekim inertnim nosačem, kao na primer, kizelgur, pa se masa zagreje do optimalne temperature, obično između  $180^\circ$  do  $220^\circ$  C., da se iz nje istera sva vlaga i da se dobije čvrsta masa, koja se može meljati i prosejati, radi dobijanja željene finoće, i sa kojom se ispuni katalizatorska cev ili kula.

Kada se upotrebljava ugljenični materijal u prvobitnim mešavinama, mogu se upotrebiti nešto malo više temperature da bi se obavljalo njegovo razlaganje. Dobri se rezultati dobijaju na temperaturi od  $300^\circ$ C., a u nekim slučajevima izgleda da temperature suviše iznad te naznačene tačke, mogu imati škodljivi uticaj. Tačna maksimalna temperatura, koja se ima primenjivati pri tom prvobitnom sagorevanju, mora se smatrati kao stvar probe.

Oksidi, koji se mogu upotrebiti u katalitičnoj mešavini, obuhvataju okside zemno-alkalnih metala, kalcijuma, barijuma, stroncijuma i magnezijuma a takode i oksid cinka. Za vreme stupnja sagorevanja ili kalcinisanja, znatan procenat ovih oksida može se pretvoriti u fosfate usled dejstva fosforne kiseline, te na taj način delimično neutralisati fosforna kiselina, usled čega i kontaktna masa postaje manje korozivna, bez vidnog smanjenja njene tretirajuće efikasnosti.

Hloridi bazisnih elemenata, navedenih u prethodnom stavu, mogu se sa preimućstvom upotrebiti u prvobitnim mešavinama od kojih se prave katalitične mase, uz regulisano zagrevanje. Hloridi se donekle raspadaju pod dejstvom jače kiseline, i, verovatno, razvijanje hlorovodične kiseline dejstvuje u pravcu povećanja poroziteta mase. Opseg dejstva je promenljiv i jedino dejstvuje u vezi sa drugim materijalom radi dobijanja čvrstog katalizatora željene fizičke strukture.

Katalitična masa prema gore izloženom sastavu higroskopna je u prilično velikom opsegu i najbolje se melje, seje i

čuva za upotrebu van dodira sa vlažnim vazduhom.

Usled mogućnosti da se menja sastav i sastojci koji ulaze u katalitičnu masu, postoje mnogobrojne alternative, od kojih svaka ima svojstveno katalitično i polimerišuće dejstvo, koje nije sasvim ekvivalentno ostalim masama različitog, odnosno, drugojačijeg sastava.

Pri prolazu mešavine gasova i para kroz čvrsti katalizator, gore opisanog opšteg karaktera, olefini se polimerišu, pri čemu se mogu zapaziti jaka dejstva kod gasnih olefina sa 3, 4 i 5 ugljenikovih atoma, obuhvatajući tu propilen, alfa i beta butan, izobutilen i razne izomerne amilene. Ova se jedinjenja, pod pogodno odabranim uslovima u pogledu efikasnosti katalizatora, temperature, pritiska i brzine tretiranja, mogu učiniti da polimerišu i to poglavito u dimer-e i trimer-e a ne u teže polimere, tako da se oni konvertuju u ugljovodonike koji ključaju u opsegu benzina i koji imaju izuzetno visoku antidetonatorsku vrednost, koja je jednaka onoj izo-okтана, koji se upotrebljava u motorom gorivu u probnim vrstama i služi kao standard, odnosno, norma. Povećanje u dobijanju gazolina, odnosno, benzina, usled ovog polimerišućeg dejstva često je vrlo znatno, kao što će to biti prikazano u donjim primerima.

Gasovi, koji se sakupljaju u rezervoaru 24, mogu se dodavati mešavini koja je podvrgnuta dejstvu katalizatora u tornju 39, i to kroz cevovod 67, slavinu 68, gasnu pumpu 69, cavovod 70 i slavinu 71. Ako bi količina dobijenog gasa u ovoj tački bila tolika, da bi mogla imati uticaja na temperaturu gasno-parne mešavine, koja prolazi kroz katalizator, onda se taj gas može prethodno zagrevati, mada sredstva za ovo grejanje, nisu prikazana na crtežu.

