

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 MARTA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14673

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

Postupak za konverziju butana.

Prijava od 30 novembra 1937.

Važi od 1 septembra 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 11 oktobra 1937 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi naročito na pretvaranje ili konverziju butana, a u bližem smislu odnosi se na mnogo efikasniju upotrebu gasova, koji se proizvode u vezi sa rafiniranjem petroleuma ili sirovog kamenog ulja, prema kojem se oni u bitnom iznosu pretvaraju ili konvertuju u jedinjenja koja ključaju u granicama tački ključanja benzina, a istovremeno imaju visoku antidetonatorsku vrednost.

Butani se obično proizvode u mnogo većim količinama, nego što se mogu neposredno upotrebiti u benzinu, pošto oni u veliko doprinose visokom pritisku isparivanja, koji je svojstven sirovim gazolin-skim gorivima. Pri stabilizovanju prvotčnih ili krakiranih gazolina na pritisak isparivanja u visini od 0,68 atmosfera, svi lakši rastvoreni gasovi, ubrajajući tu metan, etan i propan i približno polovina butana, koji su obično prisutni, bivaju ispareni i uhvaćeni u nuzgredne proizvode kao što su tečni propan i tečni butani, koji se donekle prodaju u bocama kao domaće gorivo. U slučaju butanske frakcije, koja se izdvaja iz krakiranih gazolina, vrlo znatna proporcija sadržaja biće u butenima, i oni se u nekim slučajevima polimerišu radi stvaranja nisko ključajućih polimera, koji se mogu upotrebiti neposredno u mešavinama motornih goriva. U ovom postupku, olefini sa 3 i 4 ugljenikovih atoma u molekulu, obuhvatajući tu propan i butene i koji se nalaze u gasovima iz postrojenja za krakiranje ili za stabiliziranje, koja dejstvuju u cilju smanjivanja pritiska isparivanja, neposredno se iskorišćuju da se dobiju tečni polimeri koji ključaju u granica-

ma tački ključanja benzina (gazolina), dok se pri tome lakši gasovi i propan segregiraju i uklanjaju iz postupka, a butanski se sadržaj krakira pod odabranim radnim uslovima, da bi se dobilo neposredno nešto benzina, a i još dalje količine propena i butena radi dalje polimerizacije.

Međutim, ovim se pronalaskom daje jedan postupak za konverziju butana u tečnosti, koje ključaju u granicama ključanja benzina i to sa visokom antidetonatorskom vrednosti, koji se sastoji u podvrgavanju butana pod pirolitičko-konverzionim uslovima temperature, pritiska i trajanja dodira, koji su podesni i povoljni da se ostvari znatna proizvodnja butena i propena usled nastalih pirolitičko-konverzionih reakcija, posle čega se proizvodi frakcioniraju u mešavinu postojećih gasova, koji sadrže poglavito vodonik i ugljovodonike sa manje od tri ugljenikova atoma u molekulu, u jednu srednju frakciju koja se sastoji u glavnom od parafina i olefina sa tri i četiri ugljenikova atoma u molekulu, i u tečnosti, koje ključaju u granicama tački ključanja benzina, pa se zatim srednja frakcija podvrgava tretiranju putem dodira sa katalizatorom od čvrste fosforne kiseline na temperaturi, pod pritiskom i za trajanje dodira, koji su povoljni za polimerizaciju propena i butena iz te srednje frakcije, posle čega se proizvodi ovog katalitičkog tretiranja frakcioniraju da se dobije gasna mešavina, koja se sastoji poglavito od ugljovodonika sa manje od četiri ugljenikova atoma u molekulu i koja se mešavina izdvaja iz postupka, dalje, jedna butanska frakcija, koja se vraća

natrag u postupak radi dalje pirolitičke konverzije, i tečni polimeri, koji ključaju u opsegu ključanja benzina i koji predstavljaju glavni proizvod ovog postupka.

U jednom specifičnom obliku izvođenja ovog postupka, pronalazak se sastoji od sledećeg niza ko-operativnih stupnjeva za izradu fluida za mešanje visoke antide-tonatorske vrednosti i to od težih sastojaka gasova proizvedenih krakiranjem:

1. Piroliza butana, izdvojenih iz gasova od krakiranja, prvobitno punjeni ili docnije dodavani spolja iz drugih izvora, pod uslovima temperature u granicama od 540 do 615°C., i pritiscima od 20 do 70 atmosfera;

2. Izdvajanje proizvoda pirolize butana, zajedno sa pridodatim gasovima sa relativno malim sadržajem propena i butena, u mešavinu lakih gasova, koja sadrži poglavito ugljovodonike sa manje od 3 ugljenikova atoma u molekulu, u jednu srednju frakciju koja se poglavito sastoji od ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma u molekulu obuhvatajući tu propan, propen, butane i butene i u jednu tešku frakciju, koja se sastoji od ugljovodonika, koji poglavito ključaju u granicama ključanja benzina;

3. Tretiranje srednje frakcije dodikom sa zrnastim katalizatorom od čvrste fosforne kiseline radi polimerizacije olefinskih jedinjenja;

4. Izdvajanje proizvoda polimerizacije u jednu gasnu mešavinu, koja sadrži poglavito samo ugljovodonike sa manje od tri ugljenikova atoma u molekulu i koji se izdvaja iz postupka, u zaostalu butansku frakciju koja se ponova vraća u postupak radi dalje pirolize, i u tačne olefinske polimere, koji ključaju u opsegu tački ključanja benzina.

