

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 MARTA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14674

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

Postupak za konverziju normalno gasovitih ugljovodonika u ugljovodonične tečnosti.

Prijava od 30 novembra 1937.

Važi od 1 septembra 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 21 avgusta 1937 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak odnosi na konverziju normalno gasovitih mono-olefinskih ugljovodonika u tečne polimere, koji ključaju u granicama tački ključanja komercijalnih motornih goriva, koji se sa onim prvim mogu mešati radi poboljšanja anti-detonatorske vrednosti.

U bližem smislu, pronalazak se bavi jednom vrstom postupka, koji obuhvata ko-operativnu radnju međusobno spojenih ili povezanih stupnjeva, pomoću kojih se olefinski ugljovodonici, prisutni u gasovima one vrste, koja se proizvodi nuzgredno pri komercijalnom izvođenju krakiranja težih destilata i ostataka od petroleuma, a u glavnom cilju da se pri tome stvara gazolin (benzin), mogu rentabilno tretirati radi pretvaranja njihovog olefinskog sadržaja u vrednosne tečne polimere visoke antidetonatorske vrednosti, i koji na taj način povećavaju ukupan dobitak korisnih materija pri izvođenju postupka krakiranja; pri tome se navedeni polimeri odvojeno sakupljaju, a tako isto i drugi korisni nuzgredni proizvodi i to na takav način, da se postižu mnoga preimućstva.

Krakiranje ugljovodoničnih ulja, kao što se obično izvodi, obuhvata primarne reakcije dehidriranja i prekida spojeva između ugljenikovih atoma, i sekundarne reakcije, koje se tiču ponovnog spajanja primarnih radikala i olefina i ciklizacija, odnosno, zatvaranje ugljeničnog lanca. Prema tome, obično je nezasićenost svih krakirajućih proizvoda mnogo veća nego u odgovarajućim frakcijama, proizvedenim

pri redovnoj jednostavnoj destilaciji petroleuma.

Ova nezasićenost, u koliko ona dolazi od težnih mono-olefinskih, naftenskih ili cikličnih ugljovodonika, vrlo je povoljna jer ta jedinjenja imaju veću antidetonatorsku vrednost nego zasićena jedinjenja imaju veću antidetonatorsku vrednost nego zasićena jedinjenja istovremenog broja ugljenikovih atoma. Međutim, gasovi od krakiranja sačinjavaju vrlo znatan i važan gubitak, koji može iznositi skoro 10 do 15% po težini izvornog punjenja pri intenzivnom sprovođenju krakiranja ulja, te je baš cilj ovog pronalaska da stvori takav postupak, koji će omogućiti efikasno i praktično tretiranje gasnih mešavina od krakiranja, da bi se od njih dobili tečni polimeri od olefina, koji se nalaze u tim gasnim mešavinama. Kao što će se videti iz sledećeg detaljnog opisa, ovaj se cilj postiže nizom usko saradujućih stupnjeva, koji uopšte obuhvataju prethodno prečišćavanje gasne mešavine, ako je to potrebno, polimerizaciono tretiranje gasne mešavine, efektivno frakcioniranje proizvoda iz polimerizacionog stupnja, i proizvodnja glavnog rafiniranog proizvoda i vrednosnih nuzgrednih proizvoda, a takođe obuhvata i najradije izvođenje postupka uz upotrebu specifičnih katalizatora i specifičnih radnih uslova da se postigne polimerizacija, i jedan postupak za efikasno regenerisanje katalitičnog materijala, koji je već bio upotrebljavan.

Prema tome, ovaj pronalazak pruža mogućnost izvođenja jednog postupka za

proizvodnju ugljovodoničnih tečnosti, koje ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina) i imaju veliku antide-tonatorsku vrednost, i to putem polimerizacionog tretiranja jedne mešavine, koja se sastoji od normalno gasovitih ugljovodonika i koja sadrži znatne količine olefina; ovaj se postupak sastoji u tome, što se normalno gasoviti ugljovodonici u mešavini podvrgavaju polimerišućim uslovima temperature i pritiska, koji su podesni da pretvore bitne proporcije mešavine u ugljovodonike, koji ključaju u opsegu gazolina (benzina), što se svi proizvodi rashlađuju posle polimerizacionog tretiranja i iz njih se izdvaja tečnost, koja sadrži polimere, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina i nešto više, i sve rastvorene nisko ključajuće ugljovodonike; što se svi ugljovodonici sa manje od 4 ugljenikova atoma i znatan deo ili svi ugljovodonici sa 4 atoma izdvajaju iz te tečnosti putem stabilizacionog frakcionisanja, pri čemu se odvojeno sakupljaju bitno svi proizvodi polimerizacionog tretiranja, koji ključaju iznad opsega ključanja benzina (gazolina), i polimeri koji ključaju u opsegu ključanja gazolina, i to putem isparivanja i frakcioniranja stabiliziranog tečnog proizvoda da se dobiju željeni polimeri, koji ključaju u opsegu ključanja gazolina.

