

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JUNA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13350

Ammonia Casale S. A., Lugano Massagno, Švajcarska.

Postupak za izvođenje polimerizacionih produkata acetilena.

Prijava od 22 avgusta 1936.

Važi od 1 decembra 1936.

Naznačeno pravo prvenstva od 9 novembra 1935. (Italija).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za termičko polimerizovanje acetilena, čime se jednovremeno dobijaju aromatični ugljovodonici i monovinilacetilen.

Za izvođenje aromatičnih ugljovodonika termičkim polimerizovanjem acetilena su već predlagani mnogi industrijski postupci, no ipak ni jednim od ovih nije bilo moguće, da se aromatični ugljovodonici dobijaju zajedno sa monovinilacetilenom. Ovaj je ugljovodonik pak izvođen zajedno sa drugim acetileno-ugljovodonicima (t. j. ugljovodonicima sa trostrukim vezivanjem) polimerizovanjem acetilena pri temperaturama ispod 100° u prisustvu tečnih katalizatora.

Suprotno poznatim postupcima omogućuje sad ovaj postupak, da se termičkim polimerizovanjem acetilena pri temperaturama od 300 do 800° C u prisustvu čvrstih katalizatora dobiju aromatični ugljovodonici zajedno sa monovinilacetilenom. Prvenstveno se radi pri atmosferskom ili malo većem pritisku.

Za izvođenje ovog postupka potrebna aparatura se poglavito sastoji iz reakcionog aparata, u kojem se vrši termičko polimerizovanje acetilena, i iz aparata za rastavljanje reakcionih produkata od gasne mešavine, koja izlazi iz reakcionog aparata. Ne polimerizuje se celokupan acetilen, koji prelazi preko katalizatora, i tako gasna mešavina, koja izlazi iz reakcionog aparata sadrži nepolimerizovani acetilen, koji po izdvajanju obrazovanih produkata ponovo može biti upućen u isti reakcioni aparat, kroz koji je već prošao, ili pak biti

upućen u kakav drugi aparat. Ovde se može dakle raditi tačno kao kod amonijake i metanol-sinteze sa zatvorenim ili otvorenim kružnim tokom aparata. Kod rada sa zatvorenim kružnim tokom može kakva cirkulaciona crpka ili kakav ventilator izvoditi kruženje gasa.

Polimerizaciona reakcija acetilena je veoma egzotermična, tako, da za grejanje reakcionih aparata može biti izbegnut svaki utrošak spoljne toplote, ako se za reakciju upućeni gas zagreva povratno dobijenom toplotom; za ovo potrebni menjači toplote mogu biti postavljeni izvan, u, delom izvan i delom u reakcionom aparatu. Kroz pomenute menjače toplote može biti upućen ili sav za reakciju upućeni gas ili proizvoljna regulisana količina ovoga i takode sav gas, koji izlazi iz prostora za katalizu ili samo jedan deo ovoga.

Kod izvođenja ovog postupka može se upotrebiti kako acetilen sam tako i pomešan sa drugim gasovima, kao azotom, ugljenom kiselinom, metanom, vodonikom. Prisustvom stranih gasova se naravno malo smanjuje sposobnost za učinak reakcionog aparata, ali je ovo ipak u praksi od malog značaja, dokle god sadržina acetilena u gasu upućenom u reakcione aparate iznosi bar 60%; ako se sadržina acetilena nalazi ispod 60%, tada može smanjenje sposobnosti za učinak da se izbegne povećanjem pritiska, kod kojim se vrši polimerizovanje.

Kao katalizatori mogu poslužiti metali kao zlato, molibden, srebro i njihove legure, kao i legure gvožđa, aluminijuma, si-

liciama i hroma. I ugljen, koji je dobiven pri povećanoj temperaturi vrši katalitičko dejstvo; oksidi titana, uranijuma i cirkona su upotrebljivi i kao katalizatori. Katalizatori se nalaze većinom na poroznim nosačima, kao na poroznom porcelanu, ugljenu, silikagelu, morskoj peni, azbestu.

