

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 MAJA 1939.

## PATENTNI SPIS BR. 14820

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

Postupak za proizvodnju vrednosnih tečnih ugljovodonika od normalno gasovitih olefinskih ugljovodonika

Prijava od 15 novembra 1937.

Važi od 1 oktobra 1938.

Ovaj se pronalazak odnosi na proizvodnju vrednosnih ugljovodonika od normalno gasovitih olefinskih ugljovodonika. U bližem smislu, pronalazak se bavi selektivnom i sukcesivnom polimerizacijom normalno gasovitih mono-olefina iz olefinskih ugljovodoničnih mešavina radi proizvodnje određenih jedinjenja, koja imaju veću vrednost kao antidetonatorske fluidne primese gazolinima, koji su mnogo niži u tome smislu.

Postupci za krakiranje ulja, koji se primenjuju kao sredstvo za dopunu proizvodnje gazolina, koji se može dobiti pravolinijskom destilacijom iz sirovina, a takode za proizvodnju materija sa većom antidetonatorskom vrednosti nego tako zvani obični ili „prirodni“ gazolini, to jest, gazolini, koji se proizvode pravolinijskom destilacijom sirovih ulja, istovremeno proizvode i velike količine postojanih gasova i teških ostataka, kako tečnih tako i čvrstih, koji se u izvesnom smislu imaju smatrati kao otpatci manje vrednosti, pošto za njih ima vrlo malo primene sem kao gorivo. Proizvedeni postojani gasovi, na primer, pri krakiranju već destilovanog sirovog materijala u cilju proizvodnje gazolina, mogu iznositi skoro 10% po težini prvobitno unete količine ulja, podvrgnutog intenzivnim krakirajućim uslovima. Kompozicija tih gasova često se menja već prema oštrini uslova krakiranja, prema prirodi izvornog materijala, opštem stanju pri tretiranju i još mnogih drugih faktora. U sledećoj tabeli izneta je lista ugljovodoničnih jedinjenja, koja su bila nađena u postojanim ga-

sovima iz postrojenja za krakiranje:

Vodonik,	H <sub>2</sub>
Metan,	CH <sub>4</sub>
Etan,	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Etilen,	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Propan,	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Propilen,	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Butan, (normal i izo-)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Buten, (normal i izo-)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>

U gornjoj tabeli nisu pomenuti i drugi sastojci, koji se nalaze u manjim količinama, kao što su sumpor-vodonik, nisko ključajući merkaptani i drugi mnogo jače nezasićeni ugljovodonici nego što su mono-olefini, kao na primer, butadieni, ali i to je dovoljno da se prikaže opšti karakter nekih od gasnih mešavina, koje se mogu tretirati ovim postupkom.

Opsežni ispitni radovi provedeni su da se nađe parktičan način za povećanje dobitaka gazolina krakiranjem, i to stvarajući tečne polimere od gasovitih olefina, koji se nalaze u ugljovodoničnim gasnim mešavinama nastalim pri krakiranju. Srećna je okolnost što svi dimeri i mnogi od trimera i mešoviti polimera normalno gasovitih mono-olefina ključaju u opsegu tački ključanja trgovinskih goriva za motore, i odlikuju se zadovoljavajućom stabilnošću a naročito svojom velikom antidetonatorskom vrednošću, koja uopšte prevazilazi tu vrednost makojeg od sastojaka gazolina, dobijenog krakiranjem. Radi evidencije, dajemo sledeću tabelu, koja pokazuje opseg ključanja dimera nisko ključajućih mono-olefina:

### Tačke ključanja olefinskih dimera

Heksilen,	68° C.
Oktilen,	124° C.
Decilen,	162° C.
Dodecilen,	214° C.

Težnja gasovitih mono-olefina prema polimerizaciji menja se znatno kada se primenjuju razni katalizatori, a takođe i prema prirodi samog i istog katalizatora. Ovaj pronalazak, upotrebljavajući natočiti tip katalizatora, koji je eminentno podesan za polimerizaciju olefina, jeste jedno poboljšanje postupaka ranije naglašanih i predloženih od strane prijavioaca za selektivnu polimerizaciju butilena ili butilena i propilena od normalno gasovih ugljovodoničnih mešavina, i to tretiranjem ove poslednje sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline u nekoliko sukcesivnih stupnjeva uz povećanje temperature, sa ili bez naknadnog hidriranja (hidrogenacije) dobijenih i normalno tečnih polimera, koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina (gazolina). Iako je ranije predloženi postupak, koji je radio sa normalno gasovit ugljovodoničnom mešavinom u bitno tečnoj fazi u prvom stupnju ili stupnjevima, a u parnoj fazi u docnijim stupnjevima tretiranja, omogućavao dobijanje vrlo korisnih rezultata, postupak prema ovom pronalasku vodi ka znatnom poboljšanju u efikasnosti i komercijalnoj vrednosti postupka.

