

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14384

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

Postupak za alkilaciju parafinskih ugljovodonika.

Prijava od 28 maja 1937.

Važi od 1 aprila 1938

Ovaj se postupak odnosi naročito na alkilaciju parafinskih ugljovodonika, koji su gasoviti na običnoj temperaturi i pritisku.

U bližem smislu, pronalazak se bavi postupkom za alkilaciju parafinskih ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma sa olefinima, koji su takode normalno gasoviti, u cilju da se dobiju zasićeni tečni ugljovodonici veće molekularne težine, koji se mogu upotrebiti kao sastojci motornog goriva za automobilske i aeroplanske motore. Alkilacioni proizvodi, koji redovito imaju visoku antidetonatorsku vrednost zajedno sa svojim zasićenim karakterom, očevidno su izo-strukture.

Postoji velika proizvodnja postojećih gasova u vezi sa proizvodnjom i rafiniranjem petroleuma. Velike količine parafinskih gasova javljaju se kao prirodni gas, a takode i kao gas iz cevi petrolejskih bunara, a još dalje količine proizvode se nuzgredno pri krakiranju težih delova petroleuma, radi dobijanja gazolina. Petroleumski gasovi se po pravilu upotrebljavaju samo kao gorivo, i sa tačke gledišta rafinerske industrije, koja se poglavito bavi sa izradom gazolina (benzina) i mazivih ulja, ti se gasovi poglavito smatraju kao izgubljeni materijal, tako da je vršeno opsežno eksperimentisanje, da se nađe način za njihovo pretvaranje u tečne proizvode, ali na ekonomski povoljnoj bazi.

Iskorišćenje tog gasovitog materijala bilo je pokušavano primenom prostog termalnog tretiranja bez upotrebe katalizatora, i takvi postupci obično iziskuju primenu viših temperatura i pritisaka, ne-

go postupci koji se bave krakiranjem ulja ili postupci kod kojih se katalizatori upotrebljavaju, koji se postupci izvode pod mnogo blažijim radnim uslovima. U izvesnom smislu, ovaj je postupak poboljšanje u poslednje pomenutom tipu postupka, i to u tome, što se reagirajući materijal pribavlja iz gasnih mešavina proizvedenih pri normalnoj i krakirajućoj destilaciji petroleuma.

U jednom specifičnom izvođenju, ovaj se pronalazak sastoji u alkilaciji normalno gasovitih parafinskih ugljovodonika sa normalno gasovitim olefinskim ugljovodonicima radi dobijanja od njih tečnih parafinskih ugljovodonika i to na temperaturama između približnih granica od  $-50^{\circ}$  do  $+10^{\circ}\text{C.}$ , a najradije ispod  $0^{\circ}\text{C.}$ , pomoću katalizatora, koji se poglavito sastoje od fluorida bora, nikla i fluorvodonika i/ili vode.

Jedna od bitnih odlika ovog pronalaska jeste iskorišćenje dovoljno niskih temperatura, tako da se obično vrlo živo dejstvo katalizatora, koji se najradije upotrebljavaju za pospešivanje kondenzujućih reakcija između ugljovodonika, znatno ublažava te se zbog toga alkilacione reakcije parafina mnogo lakše i radije obavljaju, nego prosta polimerizacija prisutnih olefina. Drugim rečima, na izabranim niskim temperaturama, brzina ili stepen polimerizacionih reakcija smanjuje se dok se stepen alkilacionih reakcija ne smanjuje u istoj srazmeri, tako da se alkilacija parafina radije obavlja nego prosta polimerizacija prisutnih olefina. Izraz alkilacija ovde se primenjuje da označi reakcije u kojima se neki olefinski ugljovodo-