Kod konstruisanja aparature mora se starati o tome, da svi delovi aparata, koji dolaze u dodir sa acetilenom, naročito sa toplim acetilenom budu izvedeni iz takvog materijala ili da takvim materijalom budu obloženi, da na acetilen ne vrše nikakvo katalitičko dejstvo, usled čega bi naime mogle nastupiti neželjene reakcije.

Za ovaj cilj se pokazuju kao naročito podesni: čelici sa malom sadržinom ugljenika (0,1 do 0,2%) i povećanom sadržinom nikla (18 do 26%) i povećanom sadržinom hroma (20 do 30%), na primer čelice kao NCT, naročito NCT₃-čelik;

Čelici sa veoma malom sadržinom ugljenika (0,01 do 0,05%) koji sadrže do 3,5% aluminijuma i 1% silicijuma, 4 do 24% hroma i eventualne male količine (manje no 1%) molibdena i/ili vanadijuma; n. pr. sikromal-čelici, a naročito sikromal 6 i 12.

Pomenuti čelici služe poglavito za delove aparature, čija temperatura prelazi 450°. Za temperature ispod 450° mogu biti upotrebljeni i aluminijum ili njegove legure, n. pr. antikorodal ili hromaluminijum.

Umesto pomenutih čelika i legura mogu biti upotrebljeni i kiseli ili neutralni u vatri otporni materijali ili emalji.

Kao što je već gore rečeno, iz reakcionog aparata izlazi gasna mešavina, koja se sastoji iz polimerizacionih produkata i nepolimerizovanog acetilena. Da bi se iz ove mešavine uklonili polimerizacioni produkti, mogu se ohladiti na nisku tempera-

tu (-60 do -80°), tako, da svi produkti kondenzuju, ili pak na sobnu temperaturu, tako, da kondenzuje deo manje isparljivih produkata, i zaostali produkti se daju apsorbovati pomoću podesnih tečnih ili čvrstih sredstava za apsorbovanje. Od za ovo upotrebljivih čvrstih sredstava za apsorbovanje da pomenemo: infuzornu zemlju Fullerovu zemlju, aktivni ugljen, ugljen iz kostiju; od tečnih sredstava za apsorbovanje: tetralin, dekalin, mešavine viših alkohola, mineralna ulja.

Kako kod rastavljanja produkata samo pomoću hlađenja tako je i pri upotrebi hlađenja i apsorpcionih sredstava dobro da se hlađenje preduzme pomoću reda hladnika, kroz koje gasna mešavina prolazi jedno za drugim i koji su tako postavljeni, da se postiže frakcionisano kondenzovanje produkata. Ovo veoma olakšava za rastavljanje pojedinih produkata potrebno rektifikovanje. Umesto reda običnih hladnika može se uostalom postaviti i red rektifikacionih stubova, čime se tada odmah postiže kondenzovanje i rektifikovanje produkata.

Primer 1. — Acetilen se upućuje kroz NCT₃-čeličnu cev, koja je punjena rolnicama, koje su izvedene iz sita. Žice ovih sita su izvedene iz legure gvožđa, aluminijuma, silicijuma i hroma, koja sadrži 2,5% aluminijuma, 0,8% silicijuma i 20% hroma. Unutrašnja temperatura cevi se održava na 680°C. Iz cevi izlazeća mešavina se najpre hladi na sobnu temperaturu, pri čemu se hvata usled toga kondenzujući se produkt, i zatim se upućuje preko aktivnog ugljena. 26% ukupnog produkta kondenzuje hlađenjem i zaostalih 74% na aktivnom ugljenu.

Frakcionisano destilisanje hlađenjem dobivenog produkta daje:

Početak destilacije pri 75°

od 75° do 85° destilacije	11,8%	(po težini)
" 85 " 200° "	32,0%	" "
" 200 " 260° "	21,8%	" "
" 260 " 360° "	23,0%	" "
Ostatak pri 360°	11,4%	" "

Frakcionisano destilisanje aktivnim ugljenom apsorbovanog produkta daje:

Početak destilacije pri -5°

od -5 do 75° destilise	10,6%	(po težini)
" 75 " 85° "	54,7%	" "
" 85 " 200° "	15,3%	" "
" 200 " 260° "	10,5%	" "
" 260 " 360° "	8,4%	" "
Ostatak pri 360°	0,5%	" "

Približno 70% frakcije — 5 do 75° koja je dobivena frakcionisanim destilisanjem produkta apsorbovanog aktivnim ugljenom, sastoji se iz monovinilacetilena.