Prema ovom pronalasku, vrednosni normalno tečni ugljovodonici proizvode se od ugljovodonične mešavine, koja sadrži izo-butilena i normalnih butilena, podvrgavajući je selektivnoj polimerizaciji pri dodiru sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline na temperaturi od 20 do 66° C., u prvom stupnju radi polimerizacije izobutilena, a docnije na temperaturi od oko 66° do 121° C., u drugom stupnju radi polimerizacije zaostalih butilena, pri čemu se za vreme i jedne i druge polimerizacije održava dovoljno visoki pritisak da se butileni održe bitno u tečnoj fazi.

U najbradijem načinu izvođenja ovog postupka, polimerizacija se izvodi u prvom stupnju pod pritiskom od najmanje 3,4 atmosfere a u drugom stupnju pod pritiskom od najmanje 10 atmosfere, a nađeno je da se selektivno polimerišuće tretiranje može izvoditi najefikasnije kada se održava pritisak od 3,4 do 10 atmosfere u prvom stupnju, i od 10 do 24 atmosfere u drugom stupnju.

Postupak prema ovom pronalasku može se primeniti i na tretiranje ugljovodoničnih gasnih mešavina proizvedenih

uzgredno pri krakiranju ulja, naročito onih, koje sadrže relativno velike procen-te ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, kao što su refluksi iz stabilizatora, a takode se može primeniti i na tretiranje usko odvajanih ugljovodoničnih frakcija, koje sadrže poglavito butana, izo-butilena i normalnih butilena, koje su frakcije poznate u trgovini kao „B-B” frakcije. Kada se tretira mešavina, koja sadrži propilena a takode i butilena, postupak se može primeniti na izdvajanje butilena u obliku polimera ili hidriranih polimera uz odvajanje propilena kao takvog, ili u obliku njegovih polimera.

Prema tome, opseg ovog pronalaska obuhvata takode i podvrgavanje ugljovodonične mešavine, koja sadrži propilena, izo-butilena i normalnih butilena, selektivnoj polimerizaciji kao što je gore naznačeno, i da se propilen, koji je ostao posle selektivne polimerizacije butilena u prvom i drugom stupnju, podvrgne dejstvu čvrstog katalizatora od fosforne kiseline u trećem polimerišućem stupnju, i to najbradije pod većom temperaturom nego 121° C., najbradije od 205° do 260° C., i pod bitno nadatmosferskim pritiskom najbradije pod pritiskom od oko 6,5 do 20 atmosfera.

U sledećoj tablici dati su bliži detalji strukturnih formula i tački ključanja normalnih i izo-olefina, koji se mogu nalaziti u raznim proporcijama u gasnim mešavinama tretiranim prema ovom postupku:

### Olefinski ugljovodonici

Jedinjenje: Formula Tačka ključanja °C.

Propilen,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  — 48° gasovit

Etil  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  — 5°

etilen ( $\alpha$  buten)

Plano-sim.)

Axial-sim.)

Dimetiletileni

( $\beta$  buteni)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$  ( +1°  
2,5°

Nesimetrični

dimetil-etilen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  — 6°

U slučajevima refluksa iz stabilizatora, proizvedenih pod osrednje tačnim fracioniranjem, biće prisutno i nešto para jedinjenja amilena, ali te pare uopšte sačinjavaju zanemarujući malu proporciju celokupne mešavine gasovitih ugljovodonika, te se njihovi razni izomeri ne moraju ni pominjati.

Upotrebljavajući najbradije primenji-

vani katalizator od čvrste fosforne kiseline, koji će u docnijem biti opisan, izobutilen, koji je jedan od težih sastojaka gasnih mešavina, koje sadrže olefina, vrlo se brzo i selektivno polimeriše na temperaturama od 20° C., do 66° C., tako da se, u približno ovom opsegu temperatura, on može lako izdvajati iz mešavine, bez ikakvog uticaja na propilen, dok se međutim utiče na normalne butene ali samo do neznatnog iznosa, već prema stvarno upotrebljenoj temperaturi, koja donekle varira prema sastavu gasne mešavine, koja se tretira, a naročito, prema relativnim proporcijama raznih olefina sadržanih u njoj. Stvaranje polimera izobutena do skoro potpunog isključenja polimera normalnih butena i propena, još se više olakšava održavanjem dovoljno visokog pritiska u naznačenom opsegu temperatura, tako da se ugljovodonici sa 4 ugljenikova atoma nalaze u tečnoj fazi; pritisci od 3,4 do 10 atmosfera dovoljni su da to omoguće na temperaturama između 20° C i 66° C. U slučaju „B-B” mešavina, bez ikakvog uticaja na propilen, dok se međutim utiče na normalne butene ali samo do neznatnog iznosa, već prema stvarno upotrebljenoj temperaturi, koja donekle varira prema sastavu gasne mešavine, koje sadrže bitno samo ugljovodonike sa 4 ugljenikova atoma, pritisak koji će biti potreban na makojjoj određenoj temperaturi, može se definitivno unapred utvrditi iz podataka poznatih pritiska isparavanja ugljovodonika, koji se u mešavini nalaze. Dajemo sledeću tabelu, da se prikažu približni pritisci, koji su potrebni da se ugljovodonici sa 4 ugljenikova atoma održavaju u tečnoj fazi pri urednije povišenim temperaturama, obuhvatajući i one, koje su naznačene kao najradije primenjivani opseg temperatura. Kada su relativno velike proporcije jedinjenja niže molekularne težine prisutne u mešavini, onda će i potrebni pritisci biti nešto više nego niže dole navedeni.

