

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 OKTOBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14266

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

Postupak za konverziju olefinskih ugljovodonika.

Prijava od 10 aprila 1937.

Važi od 1 marta 1938.

Ovaj se pronalazak odnosi na tretiranje olefinskih ugljovodonika radi proizvodnje, iz njih, zasićenih ugljovodonika veće molekularne težine, a u bližem smislu odnosi se na tretiranje takvih ugljovodonika njihovom međusobno saradujućom polimerizacijom i hidrogenacijom.

Vrsta olefinskih ugljovodonika, sa kojom se ovaj pronalazak bavi, jeste jedna od najreaktivnijih od ugljovodoničnih grupa, i to usled prisustva dvostrukog spoja između ugljenikovih atoma. Usled ove tako-zvane nezasićenosti, ovi su ugljovodonici manje više podložni oksidisanju, hidrogenisanju i polimerisanju, i mogu se spajati neposredno sa skoro svima neorganiskim kiselinama i velikim brojem organskih kiselina radi stvaranja dopunskih jedinjenja, koji daju posredne proizvode, iz kojih se mogu dalje proizvoditi i praviti vrlo korisni derivati.

Tako se, na primer, makoji od olefinskih ugljovodonika može iskoristiti kao izvor za neki od alkohola sa odgovarajućim brojem ugljenikovih atoma, ako se prvo načini odgovarajući sulfat, pa se taj proizvod hidrolizira. Takva se reakcija iskorišćuje pri izradi etilalkohola od etilena i pri izradi izo-propil alkohola od propilena, koji se nalaze u gasnim mešavinama dobijenim pri krakiranju.

Olefini su vrlo značajni po petroleumsku industriju zbog više razloga. Oni, koji su u tečnom stanju pri običnim temperaturama i pritiscima, sačinjavaju razne i dosta znatne proporcije u krakiranim gazolinima (benzinima) koji se danas u trgovini nalaze i doprinose tome proizvodu korisne odlike zbog svoje protiv-detonske vrednosti naročito u upoređenju

sa pravolinijskim (izvornim) destilatima istog ili sličnog opsega tački ključanja. Oni olefini u tim krakiranim benzinima, koji imaju spregnuti karakter, odnosno, oni koji su u mešovitoj spoju, imaju dovoljno reaktivne moći čak i sa tragovima kiseonika, naročito ako su pod uticajem svetlosti, da prvo načine jedinjenja peroksidnog karaktera, koji očevidno izazivaju zatim čitav niz lančanih reakcija, koje na kraju krajeva vode ka stvaranju gumastih i smolastih jedinjenja, koji zatim mogu da izazovu zamućenost ili bojadisanje gazolina (benzina) na skladištu i da ostave dovoljno ostataka pri isparivanju, da škodljivo utiču na pravilan rad napojnih linija i karburatora u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem. Glavni cilj tretiranja, koje se obično primenjuje na krakirane destilate benzinskog opsega tački ključanja jeste da se otklone ovi lako reagirajući spojevi, ostavljajući samo mnogo postojanije mono-olefine.

Postojani gasovi, koji se uzgredno proizvode pri krakiranju ulja, takođe sadrže relativno velike količine olefina, mada ukupna koncentracija olefina i raspodela raznih spojeva varira u širokim granicama u raznim gasovima iz raznih krakirajućih postupaka. U gasovima koji se dobijaju iz para na visokim temperaturama i pri manje više intenzivnim operacijama, koje mogu da dadu prilične količine materijala sa visokom antidetonskom vrednošću, biće relativno više etilena nego njegovih viših homologa, dok pri stupnjevanju ili tečno-parovitoj fazi, koja teži izjednačenju između količine i kvaliteta proizvoda na ekonomskoj bazi, u tim gasovima biće relativno više propilena, butilena i

homologa više molekularne težine. Ova poslednje pomenuta grupa, koja se obično označava kao »viši olefini«, sadržana u gasovima iz krakirajućih postrojenja, jeste ona, koja se najbrže i najlakše polimeriše katalitičnim sredstvima i pod osrednjim uslovima temperature i pritiska radi stvaranja tečnosti sa opsegom tački ključanja približno onom, koji ima normalni trgovački gazolin (benzin).