Dejstvo na primarne olefine iz benzinskog opsega, koji se nalaze u parama, koje ulaze u katalizator, obično nije tako izraženo, kao dejstvo na olefine sa niskom tačkom ključanja, pa i ako se pokaže kakvo bilo dejstvo, obično se svršava na tome, da se otklone jedinjenja, koja stvaraju gumaste mase, tako da je benzin, koji se kondenzuje iz tretiranih para, mnogo stabilniji. Prema tome, teški polimeri, proizvedeni za vreme tretiranja, mogu se izvući sa donjeg dela katalizatorske kule 39 i to kroz cevovod 57, i slavinu 58 i odvođe se u skupljač 59, koji takode prima i teške odlive iz frakcionatora 46 putem cevovoda 60, i slavine 61.

Mešavina gasova i benzinskih para prolazi kroz katalizator, i kroz cevovod 44, i slavinu 45 odlazi u završni frakcionator



46, gde se razdvajaju jedinjenja, koja ključaju više od željene najviše temperature završnog proizvoda, a pare i postojani gasovi izlaze zajedno kroz cevovod 47 i slavinu 48, i svi sastojci, koji se mogu kondenzovati, zgusnu se u kondenzatoru 49 i odlaze kroz cevovod 50 i slavinu 51 u rezervoar 52, koji je snabdeven sa cevovodom za odvod gasova 53, koji sadrži slavinu 54. Tečnost se može izvlačiti kroz cevovod 55 i slavinu 56.

Gasovi, koji se odvajaju u ovoj tački, biće bitno oslobođeni od olefina sa 3, 4 i 5 ugljenikova atoma, koji inače lako polimerišu, ma da oni mogu ponekad sadržavati znatne količine etilena u mešavini sa gasovitim parafinskim ugljovodonicima, pošto etilen ne trpi nikakvo znatno dejstvo od ovde najradije upotrebljenog katalizatora.

Da bi se sačuvalo materijal, koji se ponova može upotrebiti, teški polimeri, koji se skupljaju u skupljaču 59, predaju se pumpi 64 kroz cevovod 62 i slavinu 63, i vraćaju se natrag u cevovod 16 za paru, i to kroz cevovod 65 i slavinu 66. Na taj način, ovi teški polimeri ponova dolaze u zagrevajuću zonu u mešavini sa odlivima iz frakcionatora 18.

U sledećim podacima skupljeni su glavni rezultati dobijeni postupkom prema ovom pronalasku i daju ilustrativni primer njegove komercijalne vrednosti.

Mešavina specifične težine 0,8984 koja se sastojala od jednakih zapremina Mid-Continent ostataka i teških destilata, bila je podvrgnuta krakiranju na temperaturi od 499°C., a pod pritiskom od 17 atmosfera u celoj reakcionoj komori posle zagrevajućeg elementa. Pri običnom radu, ne upotrebljavajući polimerišući stupanj prema ovom pronalasku, krajnji dobitak u netretiranom benzinu tačke ključanja 204°C., iznosio je 55% a pri tome se neprestano proizvodilo za svaki litar prvobitne mešavine, 89 litara gasne mešavine, koja je sadržavala 35% olefina sa 3, i 4 ugljenikova atoma u molekulu.

Radeći po postupku prema ovom pronalasku, upotrebljavajući čvrsti katalizator izraden kalciniranjem i prosejavanjem jedne mešavine od 20 delova po težini kizelgura i 80 delova po težini 89%-tne ortofosforne kiseline, dobitak i kvalitet benzina sa krajnjom tačkom ključanja od 204°C., znatno su povećani, kao što će se videti iz sledeće tablice. Temperatura upotrebljena u polimerizatoru iznosila je 191°C., a pritisak 5,1 atmosfera.

## REZULTATI KRAKIRANJA SA I BEZ POLIMERIZACIJE:

	Bez Polimerizacije	Sa Polimerizacijom
Dobitak benzina, % po zapremini:	55,0	60,0
Specifična težina,	0,7547	0,7527
Krajnja tačka ključanja u °C.:	204	204
Mg. gume, na bakarnom tanjiru,	200	25
Oktanski broj	70	75

Koristi, koje se ostvaruju upotrebom polimerišućeg stupanja u vezi sa postupkom krakiranja jasno se vide iz prethodnih podataka, a te se koristi još dalje naglašuju s obzirom na činjenicu da je katalizatorska masa zadržala svoje dejstvo sve dok nije kroz nju prošlo 1,820 kilograma benzinske pare. Posle toga, masa je regenerisana prostom vazdušnom oksidacijom, za koje je vreme tok pare upućeno kroz sličan polimerizator spojen paralelno.