**Table temperature i pritiska za ugljovodonike sa 4 ugljenikova atoma.**

Temperatura C°.	Pritisak u apsolutnim atmosferama
38	3,4
66	8,2
93	14,3
121	24,0

Cifre u gornjoj tabeli samo su približne, pošto će stvarno potrebni pritisak

zavisiti od sastava ugljovodonične mešavine, koja se podvrgava tretiranju.

Prema ovom pronalasku, normalni buteni se polimerišu, posle prvobitnog izdvajanja izobutena, na temperaturama u približnim granicama od 66° do 121° C., pod dovoljno visokim pritiskom, da se osigura da u najmanju ruku najveći deo ugljovodonika ostane u tečnoj fazi. Između naznačenih granica temperature, bitno tečna faza normalnih butena može se održati pritiskom od oko 10 do 20 atmosfera. Ovaj postupak može predviđati i primenjivati u jedan međuvremeni stupanj frakcioniranja, radi izdvajanja primarnih polimera izobutena, te je primena toga stupnja obuhvaćena opsegom i bitnošću ovog pronalaska. Po pravilu, stvarno upotrebljena temperatura za izobutene i normalne butene, respektivno, pokazivaće određeni opseg ili granice od 28 do 56° C. Mada je prvobitni cilj ovog pronalaska da sukcesivno i mnogo selektivnije polimeriše olefinske ugljovodonike sa 4 i 3 ugljenikova atoma, nego što je to do sada bilo moguće, može se povremeno dešavati i neznatan procenat mešovite polimerizacije između izo i normalnih butena, mada je cilj ovog postupka da održava tu reakciju na minimumu.

Utvrđeno je da je moguće i izvodljivo da se, upotrebljavajući temperature između približnih granica od 20° C do 66° C., prvo obavi polimerizacija izobutilena prisutnog u mešavinama koje sadrže olefina, tako da se stvori polimer di-izobutilen, koji se hidrira u 2, 2, 4-trimetil pentan, i još, da se, na temperaturama iznad 66° C ali ispod 121° C., i to posle uklanjanja znatnog dela izobutilena pomoću polimerizacije, naredni stupanj u polimerišućim reakcijama na nešto povišenim temperaturama prikazuje, kondenzacijom zaostalih molekula izobutilena sa molekulima normalnih butena, pri čemu na taj način mešoviti polimeri daju 2, 2, 3-trimetil pentan posle hidriranja. Međutim, upotrebljavajući iz početka minimalnu temperaturu za polimerizaciju izobutena, s obzirom na moć propuštanja date instalacije, pa zatim povećavajući znatno temperaturu u drugom stupnju, u kome treba da se izvrši polimerizacija normalnih butena, može se izbeći srednji, odnosno, prelazni opseg temperatura, koji bi potpomogao mešovitu polimerizaciju, tako da se ona obavlja u minimalnom iznosu.

Pošto se svi olefini sa 4 ugljenikova atoma bitno polimerišu, pritisak se može smanjiti a temperatura povećati, tako da se propilen u gasovima, polimeriše u gasovitoj fazi pri dodiru sa svežim delovima

čvrstog katalizatora od fosforne kiseline. Ako su butileni skoro potpuno bili izdvojeni, propilen se može tada polimerisati da stvara nisko ključajuće dimere na temperaturama iznad 121° C., pri čemu se temperature do 260° C., mogu sasvim sigurno upotrebljavati, bez bojazni suviše polimerizacije uz stvaranje visoko-ključajućih polimera. Po pravilu, pri tretiranju najčešćih gasnih mešavina iz postrojenja za krakiranje ugljovodonika, optimalni opseg temperatura za polimerizaciju propena leži između 205° i 260° C., s obzirom na brzinu za polimerizacije i kvalitet polimernih proizvoda u odnosu na procenat sastojaka, koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina. Uobičajeni opseg primenjenih pritisaka u stupnju za polimerizaciju propilena leži između 6,5 do 20 atmosfera.