Ovaj se postupak ne ograničava jedino na tretiranje takvih gasnih mešavina, već se može upotrebiti i za tretiranje olefina koji su tečni pri normalnim uslovima. Radi prikaza karaktera jedinjenja, koja se mogu tretirati, mi dajemo sledeću tablicu, gde se pominju nazivi, formule i opšte odlike nekih od mono-olefina niže molekularne težine:

OLEFINSKI UGLJOVODONICI

Jedinjenje:	Formula:	Tačka ključanja ° C.:
Etilen,	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	-105°
Propilen,	$\text{CH}_3 \text{CH} = \text{CH}_2$	-48° gasovit
Etil-etilen,	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$	-5°
Ravno-simetrični dimetil-etilen (butani))		(+1°
Aksialno-simetrični)	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	(2,5°
Nesimetrični Dimetil-etilen (izo-butilen).	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CH}_2$	-6°
n-Propil etilen- α -amilen,	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$	+39°
Izopropil etilen - α -izoamilen,	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$	+21°
Simetrični metil-etil etilen- β -amilen,	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	+36°
Nesimetrični metil etil etilen- γ -amilen	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} > \text{C} = \text{CH}_2$	+31°
Trimetil etilen- β izoamilen,	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	+36°
Tetrametil etilen,	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} = (\text{CH}_3)_2$	+73°

Obična hidrogenacija olefina jeste relativno jednostavan postupak, koji iziskuje aktivne katalizatore, temperature u granicama od 150° do 260° C., i atmosferski ili nešto iznad atmosferskog, pritiska. Tako se, na primer, etilen vrlo lako hidrogeniše provođenjem, u mešavini sa osrednjim suviškom vodonika ili čak i sa gasovima, koji vodonik sadrže kao što je »voden gas« preko redukovano gvožđa ili nikla. Kada se radi sa tečnim olefinima, kao što su, na primer, heksilen, koji se nalazi u znatnim proporcijama u mešavinama krakiranih gazolina, hidrogenacija se vrlo lako sprovodi zagrevajući tečnost pod pritiskom i u prisustvu malih količina redukovano nikla ili niklovog oksida, uvođeci pri tome i vodonik.

Napred izloženi kratak pregled reakcija olefinskih ugljovodonika, s obzirom na ovaj pronalazak, pokazuje, uopšte, da su reakcije za polimerisanje i hidrogenisanje suprotnog karaktera, te se ne bi moglo očekivati na osnovu poznatih hemijskih zakona, da bi se obe ove vrste reakcija mogle zajednički i saradujući primenjivati radi stvaranja molekula, koji odgovaraju množenicama olefinskih ugljovodonika, ali parafinskog karaktera. Taj se rezultat još manje može očekivati, kada se ima na umu karakter upotrebljenih katalizatora u reakcijama za polimerisanje i hidrogenisanje. Katalizatori, koji imaju naročito dejstvo pri polimerizaciji olefina, sadrže me-

talne halide, kao što su, na primer, aluminijum hlorid, zink-hlorid, magnezijum hlorid i tome slično, a takode i sumpornu kiselinu, fosfornu kiselinu, perhlornu kiselinu, fluorid bora i tome slično. Za mnoge od tih jedinjenja nadenno je da imaju trujuće dejstvo kada se nalaze čak i u malim količinama pri običnim postupcima za hidrogenaciju.