Gornje kratko naznačenje stupnjeva u ovom postupku dopunjeno je u daljem mnogo detaljnijem opisu, koji tačnije definiše karakter pronalaska i njegovu komercijalnu i praktičnu vrednost. Radi ciljeva opisa i prikaza, daje se priloženi crtež, koji pokazuje, u opštom bočnom izgledu i upotrebom konvencionalnih slika, jedan raspored postrojenja u kome se postupak može izvoditi. Odnosne veličine raznih aparata i uređaja nisu prikazane u tačnim proporcijama, ali se na opšti način može sledovati tok i obavljanje postupka. Ima se ipak razumeti, da se s obzirom na šematički karakter crteža, ovaj pronalazak ne može ograničiti sasvim na prikazane detalje i proporcije, sem ukoliko bi oni bili od bitne važnosti po izvo-

denju ovog postupka.

Obraćajući se na crtež, rezervoar 3 služi za uklađivanje butana. Rezervoar 3 snabdeven je sa ulaznom cevi 1, koja sadrži slavinu 2 za prijem butana iz makojeg izvora. Butani mogu dolaziti kao prešli proizvodi pri frakcioniranju proizvoda proizvedenih pri stabilizovanju prvotnih ili prirodnih benzina, a takode i kao zaostale butanske mešavine posle polimerizacije butena u butansko-butenskim mešavinama, dobijenim pri stabilizaciji gasolina dobijenih krakiranjem. Ove butanske mešavine mogu ponekad sadržavati male proporcije nepretvorenih butena, koji, međutim, ne ometaju mnogo normalno izvođenje postupka. Zaostali butani, koji se radi ponovnog tretiranja vraćaju u postupak, a koji se proizvode frakcioniranjem gasnih mešavina upuštanih na raznim tačkama postrojenja za izvođenje postupka, mogu se uvoditi u rezervoar 3 putem cevi 119, kao što će to docnije biti potpunije objašnjeno.

Umesto da se otpočne sa pripremljenim butanskim mešavinama, one se mogu stvoriti uvođenjem onih krakiranih gasnih mešavina, koje se proizvode kao prešli, u postrojenjima za krakiranje ili stabiliziranje, i koji se poglavito sastoje od olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma. Ovo se uvođenje u postupak može vršiti neposredno i pre polimerišućeg stupnja, ili uvođenjem ukupne gasne mešavine, dobijene pri krakiranju petroleumskog ulja, u postupak ispred separatora za izdvajanje lakih gasova, odnosno, „demetanizatora“, koji će docnije detaljno biti objašnjen. U drugom preinačenju, nečisti butan, kao na primer frakcija, proizvedena pri frakcioniranju prirodnih gasova ili gasova iz rafinerija, može se upotrebiti kao izvorno punjenje, upuštajući ga u postupak odmah posle polimerišućeg stupnja a taman ispred stupnja za frakcioniranje, koji će docnije biti opisan, pri čemu se mora primeniti uređaj za izdvajanje propana, ili „depropanizatora“, tako da se sastojci lakši od butana izdvajaju, a butanski sadržaj se upotrebi.

Pumpa 6 usisava tečni sadržaj taložnog rezervoara i to kroz cev 4 i kontrolnu slavinu 5, i izbacuje ga kroz cev 7 i slavinu 8 u grejač 9, koji je podešen da prima toplotu iz peći 10. Najradije upotrebljavani tip pumpe jeste onaj, koji je sposoban da razvije traženi pritisak u visini od 20 do 70 atmosfera, a grejač 9 je najradije izraden od cevi, koje su u stanju da izdrže zajedničko dejstvo navedenog pritiska

i temperature u visini od 560° do 615° C. Cevasti grejač je tako sagrađen, da se za vreme krakiranja butana u njemu, proizvodi optimalna količina lako polimerišućih olefina, ubrajajući tu i propen i razne butene. Po pravilu, procenat propena u mešavini gasova proizvedenih krakiranjem iznosiće oko 10% procenat butena približno 7-8% i procenat nepretvorenih butana približno 35 do 40%, mada ovaj procenat može u nekim slučajevima da varira između vrlo širokih granica, kao na primer, od 30 do 45%. Upotreba viših pritisaka obično ima za težnju, da se poveća relativna proizvodnja materijala, koji ključa u opsegu benzina, tako da se shodnim podešavanjem ovog faktora, relativna proporcija pirolitičkih i katalitičkih proizvoda može donekle regulisati.

Obraćajući se ponova na crtež, proizvodi od pirolize butana prolaze kroz cev 11 i slavinu 12, i rashlađuju se i delimično kondenziraju za vreme prolaska kroz vazdušni hladnjak 13 i vodom hlađeni kondenzator 14. Umesto rashlađivača 13 može se postaviti uređaj za izmenu toplote, ako se to želi, tako da se toplota iz gasova iskorišćuje za ponovno preključavanje refluksa na raznim tačkama postrojenja, što će docnije biti opisano, mada spojevi za ostvarenje ovog čuvanja i uštede toplote nisu na crtežu prikazani, pošto su ti uređaji manje više očividni i neophodni radi ekonomičnog izvođenja postupka. Rashlađeni proizvodi odlaze kroz cev 15 i slavinu 16 u „demetanizatorski toranj” 25. Pre upuštanja ovih proizvoda u toranj, gasne mešavine, koje se mogu označiti kao „razblaženi” gasovi sa sadržajem olefina, mogu se uvoditi kroz cev 23 i slavinu 24. Ti se gasovi mogu sastojati od mešavina, isparenih iz primarnih prijemnika postrojenja za krakiranje, i onih mešavina, koje se proizvode pravoliniskom pirolizom ili katalitičkom dehidrogenacijom propena i butana.