nik dodaje nekom ugljenikovom atomu u lancu parafinskog ugljevodonika putem mehanizma, koji verovatno iziskuje dodavanje jednog vodonikovog atoma iz parafina olefinu, da se stvori neki parafinski radikal, posle čega se obavi dodavanje toga parafinskog radikala valenciji, koja je ostala slobodna u parafinu otpuštanjem vodonika. Tako se, na primer, etil-radikal može stvoriti dodavanjem parafinovog vodonika etilenu, i tako proizvedeni etil-radikal dodaje se u tački, sa koje je vodonik bio otpušten. Pošto je teško objasniti mehanizam takvih reakcija, koje mogu takode obuhvatati i primarno stvaranje raznih kompleksnih međuproizvoda sa katalizatorom, to se gornje objašnjenje ne daje kao potpuno. Uopšte, alkilacija parafina dešava se najlakše na trećem (trojnom) ugljeničnom atomu, kao što je to slučaj u izobutanu koji se mnogo lakše alkilira nego odgovarajući normalni butan.

Prema ovom pronalasku, najradije u potrebljavani katalizatori za izvođenje alkilacije parafina sa olefinima, jesu složeneog karaktera i sastoje se poglavito od fluorida bora i jako usitnjenog aktivnog nikla, zajedno sa vrlo malim, ali ipak određenim i bitnim količinama fluorvodonika i vode. Vrlo je verovatno da fluorvodonik služi kao materijal, koji dodaje potrebnu efikasnost kombinaciji fluorida bora i nikla, pošto će se reakcije obavljati u odsustvu vlage ako makar mala količina fluorvodonika bude prisutna. Međutim, katalizatorsko dejstvo će se pokazati i u prisustvu vlage bez dodavanja fluorvodonika, u

kome slučaju vrlo je verovatno da se obavlja hidroliza fluorida, koja oslobada nešto slobodnog fluorvodonika. Isto je tako moguće i verovatno da neko izvesno jedinjenje, koje nastaje interakcijom katalizatorskih sastojaka, deluje kao stvarni katalizator, mada je očevidno da se to jedinjenje teško može izolovati, naročito stoga, što je poznato da postoje više hidrobortfluorne kiseline sa odgovarajućim solima nikla, od kojih svaka može vrlo mnogo doprinostiti zapaženom katalitičnom dejstvu, kada se upotrebi ovde naznačena katalitična kompozicija. Fluorid bora, čija je formula  $\text{BF}_3$  bezbojan je gas sa specifičnom težinom 2,3 u odnosu na vazduh i prilično je rastvoran u hladnoj vodi. Način njegove primene u ovom postupku biće opisan donije. Može se pripremiti zagrevanjem mešavine trioksida bora  $\text{B}_2\text{O}_3$  i kalcijum fluorida sa sumpornom kiselinom, ili mešavine kalijum boro-fluorida i seskvioksida bora sa sumpornom kiselinom.

Postupak prema ovom pronalasku naročito se može primeniti za alkilaciju propana i butana sa njihovim odgovarajućim olefinskim dvojnici, propilenom i butilenima, a takode i sa etilenom. Te alkilacione reakcije od naročite su važnosti po industriju ulja u vezi sa postupcima za krakiranje, pošto postojani gasovi iz tih postupaka obično sadrže velike količine ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, olefinskog i zasićenog karaktera. Postoje danas u primeni industrijski postupci koji bilo termički bilo katalitički polimerišu olefine sa 3 i 4 ugljenikova atoma radi stvaranja tečnih proizvoda, koji su podesni za upotrebu kao ugljovodonično motorno gorivo, ali u oba tipa postupaka parafinski ugljovodonici u odabranim frakcijama tih mešavina ostaju bitno nepromenjeni, tako da potencijalna mogućnost stvaranja benzina iz tih gasova ostaje nedovoljno iskorišćena. Pomoću ovde opisanog postupka olefini se primoravaju da se u znatnom iznosu spajaju sa odgovarajućim parafinima i da proizvode tečnosti, koje će uključati u opsegu gazolina (benzina) i koje će imati zasićeni karakter a pri tome još i vrlo visoku antidetonatorsku vrednost, tako da je znatno povećava ukupan proizvod lakih ugljovodoničnih tečnosti od gasnih mešavina nastalih pri krakiranju, kao što su refluksi iz stabilizatora.