Prema ovom pronalasku, olefinski ugljovodonici pretvaraju se u ugljovodonike, koji sadrže veći broj ugljenikovih atoma i koji imaju više zasićeni karakter, pomoću saradujuće polimerizacije i hidrogenacije, podvrgavajući olefinske ugljovodonike jednovremeno tretiranju sa vodonikom, nekim polimerišućim sredstvom i nekim katalizatorom za hidrogenisanje, koji je odabran iz grupe oksida i sulfida metala u levoj koloni šeste grupe u periodičnoj tabeli.

Nadenno je da oksidi i sulfidi metala u levoj koloni šeste grupe periodične tabele i to: hrom, molibden i tungsten (wolfram), sačinjavaju najefikasnije hidrogenacione katalizatore za jednovremeno tretiranje radi polimerizacije i hidrogenacije, naročito kada se ova poslednja izvodi u prisustvu polimerišućeg sredstva, kao što je makoji od gore pomenutih, lako se pobrojani katalizatori za pospešavanje jednovremene polimerizacije i hidrogenacije, odnosno, za njihove reakcije, mogu upotrebljavati u raznim pogodnim kombinacijama,

kada se razni olefini imaju »hidropolimerisati«, ipak se iz toga ne može izvoditi zaključak da je zajedničko ili posebno dejstvo sastojaka makroje katalizatorske kombinacije u svemu međusobno jednako. Ovaj fakat treba da je manje više očevidan svima, koji su stručni u katalizatorskoj veštini, koja je poznata da stoji na čisto empiričnoj bazi.

U jednom specifičnom izvodenju ovog pronalaska, bitnost pronalaska obuhvata proizvodnju jedino parafinskih ugljovodonika od olefinskih ugljovodonika pomoću saradujućih i jednovremeno kataliziranih reakcija za polimerizaciju i hidrogenaciju.

Imajući na umu mnogobrojne olefinske ugljovodonike, koji obuhvataju mono-olefine, di-olefine i još mnoga jako nezasićena jedinjenja, a takode i veliki broj mogućih polimerišućih agenasa i veliki broj gore pomenutih hidrogenacionih katalizatora, postaje očevidno da postoji vrlo veliki broj kombinacija raznih ugljovodonika sa raznim članovima iz pomenute dve grupe katalizatora, koje daju ovom pronalasku vrlo široki opseg na osnovu velikog broja specifičnih reakcija, koje se mogu na taj način izvoditi. Ovaj se opseg još više proširuje i time, što se i grupe ili mešavine olefina mogu tretirati i da se mogu upotrebljavati takve katalizatorske kombinacije, koje se putem probe nadu da su najkorisnije radi pospešivanja makroje date reakcije.

Detalji u proceduri pri izvodenju ovog pronalaska naravno da se moraju podešavati prema reaktivnosti i fazi u kojoj se nalaze olefin, ili olefini koji se tretiraju, relativnim stepenima polimerizacije i hidrogenacije, koji se žele postići, i prema karakteru i efikasnosti katalizatorskog materijala, koji je odabran da pospešava polimerizacione reakcije i hidrogenacione reakcije. Nekoliko tipičnih slučajeva mogu se odabrati radi prikaza raznih procedura, a potrebna preinačenja u slučajevima, koji nisu pokriveni datim primerima, postaće onda manje više očevidna svima, koji su dovoljno upoznati sa industriskohemiskim postupcima i radom.

Može se uzeti jedan takav slučaj, gde je olefin, koji se ima tretirati normalno u gasovitom stanju, dok su oba katalizatora u čvrstom stanju. Takav slučaj predstavljen je etilenom, kao olefinom, aluminijum hloridom kao polimerišućim agensom i sulfidom molibdena kao katalizatorom za hidrogenisanje. Radeći sa ovim materijalom po postupku u »partijama«, oba se katalizatora mogu staviti u obrtnu bombu, koja je pod pritiskom, posle čega se etilen i vodonik upumpaju sve dok se ne postigne izvesni određeni pritisak. Zatim se