U demetanizatoru 25 izdvajaju se gasovi lakši od propena i odlaze kroz ispusnu cev 27, u kojoj se nalazi slavinu 28. Stabilizirana frakcija političkog gazolina iskorišćuje se u gornjem delu ovog tornja u dovoljnoj količini da se spreči gubitak prekomernih količina propena i težih gasova zajedno sa tim gasovima. Izdvajanje lakih gasova od težeg materijala obavlja se još i upotrebom zavojnice 26 za preključavanje, kroz koju se propušta vodena para ili neki drugi vreo fluid radi davanja potrebne toplote za ovo izdvajanje. Ovaj kazan za ključanje najradije se

iskorišćuje pod takvim uslovima, da se osigura skoro potpuno otklanjanje gasova, lakših od propena iz težih sastojaka, a potreba za prilično niskim radnim temperaturama u ovom stupnju za izdvajanje može se lako i preimućstveno otkloniti time, što se frakcioniranje i preključavanje izvrše pod bitno nadatmosferskim pritiskom, na primer 15 ili više atmosfera. Kada se radi sa pritiskom od približno 20 atmosfera, tome odgovara temperatura dna od oko 82° C.

Tečni proizvodi, koji se skupljaju na dnu demetanizatora 25 i koji se sastoji od rastvora težih ugljovodoničnih gasova u pirolitičkom gazolinu, prolaze kroz cev 29 i slavinu 30, i odlaze u debutanizator 31, u kome se održavaju potrebni uslovi za izvođenje izdvajanja butana iz pirolitičkog gazolina, da bi se obavilo skoro potpuno otklanjanje olefina, koji se mogu polimerisati i to zajedno sa njima odgovarajućim parafinima. Ovo debutaniziranje najradije se vrši na način, koji je sličan onom, upotrebljenim u tornju 25 za demetaniziranje, naime, putem frakcioniranja pod bitno nadatmosferskim pritiskom od približno 10 ili više atmosfera. Pri radu pod pritiskom od 17 atmosfera, tome odgovarajući upotrebljena temperatura na dnu tornja iznosi približno 227°C., koja se postiže upotrebom grejača 31' u kome se upotrebljava vodena para ili koji drugi podesan vrel fluid za davanje potrebne toplote. Proizvodi, koji iz ovog tornja prelaze, odlaze kroz cev 32 i slavine 33 i 34, pri čemu se jedan deo odvodi kroz cev 35 i slavinu 36 da se dobije refluksna tečnost. Ovi prelazeći proizvodi sastoje se poglavito od propena, propena, butana i butena. Deo, koji odlazi kroz cev 35 i slavinu 36, kondenzuje se u hladnjaku 37 i teče kroz cev 38 i slavinu 39 i odlazi u prijemnik 40, koji je snabdeven sa konvencionalnom ispusnom cev 41 i slavinom 42 za ispuštanje gasova. Dobijena mešavina tečnosti vraća se natrag kroz cev 43 i slavinu 44 i odlazi u pumpu 45, koja zatim kroz cev 46 i slavinu 47 istiskuje tečnost u debutanizator u dovoljnoj količini da se spreči suvišan gubitak pirolitičkog gazolina sa proizvodima, koji prelaze.

Tečnost, koja se skuplja na dnu debutanizatora sastojaće se od normalno tečnih pirolitičkih proizvoda iz stupnja za krakiranje, i ti se proizvodi izvlače kroz cev 48 i slavinu 39. Jedna pobočna cev 56 i slavinu 57 omogućavaju neposredno izdvajanje tih proizvoda radi uskladištenja i docnijeg mešanja sa naknadno

proizvedenim katalitičkim primerima, ako se to želi. Pumpa 50 uzima određene proporcije ovog tečnog proizvoda i ubacuje ga kroz cev 51 i slavinu 52 u hladnjak 53, pa zatim kroz cev 54 i slavinu 55 u gornji deo tornja za demetaniziranje, gde taj proizvod služi kao selektivni apsorpcioni medijum, kao što je to napred bilo naznačeno i opisano. Obično hladnjak 53 radi sa vodom pri normalnoj atmosferskoj temperaturi. Jedan deo tečnosti, koju goni pumpa 50, može se skrenuti iz cevi 51 u cev 58 a odatle kroz slavinu 59 u cev 56 a odatle u skladište, čime se postiže još jedna mogućnost kontrolisanja i regulisanja rada u demetanizatoru.