Kao što je to već bilo naznačeno, ovaj se postupak naročito daje primeniti na srednje ugljovodonične frakcije, opštim imenom nazivane i poznate kao refluks iz stabilizatora, a u tim mešavinama količina ugljovodonika sa pet ugljovodonikovih atoma veoma je mala, i ne pretstavlja nikakav interes da bi se izdvajali, bilo putem neposrednih apsorpcionih postupaka, ili indirektnim putem pomoću polimerizacije po postupku prema ovom pronalasku. Prema tome, izobutilen se može smatrati kao najreaktivniji i najlakše polimerišući član jedinjenja, koja se normalno nalaze u refleksima iz stabilizatora, te će se pri opisivanju ovog postupka, kao takav i rasmatrati. Međutim, pronalazak se niukom smislu ne ograničava samo na tretiranje krakiranih ugljovodoničnih gasova ili njihovih frakcija, već se može primenjivati radi polimerizacije ma koje gasne mešavine, koja sadrži olefina.

Katalizatori, koji se upotrebljavaju u ovom postupku naročitih su osobina, te je vredno detaljno ih opisati, pošto su jedinstveni i čudnovati u svome dejstvu. Oni se obično prave mešanjem fosforovih kiselina, najradije fosforne kiseline kao što je orto i/ili piro kiselina, sa nekim bitno nereaktivnim i uopšte silikatnim adsorbentom, sve dok se ne dobije testo, koje se testo zatim kalcinira da se dobije čvrst kolač, koji se zatim melje i proseje da se dobije katalitično zrnavlje. Nadeno je bilo kod jako adsorbentnog materijala, kao što je kizlgur, da se može načiniti izvorna kompozicija u kojoj je fosforna kiselina najglavniji sastojak po težini. Tako se, na primer, dobija gusto testo kada se izmeša 80 delova komercijalne orto-fosforne kiseline na običnoj temperaturi, sa 20 delova kizelgura. Obrnuto, relativno

suva mešavina dobija se kada se oko 30 delova te kiseline izmeša sa 70 delova po težini adsorbirajućeg materijala. Unoseći razne količine fosforne kiseline u mešavinu sa tim adsorbentnim materijalom, dobijaju se katalitične mase, koje imaju raznu polimerišuću efikasnost, a što može da dolazi od varijacija u stvarnoj dodirnoj površini kiseline, koja se izlaže za vreme tretiranja.

Regulišući proporcije adsorbenta i kiseline a takođe regulišući i temperaturu primenjenu za vreme sušenja, sčvrščavanja ili kalciniranja, mogu se dobiti zrnaste katalitične kompozicije, koje variraju i u pogledu procenta kiselinskog sadržaja i u jačini toga sastojka. Tako se, na primer, za polimerizaciju lako polimerišućih jedinjenja, kao što je to izobutilen mogu upotrebiti katalizatori, koji su načinjeni običnim mešanjem komercijalne orto fosforne kiseline približno 90% koncentracije sa silikatnim i jako usitnjenim adsorbirajućim materijalom, sušeći to na približno 122° C do 150° C., kojim se tretiranjem, ako se sprovodi za dužinu vremena, koje se u nekoliko menja prema količini kiseline prisutne u mešavini, dobijaju čvrsti katalizatori, koji sadrže 100% orto fosforne kiseline kao svoj najglavniji sastojak. Za pravljenje katalizatora, koji bi bili korsni pri selektivnoj polimerizaciji alfa- i beta butena, posle selektivnog izdvajanja izobutilena, najradije se postupa tako, da se primenjuju uslovi koji će na kraju dati jednu kiselinu negde između 100%-ne orto i 100%-ne piro kiseline kao sastojak u kompoziciji. Pri ovom pripravljanju katalizatora, temperature sčvrščavanja ili kalciniranja kreću se negde između približno 150° C i 205° C., zaviseći od tačnog iznosa kiseline po težini mešavine i od tipa adsorbirajućeg materijala.