bomba obrće i zagreva sve dok se ne obave reakcije sa stvaranjem takvih jedinjenja kao što su butani, heksani, oktani i tome slično. Postupak uvođenja mešavine etilena i vodonika može se ponoviti u međuvremenu i sa prekidima, čim pritisak počne da opada pod datim uslovima temperature, i može se ponavljati sve dok aktivnost katalizatora ne opadne ispod ekonomske vrednosti, odnosno, ispod ekonomskog minimuma, ili dok prisustvo i suviše velike količine tečnosti ne iziskuje njeno neodložno uklanjanje. Reakcije između etilena i vodonika mogu se izvoditi na neprekidan način propuštajući gasnu mešavinu pod pritiskom i na pogodno visokoj temperaturi preko čvrste složene mase, koja sadrži hidrogenirajući katalizator u vrlo usitnjenom stanju, uz istovremeno uštrcavanje regulisanih i odmerenih količina nekog polimerišućeg agensa, kao što je to aluminijum hlorid.

Kada se radi sa nekim olefinom, koji je normalno u tečnom stanju, kao što je to amilen, onda se takav materijal unosi u neki aparat koji stoji pod pritiskom i tamo se dovodi u dodir sa mešavinom polimerišućeg i hidrogenišućeg katalizatora, te se reakcije izazivaju podgrevanjem do pogodne temperature i istovremenim uvođenjem vodonika pod pritiskom, i to najradije kroz neku perforiranu rasprašavajuću napravu, koja održava katalizator u suspenziji i osigurava dovoljno prisani kontakt, da bi se omogućilo dovršenje željenih reakcija sa najmanjim proticajem vodonika. Stupnjevi izdvajanja i otklanjanja hidrogenisanih polimera povremeno i s prekidima, primenjivaće se i u ovom slučaju kao i u napred navedenom primeru.

Odnosni stepen polimerizacije i hidrogenacije može se manje više posebice regulisati menjajući količine raznih polimerišućih katalizatora međusobno različite katalizatorske sposobnosti, količine vodonika i uslova za hidrogenaciju u odnosu na temperaturu i pritisak. Tako, na primer, uzimajući slučaj etilena, njegove reakcije mogu se menjati između dva ekstrema i to potpune polimerizacije bez hidrogenacije i potpune hidrogenacije polimera, koji predstavljaju proizvod makrojeg željenog stupnja polimerisanja. Krajnja polimerizacija ovoga gasa i uopšte svih drugih olefina, vodi proizvodnji jedinjenja velike molekularne težine viskoznog karaktera, koja su naročito podesna kao mazivo, pošto oni imaju pored velike viskoznosti i male težnje za stvaranjem mutljaga, još i indeks viskoziteta, koji je obično jednak ili bolji nego ugleadne vrste dobijene od parafinskog početnog materijala. Naravno, krajnji proizvod hidrogenacije etilena bez po-

limerizacije, jeste etan.

Ovaj se postupak naročito dobro primenjuje i naročito je pogodan za proizvodnju izo-parafina, koji ključaju u opsegu trgovinskih motornih goriva od mono-olefina koji se obično nalaze u gasnim mešavinama proizvedenim pri krakiranju ulja. Mehanizam ovih spregnutih reakcija verovatno je takav, da postoji naglašeno preovladavanje izo-parafina u tim tečnim proizvodima, koji su ugljovodonici poznati da imaju daleko veću anti-detonatorsku vrednost nego njihovi normalni dvojnici. Tako, na primer, od olefina u materijalu za punjenje stabilizatora u postrojenjima, koja rade u saradnji sa uređajima za krakiranje, a koji sadrži procenat propilena i butilena u iznosu od 30 do 50%, dobijaju se vrlo velike količine izo-heksana, izo-heptana i izo-okšana, koji imaju vrlo veliku vrednost kao dopunsko sredstvo u benzinskim mešavinama. Takva jedinjenja imaju sve odlike potpune stabilnosti pod normalnim uslovima čuvanja i kao voda bistru boju, i ne iziskuju nikakvo drugo tretiranje do slabo propiranje sa lužinama, pa da se osposobe za popravno mešanje sa benzinima.