Gornji proizvod iz debutanizatora 31, koji se ne izdvajaju radi ponovnog proticanja i tretiranja, odlaze kroz slavinu 34 u postrojenje za polimerizaciju, u kome se upotrebljava najradije kakav katalizator, koji sadrži čvrstu fosfornu kiselinu. U toj tački, propansko-butanske frakcije mogu se uvesti radi povećanja proizvodnje gazolinskih polimernih frakcija u prethodnim stupnjevima postupka. Te se propansko-butanske frakcije mogu poglavito sastojati od parafina, u kome slučaja one predstavljaju gornje - prelazne proizvode iz stabilizatora, koji dejstvuju da smanje pritisak isparivanja prirodnih ili prvotočnih gazolina, ili mogu sadržavati relativno velike procenat propilena i butilena, kao što se to može naći u sličnim prelazećim proizvodima iz stabilizatora kada se tretiraju krakirani gazolin ili nafte. Prema tome, te se frakcije uvode kroz cev 17 i slavinu 18 bilo u tečnom, bilo u gasovitom stanju a pod dovoljnim pritiskom da se osigura njihov pravilan tok. U toj tački uvodi se i regulisana količina vode kroz cev 19 i slavinu 20, da bi se pravilno održala vlažnost gasova, tako da se održava ravnoteža između pritiska pare vodenog sadržaja u fosfornim kiselinama u zrnastom katalizatoru, i pritiska vodene pare prisutne u gasovima, te da se tako osigura prilično stabilan sastav fosfornih kiselina, što je od bitnosti za efikasno i bitno ravnomerno i postojano polimerišuće dejstvo. Po pravilu, količine vodene pare od 1 do 5% u gasnoj mešavini treba da budu prisutne, mada ovo može da varira prema sastavu gasova a takode i prema sastavu i aktivnom stanju katalizatora.

Postrojenje za polimerizaciju sastoji se bitno od jednog grejača 60 postavljeneog da prima toplotu od peći 61, i od jednog niza vertikalnih cilindričnih komora

za tretiranje označenih sa 68 i 75, koje sadrže slojeve zrnastog katalizatora od čvrste fosforne kiseline. Na crtežu su prikazane samo dve komore, da se ukaže na mogućnost da se makoji potreban broj takvih komora može upotrebiti u rednom ili paralelnom poretku, mada po pravilu najradije se iskorišćuje serijski ili redni poredak, sa alternativnim reaktiviranjem komora, koje su postepeno postale zagadene talogom ugljeničnog materijala i tako postale ne-efikasne. Nađeno je, da je od naročite koristi da se gasna mešavina, koja sadrži olefina, dovodi u dodir sukcesivno sa katalitičkim slojevima sve opadajuće katalitične aktivnosti, a da se pri tome i istovremeno temperatura sve više povećava, tako da najmrniji gas dolazi do dodira sa najaktivnijim katalizatorom pri najnižoj temperaturi, dok preostali gasni tok, u tački gde sadrži najmanji procenat olefina, dolazi u dodir, na nešto većoj temperaturi, sa katalizatorom, koji je najslabiji ili najutrošeniji usled nagomilavanja ugljeničnog materijala.

Pri izvođenju postupka sa rednim tokom, zagrežani proizvodi iz grejača 60 prolaze kroz cev 62 i slavinu 63, pri čemu su slavine 64 i 71' zatvorene, i odlaze kroz ogranak 66 i slavinu 67, u polimerizator 68 i to odozgo na dole; ovaj tok odozgo na dole ima to preimućstvo da se može ocediti tečnost, koja bi se mogla tu kondenzovati. Delimično konvertovana mešavina sa sadržajem olefina odlazi kroz cev 69 i slavinu 70, pri čemu su slavina 71 i 72' zatvorene, i odlazi nagore kroz cev 73 i slavinu 74, pa kroz produžnu cev 62 i slavinu 65 u polimerizator 75, odakle svi proizvodi odlaze kroz cev 76 i slavinu 77 i ulaze u uređaje za rashlađivanje i kondenziranje, prolazeći kroz produžetak cevi 69 i slavinu 72. Cev 70' i slavina 71' prikazani su kao povratna linija koja može da odnese delimično tretiranu gasnu mešavinu sa sadržajem olefina, natrag u toranj za katalizu, i to u jedan od tornjeva, koji će u tome vremenu predstavljati donji stupanj katalizatorove upotrebe, pri čemu je polimerizator 75 prvi od serije i sadrži najaktivniji katalizator, te se prvobitna gasna mešavina uvodi neposredno u njega kroz cevi 64 i 65, dok su tada slavine 67, 70 i 71 i 74 zatvorene. Proizvodi iz poslednjeg od niza polimerizatora odvođeni se u tome slučaju kroz cev 69 i slavinu 72' do uređaja za hlađenje i kondenzaciju. U nizovima, koji sadrže više od dva tornja, drugi neki toranj može biti u to vreme pod-

vrgnut reaktiviranju za vreme ovog stupnja.

Kod rada sa paralelno povezanim tornjevima, prethodno zagrejana gasna mešavina sa sadržajem olefina, upušta se u polimerizatore 68 i 75 pomoću cevi 66 i slavine 67, i cevi 62 i slavine 65, pri čemu su slavine 74, 71' i 72' zatvorene. Proizvodi napuštaju polimerizator 68 kroz cev 69 i slavine 70 i 71, a iz polimerizatora 75, proizvodi odlaze kroz cev 76 i slavinu 77.