Kada se upotrebljavaju temperature i pritisci u napred navedenim granicama, i naznačene faze, najradije se upotrebljava čvrsti katalizator, koji sadrži u svome sastavu jednu kiselinu, koja je približna piro-kiselini i to kao svoj najglavniji sastojak; ako je se u prvobtnim mešavinama upotrebila orto-kiselina, najefikasniji katalizatori dobijaju se kada se testaste mešavine zagrevaju na temperaturama većim od 180° C., a još tačnije od približno 205° C do 316° C., za prilično dugo vreme, obično od 40 do 60 časova. Za vreme ovog zagrevanja, ispušta se voda i analizom se može utvrditi da zaostala kiselina ima sastav, koji veoma blizu naliči sastavu pirokiseline. Često se i druga preimućstva mogu postići ako se primene više tempera-

ture, a takođe ako se već pode od pirokiseline. Kada se upotrebi ova kiselina u prvobitnim mešavinama, primenjuju se za vreme mešanja temperature od približno 155° C do 182° C, da bi se osigurala dovoljna fluidnost. Sa efikasnim napravama za mešanje, vreme potrebno za dobijanje ravnomerne mešavine znatno se smanjuje, a često je za to dovoljno samo 5 minuta. Ako se utvrdi da je dehidracija katalizatorske mešavine ili katalizatorskih zrnaca napredovala prekomerno, tako da je polimerišuća efikasnost smanjena (kao što se to da utvrditi probama u malim razmerama) zrnevlje se može tretirati sa pregrejanom parom na temperaturama u približnim granicama od 205° C do 316° C, da bi se načinio katalizator optimalnog sastava u pogledu kiselinskog sadržaja.

Jedna odlika katalizatora upotrebljenih u ovom postupku prema ovom pronalasku, leži u tome, što se upotrebljavaju obično tečne fosforne kiseline kao polimerišući katalizatori u čvrstom stanju, a to se postiže alternativnom upotrebom izvesnog broja raznog adsorbirajućeg i nosećeg materijala, koji varira donekle u pogledu adsorpcione sposobnosti a takođe i u hemiskim i fizičkim osobinama i uticaju na katalitičko dejstvo mešavina. Materijal koji se može upotrebljavati, može se uglavnom podeliti u dve grupe. Prva grupa sadrži materijal poglavito silicijumskog karaktera i obuhvata diatomsku zemlju, kizelgur i veštački načinjeni porozni silicijum oksid, kao što je takav materijal poznat u trgovini pod imenom „Sil-O-Cel”. U slučaju diatoma, koji se u prirodi nalaze, veruje se da oni često ili ponekad sadrže male količine vrlo jako aktivnog aluminijum oksida, koji u nekim slučajevima izgleda da doprinosi opštom katalitičnom dejstvu čvrstog katalizatora. Međutim, taj aktivni materijal ne nalazi se u veštački napravljenim oblicima silicijum oksida.

Druga klasa materijala, koja se može upotrebiti bilo sasvim sama, ili u vezi sa prvom grupom ili klasom (a takođe i sa drugim nekim opcionalnim sastojcima, koji će doznije biti opisani) obuhvata uopšte izvesne članove iz grupe silikata aluminijuma, i sadrži u prirodi nalazeće se supstance kao što su Fuller-ove zemlje, i gline kao bentonitska, montmorillonitska itd. Ova grupa takođe obuhvata i izvesne veštački napravljene aluminijum silikate, za čijeg se pretstavnika može uzeti proizvod, koji je u trgovini poznat pod imenom „tonsil”, i koji je u izvesnom smislu prečišćeni aluminijum silikat, načinjen tretirajući izvesne odabrane gline sa hlo-

rovodoničnom ili nekom drugom mineralnom kiselinom i ispiranjem rastvorljivih proizvoda reakcije. I one supstance, koje se u prirodi nalaze, i one koje su bile tretirane kiselinom a pripadaju ovoj grupi odlikuju se veoma velikom adsorpcionom sposobnošću, koja se naročito pokazuje pri izradi ovde naznačenog tipa katalizatora od fosforne kiseline, mada mogu sadržavati takođe i izvesne tragove i drugih aktivnih sastojaka, koji potpomažu stvaranje i postizanje željenih polimerišućih dejstva. Opet, svaka od tih supstancija, koje se mogu alternativno upotrebljavati, imaće svoj sopstveni specifični uticaj, koji ne mora biti istovetan sa uticajima, koji razvijaju drugi članovi iste klase.

Pronalazak se može izvoditi i tako, da se ugljovodonične mešavine prvo podvrgnu prethodnom tretiranju na makoji podesan način a u cilju otklanjanja sumporvodonika, nisko ključajućih merkaptana, diena i drugih gasova, koji bi mogli ometati pravilno dejstvovanje katalizatora, likefakciju bitne proporcije reaktivnih olefina ili proizvodnju polimera dovoljne čistoće da se mogu odmah mešati sa rafiniranim gazolinima (benzinima). Posle ovog postupka, tečni polimerni proizvodi mogu se podvrgavati makojem od obično primenjivanih hemiskih tretiranja pri preradi destilata od krakirajućih postupaka, kao što su ograničena količina sumporne kiseline, kaustična soda, neutrališući reagensi i dodavanje malih količina inhibitora, odnosno, sredstva za stabilizaciju.