Temperature, koje su potrebne za vršenje ovde opisane vrste spregnute — jednovremenih polimerišućih i hidrogenišućih reakcija, po pravilu ne prelaze 300° C., dok je pritisak vodonika pod radnim uslovima skoro uvek ispod 100 atmosfera. Tačni uslovi temperature i pritiska, brzina proticanja materijala pod radnim uslovima pri neprekidnom radu, i tome slično, u najvećem broju slučajeva moraju se utvrditi probama u malim razmerama pre nego što bi se ti uslovi preneli na postupak i rad u industriskim postrojenjima.

Sledeći primeri daju se radi prikaza opštih odluka dobijenih rezultata primenom ovde opisanog postupka.

Primer I.

100 delova izo-butilena bilo je zagrevano u zatvorenom sudu pod pritiskom u prisustvu 2, 5 delova po težini molibden-oksida i odgovarajuće težine hlorida cinka, za vreme od 12 časova na temperaturi od 275° C., i maksimalnim pritiskom od 100 atmosferi vodonika. Frakcioniranje reakcionih proizvoda pokazalo je dobitak od 36% čistog izo-okšana (2, 2, 4-trimetil-pentana).

Primer II.

Izo-butilen bio je ponova tretiran pod uslovima iz prvog primera, upotrebljavajući istu težinu aluminijum hlorida u me-

sto cink-hlorida. U ovom slučaju opseg tački ključanja dobijenog tečnog proizvoda bio je nešto viši, pri čemu je 50% proizvoda bilo izo-parafina, koji su ključali na temperaturama od 130° do 325° C.; u pogledu katalizatorske mešavine, nađeno je da pokazuje veću dugotrajnost katalizatorske sposobnosti.

Nove i korisne odlike ovog pronalaska jasno se vide iz napred izloženog opisa i brojnih podataka, koji su gore navedeni, ali se pri tome podrazumeva, da ni opis ni ti brojni podaci nisu ovde dati radi makakvog ograničenja opsega i bitnosti širokog značenja i širokog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za pretvaranje olefinskih ugljovodonika u ugljovodonike, koji sadrže veći broj ugljenikovih atoma i koji imaju zasićeniji karakter, pomoću spregnute — jednovremene polimerizacije i hidrogenacije, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju jednovremenom tretiranju sa vodonikom, nekim polimerišućim agensom i nekim hidrogenišućim agensom, odabranim iz grupe oksida i sulfida metala u levoj koloni šeste grupe periodične tabele.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju jednovremenom tretiranju sa vodonikom, nekim oksidom ili sulfidom broma, molibdena ili tungstena (volframa) ili sa mešavinom dva ili više tih sastojaka (jedinjenja), i nekim polimerišućim agensom, odabranim iz grupe koja se sastoji od aluminijum hlorida, cink hlorida, magnezijum hlorida, sumporne kiseline, fosforne kiseline, perhlorne kiseline i fluorida bora

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju, na temperaturi manjoj od 300° C., jednovremenom tretiranju sa vodonikom, nekim polimerišućim agensom i nekim odabranim hidrogenišućim katalizatorom ili katalizatorima.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se spregnuto-jednovremene polimerizacije i hidrogenacije izvode pod pritiskom od približno 100 atmosfera ili manje.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se normalno gasoviti olefinski ugljovodonici podvrgavaju spregnutom — jednovremenom polimerizacionom i hidrogenacionom tretiranju.

6. Postupak prema zahtevu 5. nazna-

čen time, što se izo-parafini koji ključaju u opsegu tački ključanja motornih goriva, proizvode podvrgavajući račvastu-lančane mono-olefine, normalno prisutne u gasnim mešavinama krakiranih ugljovodonika, kao

takve ili u obliku refleksa iz stabilizatora postrojenja za krakiranje ulja, spregnutom — jednovremenom polimerišućem i hidrogenišućem tretiranju.