Vrsta katalizatora, koja se najradije upotrebljava za polimerizaciju propena i butena, označava se obično kao „čvrsta fosforna kiselina“. Ova vrsta katalizatora priprema se stupnjevima mešanja suviše fosforne kiseline, kao što je orto- ili piro-kiselina, sa relativno inertnim adsorbirajućim nosačem, kao što je kizelgur, ili neki drugi silicijumski materijal; mešanje se vrši sve dok se ne dobije gusto testo, koje se kalcinira na temperaturama u visini od 290° do 345° C., sve dok sadržaj kiseline ne odgovara približno većoj dehidraciji nego što je u piro-fosfornoj kiselini, pa se zatim dobijeni kolač samelje i poseje da se dobije katalitično zrnevlje, koje prolazi kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar. Ova se procedura može donekle menjati i preuđavati istiskivanjem prvobitne kašaste mase u sitne i određene oblike ravnomerne veličine, koji se mogu naknadno kalcinirati. Dalje preuđavanje sastoji se u „pregorevanju“ prvobitne mešavine kiseline i nosećeg materijala, uz naknadno hidratisanje dodirrom sa vodenom parom na temperaturama u visini od 250° C., radi hidratisanja kiselinskog sadržaja u katalitičnom zrnevlju radi postizanja sastava, koji najpribližnije odgovara piro-kiselini, čija je formula $H_4P_2O_7$. Tačni sastav aktivnog kiselinskog sastojka u tim katalizatorima vrlo je teško odrediti usled prisustva kompleksa, siliko-fosforne kiseline koji jako smeta pri izvođenju obične analize.

Katalizatori od čvrste fosforne kiseline uopšte se odlikuju vrlo blagom i selektivnom polimerišućom akcijom, koja omogućava proizvodnju nisko ključajućih polimera (poglavito dimera i trimera i mešoviti polimera) propena i butena, bez pospešavanja nepoželjnih pobočnih reakcija, kao što su oksidisanje, radi stvaranja nekorisnih nuzgrednih proizvoda, i proizvodnja visoko ključajućih smolastih proizvoda i stvaranja više manje postojanih intermedijarnih katalitičkih kom-

pleksa. Ti se katalizatori mogu neprekidno upotrebljavati za vrlo dugo vreme pod pravičnim radnim uslovima, i sa gasnim mešavinama sa sadržajem ofelina, ali bez visoko ključajućih ugljovodoničnih para i sumpor-vodonika, i kada se jedanput zagađe suvišnim talogom ugljeničnog materijala, mogu se reaktivirati do svoje prvobitne aktivnosti, jednostavnom oksidacijom koja uklanja taj ugljenični talog. U slučaju da su katalitične mase jako karbonizirane, mora se obratiti pažnja da se spreči prekomerno povećanje temperature u velikim masama tog materijala, te se to najbolje postiže započinjanjem oksidacije pomoću gasne mešavine iz dimnjaka, koja sadrži veoma mali procenat kiseonika, postignut sagorevanjem sa nešto većim suviškom vazduha, uz postepeno povećavanje sadržaja kiseonika, sve dok se najzad ne upusti sasvim čist vazduh. Pri upotrebi gasnih mešavina iz dimnjaka, potrebno je da se sadržaj vodene pare drži ispod 3% po zapremini da bi se postigli najbolji rezultati. Razlozi za to nisu sasvim dobro poznati, ali su eksperimenti definitivno potvrdili taj uslov. Gasne mešavine iz dimnjaka, koje se upotrebljavaju za regenerativne namene, obično se proizvode sagorevanjem goriva pod nadatmosferskim pritiskom, posle čega se gasovi rashlade i prosuše da se smanji njihov sadržaj vlage pa se potom ponovo zagrevaju u uređajima za izmenu toplote, ili nekim drugim uređajima.

Pri najradijem izvođenju ovog postupka, upotrebljene temperature za polimerisanje obično se kreću u granicama od 205° do 288° C, pod pritiscima, koji mogu varirati između 10 i 70 atmosfera. Kao što je to već ranije bilo napomenuto, najviša temperatura može se upotrebiti u tornjevima na kraju serije. Pritisak se može na najpodesniji način podešavati da bi se varirala dužina trajanja dodira i kapacitet reaktora, te se izvesne koristi i preimućstva mogu postići upotrebom većih pritisaka, koji su više nego proporcionalni tome povećanju pritiska i to u toliko, da se relativno veće količine nisko ključajućih frakcija, kao dimeri butena, mogu proizvesti mnogo radije i lakše nego dodeceni i viša jedinjenja, koja odgovaraju trimerima, tetramerima itd. Temperatura teži da se penje usled egzotermične prirode polimerišućih reakcija, te se međuvremena rashlađujuća sredstva mogu postaviti između raznih odvojenih

polimerizatora, ako se to naročito želi, mada ta rashladujuća sredstva nisu prikazana na crtežu.

Pri najradije primenjivanom načinu izvođenja ovog postupka, ukupni proizvod polimera i nepretvorenih gasova propušta se kroz kondenzator 78 pa kroz spuštajuću cev 79 i slavinu 80 ulazi u prijemnik 81, koji je snabdeven sa uobičajenom cevi 82 za ispuštanje gasova i odgovarajućom slavinom 83. Naredni stupanj u postupku jeste selektivno izdvajanje propana i lakših ugljovodonika, i ovaj se stupanj izvodi u depropanizatoru 89, u koji se prenose tečni proizvodi iz prijemnika 81 pomoću cevi 84 i slavine 85 pumpe 86 i izlazne cevi 87 sa slavinom 88. Pre upuštanja polimernih proizvoda u depropanizator, mogu se upustiti i gasne mešavine koje sadrže butana i to kroz cev 97 i slavinu 88'. Ove se mešavine mogu sastojati od frakcija proizvedenih od prirodnih gasova ili od gasova iz postrojenja za rafineriju, samo ako u njima ima dovoljno butana da se njihova upotreba rentira.

Mada se mogu primeniti i iskoristiti makoji podesni radni uslovi za selektivno izdvajanje propana i lakših ugljovodonika iz proizvoda polimerizacionog tretiranja, nadenno je od koristi da se depropanizator 89 iskorišćuje pod uslovima podesnim za frakcioniranje, a koji obuhvataju izvestan veći nadatmosferski pritisak recimo 10 atmosfera ili više.