Detalji obavljanja i izvođenja ovog postupka mogu se donekle znatno menjati već prema stanju reagirajućih sastojaka pod odabranim uslovima rada. Kada se vrši alkilaciona reakcija između izobutilena i izobutana, na primer, oni se mogu izmešati i mala količina fluorida bora i fluorvodonika može se dodati, pa se onda sva ta mešavina izloži dodiru sa jako ustinjenim niklom, podržavanim, ako se to želi, na nekom nosećem materijalu i u tome trenutku obavljaju se alkilacione reakcije radi stvaranja mešavine koja se poglavito sastoji od izomernih oktana. Posle dovršenja reakcija, dobijena tečnost može se izdvojiti i pare izložiti kondenzaciji ili apsorpciji u ulju, da bi se time dobili ili kondenzovali ugljovodonični proizvodi reakcije, a zaostali fluorid bora i fluorvodonik mogu se izdvojiti i ponova upotrebiti u postupku. U ovoj vrsti rada vrlo je podesno da se proporcionirane mešavine ugljovodonika propuštaju kroz sloj katalizatorskog zrnevlja, koje sadrži potrebne količine aktivnog nikla, pri čemu se na dnu reakcionog suda izdvajaju i odnose teži reakcioni proizvodi, dok se pare odvede radi rashlađivanja i kondenzacije putem jednog pobočnog cevovoda negde u sredini suda. Očevidno je, da se ovaj tip rad-

nje može obavljati bitno neprekidno, mada će sa vremenom nikel biti donekle zagaden te će biti potrebno da se regeneriše.

Mehanizam reakcija ovde naznačenog karaktera, verovatno da je sličan svima ostalim alkilacionim reakcijama, i moguće je da zavisi od primarnog stvaranja bofovog fluorida komplikovane strukture, koji deluje kao katalizator, i koji može stvarati prelazne međuproizvode sa ugljovodonicima, koji zatim otpuštaju aktivne radikale i obavljaju potrebno premeštanje vodonika i valencija za proizvodnju alkiliranih parafinskih ugljovodonika. U takvom jednom postupku vrlo je teško sledovati stvarnim stupnjevima na analitički način, i to zbog teškoća koje dolaze pri izdvajanju proba i njihove analize, i gore opisani mehanizam ne može se smatrati da daje potpuno objašnjenje stvarnog stanja. U slučaju alkilacije propana ili butana sa propilenom ili sa butilenima, najbolji proizvodi, bar u pogledu podesnosti kao motorno gorivo, obično se proizvode kondenzacijom ekvimolekularnih količina. Alkilacija jednog molekula parafina jednim molekulom olefina obično se najefikasnije obavlja održavajući ipak izvesan suvišak parafina nad olefinom, najradije u približnom molekularnom odnosu od 3 : 1. Pri većim količinama olefina, postoji sve veća težnja ka polimerizaciji u mesto ka alkilacionim reakcijama. Karakteristike alkiliranih proizvoda u odnosu na antide-tonatorsku vrednost ukazuju na to, da se najveći deo stvorenih proizvoda poglavito sastoji od jedinjenja izomerne ili razgranato-lančane strukture. Prema tome, dodavanje alkil-grupa obavlja se poglavito na središnjim ugljenikovim atomima.

Mada ovaj postupak pokazuje naročita preimućstva u vezi sa iskorišćenjem gasova proizvedenih u postrojenjima za krakiranje ulja, on ipak ima mnogo širi značaj i uopšte obuhvata interakciju između makojih normalno gasovitih olefina i parafina, ili mešavina njihovih, na temperaturama između navedenih granica, na kojima se alkilacione reakcije pospešavaju najradije primenjuvanim katalizatorima na mnogo izrazitiji način, nego prosta polimerizacija olefina.