UPRAVA ZA ZAŠTITU

INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 25 (3)

IZDAN 1 OKTOBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14267

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

Postupak za konverziju olefinskih ugljovodonika

Prijava od 10 aprila 1937.

Vazi od 1 marta 1938

Ovaj se prometak odnosi na tretiranje olefinskih ugljovodonika radi stvaranja iz njih zasićenih ugljovodonika koje sude: kudarne težine, a u specifičnom smislu: bavi se tretiranjem takvih ugljovodonika spregnutom — jednovremenom polimerišućem i hidrogenišućem.

Vešta olefinskih ugljovodonika, kojim se bavi ovaj prometak, jeste jedna od najvažnijih od raznih ugljovodonika grupa i to zbog prisustva dvostrukog spoja između ugljikovih atoma (tako se tako zvane nezasićeni, svi ugljovodonici se mogu više jako oksidovati, hidrogenišu i polimerizuju i oni se mogu pretvoriti za skoro svima neorganskim katalizatorima i u velikom brojem organskih kataliza radi stvaranja posrednih jedinjenja. Kao da iz ovog materijal od kojeg se mogu pravi u vrlo različit derivati. Tako na primer, materijal od olefinskih ugljovodonika može da služi kao izvor za neki alkohol sa odgovarajućim brojem ugljikovih atoma, ako se prvi od njega načini sulfat pa se zatim hidrolize tokom jedinjenje.

Ta se reakcija iskorišćuje pri izradi estri alkohola od etilena i od izradi izopropil alkohola od propilena, koji se nalaze u gasnim mešavinama pri krakiranju ugljovodonika.

Olefini se od valilnosti za tretiranje rafiniranja petroleuma i to u više različitih, koji su pod olefinom stavljeni temperature i pritiska, tečni, sa visokom viskoznosti proporcije u krakiranju, posebno benzenom i trigovin i dovedeni u veći stepenu njihovoj viskoznosti i dovedeni u veći stepen vrednosti, nego što je inače moguće dovesti destilati sličnog opsega tački ključanja. Ovo olefini melosnog karaktera, koji

se nalaze u tim krakiranim gasovima, ipak su dovoljno reaktivni pri tragovima katalizatora naročito pod uticajem svetlosti, da se stvaraju prvo jedinjenja peroksidnog karaktera, koji očividno razim izazivaju čitav niz lančanih reakcija, koje u krajnjem slučaju vode stvaranju gumasti i viskozni jedinjenja, koji zatim prouzrokuju zamagljivanje ili bojenje gasolina na stvaranje i ostavljaju dovoljno ostataka pri isparivanju da čitavo maso na pravilan rad dovodnih buja i karburatora u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem. Glavni cilj obično primenjenih tretiranja krakiranih destilata opsega ključanja koji odgovara gasolinima (benzinima), jeste da se uklanjaju tih viskoznih jedinjenja, ostavljajući samo stabilne komponente.

Ostavljeni gasovi proizvedeni razgradnjom gasovinom sa krakiranim ulja takođe sadrže vrlo velike proporcije olefina, mada ukupna koncentracija olefina i raspodela raznih jedinjenja varira u velikom opsegu u gasovima iz raznih krakirajućih postupaka. U gasovima, dobijenim iz gasovih visokih temperatura i masu ili više intenzivnih postupaka, koji daju prilično količine anti-detonatorskog materijala, bude relativno više olefina nego kod svih visih homologa u gasovima, dok u petroleumskim destilatima iz nižih postupaka, koji takođe sadrže znatne količine i viskoznih jedinjenja proizvedenih u odnosu na gasove, bude relativno veći proporcija propilena, butilena i homologa veće molekulske težine. Ova poslednje posredne vrste, koji se obično naziva „viski“ u gasovima iz krakirajućih postupaka, odnosno postrojenja za to, jeste baš