Najradije primenjivani radni uslovi u depropanizatoru 89 jesu približno 17 atmosfera i temperatura gornjeg sloja od oko 40°C. Temperatura na dnu održava se na približno 116°C., pomoću grejača 90 koji može upotrebljavati vodenu paru ili fluide iz ovog postupka kao izvor potrebne toplote. Prelazeći proizvodi iz depropanizatora 89 odlaze kroz cev 91 i slavinu 92, i kondenzuju se za vreme prolaza kroz kondenzator 93, u kome vlada dovoljno niska temperatura da se zgusnu ugljovodonici sa tri ugljenikova atoma, koji zatim odlaze zajedno sa nekonkondenzovanim gasovima kroz cev 94 i slavinu 95 i ulaze u prijemnik 96, iz kojeg se stalni gasovi ispuštaju kroz cev 97 i slavinu 98. Da bi se regulisala temperatura u gornjim slojevima depropanizatora 89, tečnost iz prijemnika 96 vraća se kroz cev 99 i slavinu 100, pumpu 101 i povratnu cev 102 i njenu slavinu 103.

Za proizvodnju krajnjih i željenih tečnih olefinskih proizvoda, materijal os-

loboden od propana, koji se odvaja sa dna tornja 89, propušta se kroz cev 104 i slavinu 105 i ide u krajnji stabilizator 106, koji dejstvuje u cilju uklanjanja bitno samo butana, kao prelazećeg proizvoda pošto pri pravilnom izvođenju postupka u polimerizacionom postrojenju, svi se ugljovodonici sa četiri ugljenikova atoma polimerišu, a ugljovodonici sa tri ugljenikova atoma, i oni lakši, izdvajaju se u depropanizatoru. U stabilizatoru nalazi se grejač 107 koji može iskorišćavati makoji izvor toplote, koji se ima na raspoloženju, kao vodenu paru ili fluide iz postupka sa dovoljno toplote. Ovaj stabilizator, koji se može iskorišćavati pod podesnim pritiskom, na primer 3 ili više atmosfera, u najradije primenjivanom načinu izvođenja postupka, iskorišćuje se pod pritiscima u visini od 6,8 atmosfera i na temperaturi gornjeg sloja od 66°C., pri čemu zagrevajuće sredstvo održava temperaturu na dnu od približno 135° do 163°C. Prelazeći proizvodi iz ovog stabilizatora 106 odlaze kroz cev 108 i slavinu 109, i prolaze kroz kondenzator 110, koji se održava na približno 32°C., ili niže i pod pritiskom od 3,4 atmosfera, pri čemu kondenzovani butani prolaze kroz cev 111 i slavinu 112 i odlaze u prijemnik 113, koji je snabdeven ispusnom cevi 114 i slavinom 115 za održavanje pritiska u cevovodima putem ispuštanja svakog suviška stalnih gasova, koji bi se mogli sakupiti na tome mestu. Dabi se održala potrebna temperatura u gornjim slojevima tornja, određena količina kondenzovanih prelazećih proizvoda ponova se vraća u gornje slojeve stabilizatorskog tornja, i to putem cevi 116 i slavine 117, pumpe 118, cevi 119 i slavine 120 i ograničene cevi 122 i slavine 123, tako da glavni proizvod i količina butana odlazi kroz slavinu 121 natrag u skupljajući prijemnik ili rezervoar 3 radi daljeg tretiranja.

Stabilizovani polimeri, koji su glavni proizvod ovoga postupka, izvlače se sa dna stabilizatorskog tornja 106 kroz cev 124 i slavinu 125.

Iz prednjeg opisa postaje očividno da ovaj pronalazak pruža praktičan i korisno izvodljiv način za iskorišćenje viška butanske proizvodnje, koja se javlja pri rafiniranju petroleuma. Izvesna preinačenja u temperaturama i pritiscima, koji su inače ovde naznačeni, i pravcu fluidnog toka, mogu se vršiti a da se pri tome niukoliko ne odstupi ili izađe izvan opsega ovog pronalaska, naročito s obzirom da punjenje izvornim materijalom može sadržavati razne količine izo- i normalnih butana, koji va-

riraju u svojoj podobnosti za pirolizu radi stvaranja odgovarajućih olefina, koji opet imaju različite i promenljive podobnosti za polimerizaciju. Šta više, izvesna odstupanja i varijacije u sastavu polimerišućih katalizatora mogu postati preporučljiva pod raznim radnim okolnostima tako, da iako je ovaj postupak prikazan i ocrtan u svojoj bitnosti, ipak se ne sme tumačiti i ograničavati samo tačno na slike i cifre navedene u opisnom delu.

Sledeći primer izvođenja postupka damo da bi se prikazala priroda i vrsta proizvoda, koji se mogu očekivati pri normalnom izvođenju postupka. Tablica I prikazuje proizvode dobijene na raznim tačkama duž fluidnog toka.

Iz pomenute tablice može se videti da se javlja proizvodnja tečnosti, koja je označena kao »tečni polimer«, pošto nema boljeg izraza, još u primarnom pirolitičnom stupnju, a čija je količina mala u odnosu na izvorni materijal. Isto tako se vidi, da dematnizator vrlo efektivno izdvaja sve ugljovodonike lakše od butena, zajedno sa prelazećim gasovima, mada se ipak relativno mala proporcija tih gasova nalazi i u zaostacima, odnosno, donjim proizvodima. Bitna odsutnost svih ugljovodonika, sem butana, u donjim proizvodima, odnosno, tečnostima iz depropanizatora i u prelazećim proizvodima iz stabilizatora, jasno je naznačena u tablici.