Posle izvesnog vremena upotrebe, čija će dužina varirati prema tretiranom materijalu i uslovima rada, makoja od katalizatorskih masa pokazaće izvesno opadanje u aktivnosti usled postepenog nago milavanja teškog katranastog materijala, te njihova regeneracija postaje imperativna. Regeneracioni stupnjevi obično se sastoje: (1) u otklanjanju materijala, koji može da destiliše, upotrebljavajući za to pregrejanu paru na približno 315° do 375° C; (2) u upotrebi oksidacionih gasnih mešavina sa regulisanim sadržajem kiseonika da se izgori sav ugljenični materijal; i (3) u ponovnom hidratisanju kiseline pomoću vodene pare na temperaturama od približno 205°—316°C. U stupnju kalciniranja, kod industrijskih postrojenja, vrlo je korisno da se prvenstveno upotrebi, umesto vazduha, mešavina gasa iz ložišta u kome se sagorevanje vrši sa nešto malo većim procentom vazduha, tako da ukupan sadržaj kiseonika bude ispod 1%. Ako se vazduh odmah upotrebi, vrlo je moguće da će se stvoriti vrlo visoke temperature,

tako da će delovi katalizatora biti pregoreni, što će pričiniti i gubitak isparljive meane - kiseline, koja se stvara od prekomerne dehidracije. Pri kalciniranju, temperatura od 510°C., ne treba uopšte da se prekoračuje.

Reakcije pri polimerizaciji olefina egzotermalne su prirode, te se, prema tome, temperatura mešavine, pri prolazu kroz sloj najradije upotrebljivanih katalizatora, postepeno podiže u proporciji olefinskog sadržaja, jačini katalizatora i brzini propuštanja ugljovodonika, te se izvesne koristi i preimućstva mogu postići ako se meduvremeno ugljovodonici razshladuju pri prolazu iz toranja u toranj. Ovo se najradije proširuje i dalje, do otklanjanja već odmah stvorenih tečnih polimera putem meduvremenog frakcioniranja.

Umesto katalizatora sa različitim sadržajem kiseline u sukcesivnim toranjima, mogu se upotrebiti i katalizatori, koji su ili sasvim sveži ili su delimično istrošeni, te da se na taj način potpomognu željeni polimerišući efekti.

Čvrsti katalizatori od fosforne kiseline vrste, koja je ovde bila opisana, odlikuju se svojom sposobnošću da polimerišu olefine radi dobijanja relativno nisko ključajućih ugljovodoničnih polimera pre nego teških katrana, i svojom dugotrajnošću, koja dolazi od toga, što se ne vrše reakcije, koje stvaraju velike ugljenične taloge, a takode i zbog male težnje fosforne kiseline ka oksidaciji, a koja je inače glavni sastojak katalizatora. Na suprot tome, može se zapaziti, da kada se sumporna kiselina upotrebi kao agens za polimerisanje, potrebno je preduzeti predostrožnosti da se spreči oksidisanje i stvaranje neželjenih poboćnih reakcija, kao što je stvaranje estera, a pri upotrebi metalnih halida, kao što su hlorid cinka ili aluminijuma, pri čemu se izražava težnja ka stvaranju teških polimera; dakle, kod tih reakcija nije moguće proizvoditi neke veće količine željenih nisko ključajućih ugljovodonika bez uzgredne proizvodnje velikih količina teškog materijala. Šta više, katalizatori od čvrste fosforne kiseline vrlo se lako regenerišu regeneracionim postupkom, koji je gore bio opisan, kada se jedanput njihova površina zagađi ugljeničnim talogom posle veoma duge upotrebe. Još jedno preimućstvo ovih katalizatora leži u činjenici, što su katalizatori od čvrste fosforne kiseline već pre upotrebe kalcinirani bitno ne korozivnog karaktera, naročito kada se uporede sa korozivnim dejstvom tečne fosforne kiseline i drugih polimerišućih agenasa. Izvanredna strukturna čvrstina katalizatorskih masa od

čvrste fosforne kiseline mora se naročito istaći i zapaziti u vezi sa ostalim opštim preimućstvima, koje one imaju, koja je činjenica od naročite komercijalne vrednosti.