Sledeći primeri dati su radi prikaza vrste rezultata, koji se normalno mogu dobiti primenom ovog postupka, mada se mora imati na umu, da oni nisu dati radi makalkvog ograničenja uopšte vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

#### **Prvi primer:**

Izobutan bio je alkiliran sa približno ekvimolekularnom mešavinom 1- i 2-normalnih butena stavljajući malu količinu

vrlo sitnog nikla u niklom obloženi autoklav, dodajući anhidričan fluorovodonik i fluorid bora pod pritiskom, pa zatim postepeno dodajući mešavinu izobutana i butena u tečnom stanju. 5 delova po težini nikla, 25 delova po težini fluorovodonika, 35 delova po težini fluorida bora, i 100 delova po težini izobutana bili su prvo stavljeni u autoklav. Temperatura od 0°C., bila je održavana za vreme od 4 do 5 časova, i mešavina od 300 delova po težini izobutana i 300 delova po težini butena bila je neprekidno dodavana i za to vreme je sadržaj autoklava bio neprekidno mešan pomoću mehaničkih naprava.

Na kraju tretiranja, bitno celokupan sadržaj butena reagirao je sa izobutanom radi stvaranja normalno tečnog proizvoda, bistrog kao voda, od kojeg je 98% ključalo ispod 205°C., a 80% se sastojalo od mešavine izo-oktana. 70% proizvoda ključalo je između granica od 110° do 112°C., i imalo je refraktiv indeks od 1.4000, što pokazuje da se verovatno poglavito sastojao od 2, 2, 3 — trimetilpentana.

#### **Drugi primer:**

U ovom eksperimentu, izobutan je alkiliran sa izobutenom, upotrebljavajući bitno iste proporcije reagirajućih sastojaka i katalizatora kao i u primeru I. U ovom slučaju, međutim, 85% normalno tečnih ugljovodoničnih proizvoda ključalo je u granicama ključanja oktana, a destilacija i druge analize pokazale su da je glavni proizvod bio mešavina od 2, 2, 4-trimetilpentana i 2, 4, 4-trimetilpentana.

Prednji opis i primeri pokazali su opšti karakter ovog postupka i rezultate, koji se normalno mogu očekivati od njegove primene, ali se pri tome mora imati na umu da se ni opis niti brojni podatci ne mogu uzeti niti tumačiti tako da se neopravdano ograniči vrlo široki opseg ovog pronalaska.

#### **Patentni zahtevi:**

1. Postupak za alkilaciju normalno gasovitih parafinskih ugljovodonika sa normalno gasovitim olefinskim ugljovodonicima, naznačen time, što se sastoji u tretiranju pomenutih parafinskih ugljovodonika sa pomenutim olefinskim ugljovodonicima na temperaturama između približnih granica od -50° do + 10°C., u prisustvu nekog katalizatora, koji se poglavito sastoji od fluorida bora.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se parafinski ugljovodonic tretiraju sa olefinskim ugljovodonicima na temperaturama između približnih granica od -50° do + 10° C., u prisustvu katalizatora.

lizatora, koji se sastoji poglavito od fluorida bora i fluorvodonika.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se parafinski ugljovodoni tretiraju sa olefinskim ugljovodonicima na temperaturama između približnih granica od  $-50^{\circ}\text{C}$ ., do  $+10^{\circ}\text{C}$ ., u prisustvu jednog katalizatora, koji se sastoji poglavito od fluorida bora, fluorvodonika i vode.

4. Postupak prema zahtevima 1 do 3, naznačen time, što se parafinski ugljovodoni tretiraju sa olefinskim ugljovodonicima na temperaturama između približnih granica od  $-50^{\circ}$  do  $+10^{\circ}\text{C}$ ., u prisustvu jednog katalizatora, koji se sastoji poglavito od fluorida bora, fluorvodonika, vode i nikla.

5. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se izobutan alkilira sa etilenom.

6. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se izobutan alkilira sa propilenom.

7. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se izobutan alkilira sa normalnim butilenima.

8. Postupak prema zahtevima 1 do 4, naznačen time, što se izobutan alkilira sa izobutilenom.

9. Postupak prema zahtevima 1 do 8, naznačen time, što se tečni proizvodi alkilacionih reakcija fracioniraju da bi se izdvojile frakcije, koje ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina).

10. Postupak prema makrojem od zahteva 1 do 9, naznačen time, što se normalno gasoviti parafini tretiraju sa manjom od ekvimolekularne količine normalno gasovitih olefina, najradije u približnom molekularnom odnosu od 3 prema 1.