Primer 2. — Pri 620° upućuje se aceten preko katalizatora, koji se dobija na taj način, što se morska pena natapa vodenim rastvorom srebrnog nitrata sa sadržinom 1% AgNO_3 , i zatim se srebrni ni-

trat redukuje pomoću mravlje kiseline u metalno srebro. Kondenzovanje dobivenog produkta se sprovodi kao u prethodnom primeru. U hladniku kondenzuju na ovaj način 20% ukupnog produkta, zaostalih 80% se absorbuju aktivnim ugljenom.

Frakcionisano destilisanje produkta kondenzovanog hlađenja daje:

Početak destilacije pri 72°

od 72 do 85° destilise	. .	13,6 ⁰ / ₀	(po težini)
" 85 " 200° "	. .	33,7 ⁰ / ₀	" "
" 200 " 260° "	. .	23,1 ⁰ / ₀	" "
" 260 " 360° "	. .	18,7 ⁰ / ₀	" "
Ostatak pri 360° "	. .	10,9 ⁰ / ₀	" "

Frakcionisano destilisanje aktivnim ugljenom apsorbovanog produkta daje:

Početak destilisanja pri — 5°

od — 5° do 75° destilise	. .	18,1 ⁰ / ₀	(po težini)
" 75 " 85° "	. .	52,2 ⁰ / ₀	" "
" 85 " 200° "	. .	12,7 ⁰ / ₀	" "
" 200 " 260° "	. .	9,4 ⁰ / ₀	" "
" 260 " 360° "	. .	7,2 ⁰ / ₀	" "
Ostatak pri 360° "	. .	0,4 ⁰ / ₀	" "

Približno 72% frakcije — 5 do 75° sastoji se iz monovinilacetilena.

Ovaj postupak pruža korist, da se na veoma jednostavan način i izbegavanjem svih komplikacija, koje dovode sobom tečni katalizatori, dobiju aromatični ugljovodoni i monovinilacetilen zajedno. Iskorišćenja su veoma velika. Uopšte polimerizacioni produkti iznose 92% i često čak 95% upotrebljenog acetilena, i ovo se ima pripisati okolnosti da dok je raspadanje acetilena praktično potpuno izbegnuto, obrazovanje metana, etilena i njegovih homologa je ograničeno na najmanju moguću meru.

Patetni zahtevi:

1.) Postupak za izvođenje polimerizacionih produkata acetilena, naznačen time, što se aromatični ugljovodoni i monovinilacetilen održavaju zajedno, time, što se aceten ili gasna mešavina koja sadrži aceten pri 300 do 800° pušta da prelazi pre-

ko katalizatora, koji se sastoji iz zlata, molibdena, srebra ili njihovih legura ili iz legura gvožđa, aluminijuma, silicijuma i hroma ili iz cepanjem acetilena pri povećanoj temperaturi dobivenog ugljena ili iz oksida titanijuma, uranijuma i cirkonijuma.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se katalizator nalazi na nosačima.

3.) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se svi delovi aparata, koji dolaze u dodir sa acetenom izvođe iz takvih materijala ili se ovima oblažu, koji na aceten ne vrše nikakvo katalitičko dejstvo, koje bi moglo proizvesti neželjene reakcije.

4.) Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se za konstrukciju ili oblaganje svih sa acetenom u dodir dolazećih delova aparata upotrebljuju NCT ili sikromal-čelici ili kiseli ili neutralni u vatri otporni materijali ili emalji.

5.) Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se delovi aparata koji pri temperaturi ispod 450° dolaze u dodir sa acetenom, izvođe iz aluminijuma ili aluminijumovih legura ili se ovima oblažu.