Kao vrlo važna primena ovog postupka, moguće je proizvoditi od gasnih mešavina dobijenih iz postrojenja gde se vrši krakiranje ulja, a koje mešavine sadrže olefina, maksimalne količine izo-oktena, koji se vrlo lako hidrira da se dobije izo-oktan, koji je proizvod do danas služio kao norma za antidetonatorsku vrednost ali ne i za stvarno mešanje sa gorivom, i to iz razloga što je taj proizvod bio redak i visoka cena njegovog pravljenja prema ranijim postupcima. Hidriranje izo-oktena (a takode i mešanih oktena) vrlo je jednostavna stvar, i za to je dovoljna primena samo po sebi poznatih postupaka neprekidnog tretiranja, gde se pare te substance mešaju sa vodonikom i propuštaju preko onih katalizatora, koji pripadaju po sastavu metalima iz grupe gvožđa, kao gvožđe, nikel i kobalt, a takode i onih, koji sadrže okside i sulfide u levoj koloni šeste grupe periodične tabele elemenata a koja grupa sadrži hrom, molibden i tungsten (wolfram). Kada su polimeri izo-oktenske prirode, proizvedeni u prvom stupnju (a takode i polimeri mešovito-oktenskog karaktera, proizvedenih u drugom stupnju) bitno slobodni od sumpornih jedinjenja, mogu se upotrebiti i aktivni metalni katalizatori, kao redukovani nikel, i postupak dalje izvoditi, pošto je nikel uopšte mnogo aktivniji katalizator nego metali i jedinjenja iz šeste grupe, samo ako ne postoji mogućnost zagađivanja i trovanja katalizatora od strane sumpora ili sumpornih derivata.

Dajemo sledeće primere da se prikaže karakter rezultata, koji se mogu dobiti primenom ovog postupka, mada se ovaj pronalazak ne može po svome opsegu ograničiti samo na njih.

#### Primer prvi.

Mešavina ugljovodonika bila je tretirana na opisani način i prvobitno je imala sledeći sastav, po težini:

Izobutilena,	16,8%
Normalnih butilena,	36,0%
Normalnog butana,	47,2%

Tečna frakcija propuštana je kroz sloj čvrstog katalitičnog materijala, koji se sastojao od 72% po težini fosforne kiseline, koja je po sastavu bila približno pirokiselina, i 28% kizelgura. Prosečna temperatura u masi katalizatora iznosila je 38°C. Pritisak je iznosio 6,8 atmosfera, i tečna

ugljovodonična mešavina bila je propuššana kroz sloj katalizatora brzinom od 250 litara gasa (ekvivalentat gasovitog stanja) pri normalnim uslovima, na čas, na kilogram katalizatora. Analiza tečnog polimerizacionog proizvoda, izdvojenog isparivanjem nepolimerisanih ugljovodonika, pokazala je da se pri jednokratom propuštanju u ovom prvom stupnju postupka, polimerisalo 64% izobutilena i 10% normalnih butilena. Tečni polimer odgovarao je 0,348 litara na 1000 litara ekvivalentne gasne mešavine, a 0,2546 litara, ili 73% satbilizovane tečnosti ovog polimera, nadenno je da se sastoji od jednog oktana, koji je vrlo lako mogao biti hidriran radi dobijanja izo-okтана. Posle izdvajanja izobutenskih polimera, zaostala normalno gasovita mešavina bila je zagrejana do temperature od oko 93°C., pod pritiskom od 17 atmosfera i ponova je dovedena u dodir sa čvrtim katalizatorom u drugom stupnju, da bi se normalni buteni polimerisali. Proizvedeni tečni polimeri u ovom drugom stupnju odgovarali su približno 0,536 litara na 1000 litara ekvivalentne gasne mešavine, i ti su polimeri nadeni da se sastoje od približno 80% mešavine oktana, koji su se lako hidrirali i proizvodili mešavinu oktana, čija se antidetonatorska vrednost mogla odrediti sa 85% oktana, u odnosu na 2,2,4-trimetil-pentan, uzet kao norma.

#### Drugi primer.

U sledećem prikazuje se tipična primena ovog postupka na selektivno izdvajanje polimera od raznih olefina, koji se nalaze u mešavini dobijenoj kao refluks iz stabilizatora postrojenja za krakiranje. Sastav gasa u odnosu na olefine, koji se mogu polimerisati, bio je približno sledeći:

Izobutilen,	5%
Normalni butileni,	10%
Propilen,	25%

Bio je upotrebljen vrlo efikasni katalizator za polimerisanje, koji je bio izrađen dodavanjem 65% po težini piro-fosforne kiseline kizelguru, uz veoma dobro mešanje na temperaturi od 160°C., da bi se dobio kolač, koji je bio izmleven i prosejan da bi se dobilo katalitično zrnavlje približne veličine prolaska kroz sito od 2,4 do 8 rupa na santimetar. Masa toga zrnavlja upotrebljena je kao popunjujuće sredstvo u vertikalnom tornju za tretiranje, kojih je više bilo vezano na red, i koji su bili upotrebljeni za izdvajanje najvećeg dela izobutilena, pa zatim butena i najzad propilena.