Tablica I
Analize intermediarnih i krajnjih proizvoda
(Analiza gasa, % po zapremini).

	Sirovo punjenje	Kombinovano punjenje	Pirolizirani gas	Gas iz Demetanizatora	Tečnosti iz Demetanizatora	Gas za polimerizaciju uređaj	Gas iz Depropanizatora	Tečnosti iz Depropanizatora	Gas iz Stabilizatora
Vodonika, H_2	—	—	1,3	4,3	—	—	—	—	—
Metana, CH_4	—	—	20,1	63,8	0,3	0,4	1,7	—	—
Etilena, C_2H_4	—	—	2,6	5,0	1,3	1,6	7,1	—	—
Etana, C_2H_6	—	—	10,0	19,3	4,9	6,0	27,6	—	—
Propena, C_3H_6	—	—	10,6	3,8	11,6	14,2	6,1	0,1	0,1
Propana, C_3H_8	5,0	5,0	9,8	3,8	10,6	13,0	56,6	1,1	1,2
n-Butena, $n-C_4H_8$	—	—	5,4	—	6,7	8,1	—	1,2	1,4
i-Butena, $i-C_4H_8$	—	—	1,6	—	2,0	2,4	—	0,4	0,5
n-Butana, $n-C_4H_{10}$	76	62,6	18,6	—	23,1	28,2	0,5	43,1	48,0
i-Butana, $i-C_4H_{10}$	19	32,4	17,5	—	21,3	26,1	0,4	39,9	48,8
Tečni Polimer	—	—	2,7	—	18,2	—	—	14,3	—

U tablici II dati su podaci za brzinu i srazmeru proticanja i količina koje se dobijaju u komercijalnim postrojenjima.

Tablica II

	Zapremina %	
Punjenje, kub. met. (tečnost)/radni dan, . . .	175,3	100
Punjenje, kub. met. (gas)/dan	43,600	
Odnos ponovnog preradivanja,	0,9	
Kombinovano punjenje, kub. met. (teč.)/dan . . .	334,8	191
Konverzija BUTANA pri jednom propuštanju, . . .		50
Ukupna proizvodnja gazolina, kubna metra/radni dan,	64,56	36,8
Ukupni tečni polimer, kub. metra/radni dan, . . .	2,87	1,6
Gas za upotrebu u polimerizacionom stupnju, kubnih metara/radni dan,	72,500	

Dobitak proizvoda:

	% po zapremini	% po težini
Ukupni gazolinski polimer, (Krajnja tač. ključ.: 225°C) . . .	36,8	46,1
(Spec. težina: 0,8762)	1,6	2,4
Polimerske tečnosti, (Spec. težina: 0,8762)	1,6	2,4
Gas, (Spec. težina: 0,91)	61,1	51,5
		100,0
Ukupni pirolitički polimer, debutaniziran) (spec. težina 0,7587)	10,0	12,8
Ukupni pravi katalitički polimer,	23,9	31,2
Butan sadržan u ukupnom polimerskom gazolinu pritiska isparivanja od 0,68 atmosfera,	4,5	4,5
Gas iz postrojenja, kub. metara/radni dan, (spec. težina: 0,91)	49,800	

Može se videti iz gornje tablice, da se od tretirane butanske mešavine proizvelo ukupno otprilike 37% po zapremini polimera, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina), i ovi su polimeri imali oktanski broj od 80 do 90 sami po sebi, t.j. bez dodavanja ikakvih primesa.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za konverziju butana u tečnosti, koje ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina) i koje imaju veliku antidetonsku vrednost, naznačen

time, što se ti butani podvrgavaju pirolitičkoj konverziji pod uslovima temperature, pritiska i trajanja dodira, koji su podesni da se otvori bitna proizvodnja butena i propena od njega i to putem pirolitičkih konverzionih reakcija, što se proizvodi frakcioniraju u jednu mešavinu stalnih gasova, sastojećih se poglavito od vodonika i ugljovodonika sa manje od tri ugljenikova atoma u molekulu, jednu intermedijarnu frakciju sastojeću se poglavito od parafina i olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma u molekulu, i u tečnosti, koje ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina), što se pomenuta intermedijarna frakcija podvrgava dodiru sa katalizatorom, koji sadrži čvrste fosforne kiseline na temperaturi, pritisku i za trajanje dodira, koji su podesni da se izvrši polimerizacija propena i butena u toj intermedijarnoj frakciji, što se proizvodi dobijeni katalitičkim tretiranjem frakcioniraju da se dobije gasna mešavina sastojeća se poglavito od ugljovodonika sa manje od 4 ugljenikova atoma u molekulu, i koja se izdvaja iz postupka, jedna butanska frakcija, koja se vraća natrag radi dalje pirolitičke konverzije, i tečni polimeri koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina), i koji sačinjavaju glavni proizvod ovog postupka.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se butani podvrgavaju, u pirolitičkom konverzionom stupnju, temperaturama u visini od 540° do 615°, pod pritiscima u visini od 20 do 70 atmosfera.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se intermedijarne frakcije, izdvojene iz proizvoda pirolitičke konverzije dovode u dodir, u polimerizacionom stupnju ovog postupka, sa katalizatorom od čvrste fosforne kiseline i to na temperaturama u visini od 205° do 288°C., a pod nadatmosferskim pritiscima, najradije pod pritiskom od 10 do 70 atmosfera.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se intermedijarne frakcije, izdvojene iz proizvoda pirolitičke konverzije, dovode, u polimerizacionom stupnju, u dodiru sa čvrstim crnastim katalizatorom, koji se poglavito sastoji od prethodno kalcinirane mešavine velike proporcije fosforne kiseline i manje proporcije silicijumskog adsorbirajućeg materijala, najradije kizelgura.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se proizvodi, koji se dobijaju prilikom pirolitičke konverzije butana, frakcioniraju zajedno sa gasnim mešavinama, koje sadrže relativno male procenat ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, i koji se u postupak unose iz spoljnih izvora.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se intermedijarne frakcije, izdvojene iz proizvoda pirolitičke konverzije, podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline, zajedno sa drugim količinama sličnih frakcija unetih u postupak iz spoljnih izvora.

7. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se proizvodi, koji se dobijaju pri katalitičnom tretiranju u polimerizacionom stupnju postupka, fracioniraju zajedno sa parafinskim ugljovodoničnim mešavinama, koje se sastoje poglavito od butana i koje se unose u postupak iz spoljnih izvora.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se kombinovano napajanje butana, dobijenih izvan postrojenja za ovaj postupak, i butana, dobijenih iz postrojenja za izvođenje ovog postupka, podvrgava, u jednoj zagrevajućoj zoni i pod pritiskom od 20 do 70 atmosfera na temperaturi od 560° do 615°C., regulisanoj konverziji za toliko vreme, koliko je potrebno da nastali proizvodi iz ovog stupnja još sadrže od 30 do 45%, a najradije i preimućstveno oko 35—40%, nepretvorenih butana.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se kombinovano napajanje butana, dobijenih izvan postrojenja za ovaj postupak i butana dobijenih iz postrojenja za izvođenje ovog postupka, podvrgava, u cevastoj zagrevajućoj zoni, regulisanim konverzionim uslovima temperature, pritiska i trajanja pa se dobijeni konverzioni proizvodi rashlade pa zatim fracioniraju u jednoj prvoj fracionirajućoj zoni, sa čijeg se vrha izdvaja mešavina stalnih gasova, sastojeća se poglavito od vodonika i ugljovodonika sa manje od 3 ugljenikova atoma u molekulu; što se preostali višlje ključajući proizvodi izdvojeni u pomenutoj prvoj fracionirajućoj zoni, podvrgavaju u jednoj drugoj fracionirajućoj zoni daljem fracioniranju, radi razdvajanja intermedijarne frakcije, sastojeće se poglavito od parafina i olefina sa 3 i 4 ugljenikova atoma u molekulu, od tečnosti koje ključaju u opsegu gazolina (benzina), pri čemu se ta intermedijarna frakcija i pomenute tečnosti odvojeno ispuštaju iz te druge frak-

cionirajuće zone, pa se pomenuta intermedijarna frakcija zagreva u cevastom grejaču do temperature u granicama od 205° do 288°C., posle čega se odvodi pod nadatmosferskim pritiskom nadole kroz masu čvrstog katalitičnog zrnevlja od prethodno kalcinirane fosforne kiseline, koja je masa sadržana u jednoj ili više na red povezanih i raspoređenih katalitičkih tornjeva, pa se dobijeni proizvodi iz donjeg dela poslednjeg katalitičnog tornja podvrgavaju rashlađivanju pa zatim fracioniranju u trećoj fracionirajućoj zoni, pri čemu se jedna mešavina gasova, sastojeća se poglavito od ugljovodonika sa manje od 4 ugljenikova atoma u molekulu, izdvaja iz proizvoda polimerizacionog tretiranja u toj fracionirajućoj zoni i izbacuje se izvan ovog postupka, a preostali proizvodi, izdvojeni u toj trećoj fracionirajućoj zoni, podvrgavaju daljem fracioniranju u četvrtoj fracionirajućoj zoni, gde se izdvajaju polimeri, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina) i koji se zatim stabilizuju isterivanjem prekomernih količina butana, pri čemu se te suviše količine butana, oslobodene u toj čvrstoj fracionirajućoj zoni, vraćaju natrag u zagrevajuću zonu stupnja za pirolitičku konverziju u ovom postupku.

10. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što se fracioniranje u četiri fracionirajuće zone obavlja pod bitno nadatmosferskim pritiskom, najradije pod pritiskom, od više od 15 atmosfera u prvoj, više od 10 atmosfera u drugoj i trećoj, i više od 3 atmosfere u četvrtoj fracionirajućoj zoni.

11. Postupak prema zahtevu 9 ili 10, naznačen time, što frakcionalno izdvajanje mešavine stalnih gasova, koja se sastoji bitno od vodonika i ugljovodonika sa manje od 3 ugljenikova atoma u molekulu, od višlje ključajućih proizvoda u prvoj fracionirajućoj zoni, potpomaže protivstrujnim dodirom parovitih i gasovitih supstancija u toj zoni sa nekim apsorpcionim sredstvom, najradije sa tečnostima, koje ključaju u opsegu gazolina (benzina) i koje su izdvojene u drugoj fracionirajućoj zoni, pa se posle toga intermedijarna frakcija izdvaja iz tako zasićavanog apsorpcionog sredstva u toj drugoj fracionirajućoj zoni.