Novost i komercijalna korist ovde opisanog postupka očevidni su pri upoređenju sa uobičajenim piroleptičnim postupcima za pravljenje benzina iz teških ulja, i oni su jasno izloženi u prethodnom opisu i primeru, ali se ovaj pronalazak niukoliko ne ograničava samo na specifično opisani materijal niti na podatke i rezultate, koji su ovde prikazani.

### Patentni zahtevi:

1. Pri krakiranju ugljovodoničnih ulja, kojom se prilikom proizvodi frakcionirana mešavina benzinskih para i olefinskih gasova, postupak za povećanje dobitka benzina iz krakirajućeg postupka, naznačen time, što se pomenuta mešavina podvrgava dejstvu čvrste kalcinirane mešavine nekog čvrstog adsorbenta, najradije silicijumskog materijala i fosforne kiseline, pri temperaturi i pritisku, koji omogućavaju polimerisanje olefinskih gasova, koji se u toj mešavini nalaze, u visoko antidektonatorske ugljovodonike, koji ključaju u benzinskom opsegu, i da se iz benzina uklone sastojci koji stvaraju gumaste mase, pri čemu se polimerisani visoko antidektonatorski ugljovodonici odvođe i priključavaju u benzinskom opsegu u mešavini sa rafiniranim benzinom, dobijenim putem krakiranja.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se frakcionirana parna mešavina gazolina, odnosno, benzina, i olefin-



skih gasova dobijenih postupkom krakiranja, podvrgava dejstvu čvrste kalcinirane mešavine aluminijumskog materijala aktivnog karaktera i forsforne kiseline.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se frakcionirana parna mešavina benzina i olefinskih gasova, proizvedena za vreme krakirajućeg postupka, podvrgava dejstvu čvrste kalcinirane mešavine nekog silicijumskog materijala, neke fosforne kiseline i izvesne količine metalnih oksida, naročito oksida zemnoalkalnih metala ili cinka, koja nije dovoljna da potpuno neutrališe pomenutu kiselinu.

4. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se frakcionirana mešavina benzinskih para i olefinskih gasova, proizvedena postupkom krakiranja, podvrgava dejstvu jedne čvrste kalcinirane mešavine nekog silicijumskog materijala, neke fosforne kiseline i izvesne količine metalnih hlorida, naročito hlorida zemno-alkalnih metala ili cinka, ali koja nije dovoljna da potpuno neutrališe pomenutu fosfornu kiselinu.

5. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se frakcionirana mešavina benzinskih para i olefinskih gasova, proizvedena postupkom krakiranja, podvrgava dejstvu jedne čvrste kalcinirane mešavine, čiji je najveći deo sastavljen od neke kiseline koja je približna piro-fosfornoj kiselini u kompoziciji.

6. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se parna mešavina, pošto je bila podvrgnuta dejstvu čvrstog kalciniranog katalizatora, ponova frakcionira radi izdvajanja poboljšanog i izmešanog benzina.

7. Postupak prema makojem od pred-

njih zahteva, naznačen time, što se sastojci, koji ključaju više od benzinskog opsega, izdvajaju za vreme katalizatorskog tretiranja i/ili za vreme izdvajanja poboljšanog benzina, pa se zatim ponova vraćaju na krakirajući stupanj radi dalje konverzije.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se frakcionirana mešavina benzinskih para i olefinskih gasova, propušta na dole kroz bitno vertikalno postavljani katalizatorski toranj, koji sadrži čvrstu kalciniranu katalizatorsku mešavinu, pa se sa dna tog toranja odvodi do jednog frakcionatora, radi završnog frakcioniranja u cilju da se izdvoji poboljšana benzinska mešavina kao najviši proizvod postupka, pri čemu se svi sastojci sa višom tačkom ključanja kondenzuju u tome završnom frakcionatoru, i odvede natrag u frakcionator sistema za krakiranje, u kome je frakcionirana parna mešavina benzina i olefinskih gasova bila izdvojena od težih sastojaka proizvedenih pri postupku krakiranja.

9. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se jedan deo frakcionirane mešavine benzinskih para i olefinskih gasova izdvaja iz frakcionatora, koji proizvodi tu mešavinu, i neposredno se odvodi u sud za tretiranje, koji sadrži čvrstu kalciniranu katalizatorsku mešavinu, dok se drugi deo te frakcionirane parne mešavine podvrgava kondenzaciji i izdvajanju gasa, pri čemu se dobijeni gas pomoću ovog izdvajanja prethodno zagreje pa zatim dodaje mešavini para i gasova, koja se dovodi u pomenuti sud za tretiranje.