Za selektivnu polimerizaciju izobutilenskog sadržaja, refluks iz stabilizatora, koji je bio u bitno tečnoj fazi, bio je propuštan nadole kroz prvi toranj za tretiranje pod normalnom atmosferskom temperaturom od približno 21°C., i pod pritiskom od oko 13 atmosfera. Dobijena tečnost bila je stabilizirana zagrevanjem do približno 66°C., pri čemu je ispario skoro sav zaostali i nepolimerisani sadržaj olefina sa tri i četiri ugljenikova atoma, tako da je ostao u glavnom di-izobutilenski polimer. Zaostali ugljovodonici, koji se nisu polimerisali u prvom stupnju, bili su podvrgnuti kondenzaciji, i dobijena tečnost bila je propuššana kroz drugi toranj za tretiranje na temperaturi od približno 93°C., i pod pritiskom od 17 atmosfera, te je pri ovom drugom dodiru sa katalizatorom, polimerisan bitno sav ostatak olefina sa četiri ugljenikova atoma i dobijena je izvesna mešavina oktana.

Posle dovršenja ovog drugog stupnja, tečni polimeri bili su razdvojeni i zaostala gasna mešavina, koja je tada sadržavala bitno smo propilen kao jedini olefinski sastojak, bila je zagrejana do temperature od 232°C., pod pritiskom od 6,8 atmosfera pa zatim propuššana kroz treći sloj katalizatora, da bi se propilen polimerisao u dimerini i trimerični oblik.

Priroda ovog pronalaska i njegova komercijalna vrednost jasno se vidi iz prethodnog opisa i ograničenog broja datih primera, ali se ni opis ni primeri ne mogu upotrebiti za neopravdano ograničenje širokog opsega ovog pronalaska.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju vrednosnih i normalno tečnih ugljovodonika od mešavine ugljovodonika, koja sadrži izobutilena i normalnih butilena, naznačen time, što se takva mešavina podvrgava selektivnoj polimerizaciji pri dodiru sa katalizatorima od čvrste fosforne kiseline a na temperaturi od oko 20° do 66°C., u prvom stupnju, pa zatim na temperaturi od oko 66° do 121°C., u drugom stupnju, pri čemu se u svakom od tih stupnjeva za polimerisanje održava dovoljno visoki pritisak, da se butileni održe bitno u tečnoj fazi.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se polimerizacija vrši u prvom stupnju pod pritiskom od najmanje 3,4 atmosfere najradije od 3,4 do 10 atmosfera, a u drugom stupnju pod pritiskom od najmanje 10 atmosfera, najradije od 10 do 24 atmosfera.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2,

naznačen time, što se ugljovodonična mešavina, koja sadrži propilena, izo-butilena i normalnih butilena, podvrgava selektivnom polimerizacionom tretiranju, pri čemu se propilen podvrgava dejstvu katalizatora od četvrte fosforne kiseline u trećem polimerišućem stupnju i to na temperaturi većoj od  $121^{\circ}\text{C}$ ., najradije od  $205^{\circ}$  do  $260^{\circ}\text{C}$ ., a pod bitno nadatmosferskim pritiskom, najradije pod pritiskom od približno 6,5 do 20 atmosfera.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se polimeri izo-oktenske prirode, dobijeni pri polimerizaciji u prvom stupnju, izdvajaju frakcioniranjem od preostalih ugljovodnika, koji nisu reagirali u ovom prvom stupnju, i koji se zatim predaju na tretiranje u drugom polimerišućem stupnju prema ovom postupku.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se normalno tečni polimeri izo-oktenske prirode, dobijeni u prvom polimerišućem stupnju, a ako se želi takode i normalno tečni polimeri prirode mešovitih oktana, dobijeni u drugom polimerišućem stupnju, posle izdvajanja frakcioniranjem pretvaraju u od-

govarajuće zasićene ugljovodoničke pomoću tretiranja vodonikom dok su u parovitoj fazi, isto u prisustvu kakvog hidrirajućeg katalizatora, najradije nekog katalizatora koji sadrži nikla.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se svaki od polimerišućih stupnjeva izvodi upotrebljavajući jedan čvrsti katalizator, koji je napravljen sčvršćavanjem mešavine, koja sadrži orto- ili piro-fosfornu kiselinu i neki čvrsti adsorbent, najradije fino ustinjeni silicijumski materijal, na temperaturi bitno iznad onih određenih polimerizacionih temperatura, na kojima se taj katalizator treba da upotrebljava.

7. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se polimerišući stupnjevi izvode sa jednim čvrstim katalizatorom, čiji je kiselinški sastojak po sastavu najbliži piro-fosfornoj kiselini, a koji je katalizator bio pripremljen pre polimerizacionog tretiranja, kalciniranjem mešavine, koja sadrži poglavito neku fosfornu kiselinu i neki čvrsti adsorbent, kao što je to silicijumski materijal vrste kizelgura, i to na temperaturama iznad  $180^{\circ}\text{C}$ ., a najradije od  $205^{\circ}$  do  $316^{\circ}\text{C}$ .