U najradije izvedenom obliku, postupak prema ovom pronalasku predviđa da se svi proizvodi, koji se dobijaju od polimerizacionog tretiranja, dovode u dodir sa tečnim apsorbujućim sredstvom, u kome se svi proizvodi, sem gasova, koji ključaju ispod propana, upijaju u nastali zasićeni apsorpcioni medijum, podvrgava se stabilizacionom frakcioniranju, pri čemu se njegovi normalno tečni sastojci izdvajaju, tako, da se odvojeno dobije jedna frakcija, koja se poglavito sastoji od gasova sa 3 ugljenikova atoma u molekulu, i jedna frakcija sastojeća se od gasova sa 4 ugljenikova atoma u molekulu, posle čega se normalno tečni sastojci zasićenog apsorpcionog sredstva frakcionirajući destiliraju, kada se već izdvoje od gasovitih frakcija, te se na taj način izdvajaju u tečni proizvod, koji sadrži bitno sve polimere, koji ključaju u opsegu ključanja gazolina i imaju visoku antide-tonatorsku vrednost, i u jedan tečni proizvod, koji ključa iznad opsega ključanja gazolina (benzina).

U jednom specifičnijem i naročito korisnom izvođenju ovog pronalaska, pronalazak obuhvata prethodno tretiranje gasnih mešavina, koje sadrže olefina, bitnih proporcija propena i butena sa bazisnim materijalom, kao rastvori hidroksida alkalnih metala, amina, kao trietanolamin,

suspenzije oksida zemno-alkalnih metala kao krečno mleko i tome slično radi smanjenja sadržaja sumpora, zatim, podvrgavanje tako tretiranih gasova dodiru sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline radi polimerizacije olefina, zatim apsorpciju zaostalih gasovitih proizvoda ovog postupka od strane tečnosti iz samog postupka radi sačuvanja ugljovodonika sa 3 i 4 ugljenikova atoma, zatim, stabilizaciono frakcioniranje tečnih proizvoda da se izluči deo ili svi ugljovodonici, koji imaju manje od 4 ugljenikova atoma u molekulu uz vraćanje prešlih proizvoda stabilizacionog frakcioniranja u regulisanim količinama natrag u polimerizacioni stupanj, zatim izdvajanje rastvorenog butana kao nuzgrednog proizvoda, zatim, neutralisanje debutaniziranih polimera i najzad, frakcioniranje ovih poslednjih, da se dobije destilovani proizvod željenih odlika, odnosno, osobina.

Razne među-saradujuće odlike ovog postupka mogu se izneti putem opisa jednog načina izvođenja, i u tome cilju priloženi su crteži, u kojima Slika 1 i slika 2 služe da na šematički način, i upotrebom konvencionalnih slika, prikažu u bočnom izgledu osnovne i bitne detalje jednog postrojenja, u kome se ovaj postupak može izvoditi.

Obraćajući se na crteže, u slučaju da se izvorni materijal za punjenje nalazi bilo u potpuno gasovitom ili potpuno tečnom stanju, ono se može unositi u postrojenje kroz cev 1 i slavinu 2, pa preko napojne pumpe 3, koja u slučaju gasovitih mešavina mora da je u obliku jednog kompresora, a u slučaju tečnih prelazećih proizvoda iz stabilizatora ili slično mora da je obična klipna ili centrifugalna pumpa. Pumpa 3 izbacuje materijal u cev 4 u kojoj su i slavine 5, 6, 7 i 8 koje omogućuju pravilan rad, kao što će to docnije biti objašnjeno. U slučaju da je izvorni materijal u mešovitom stanju, on se može uvoditi pod odgovarajućim pritiskom u jedan separator 30 i to kroz cev 28 i slavinu 29, tako da se gasovita i tečna faza mogu odvojeno skupljati i odvojeno tretirati.

U slučaju da se postrojenje napaja izvornim materijalom, koji je potpuno gasovit, ili je u potpuno tečnoj fazi, a potpuno je oslobođen od sumpora, tako da nije potrebno prethodno prečišćavajuće tretiranje, onda se taj materijal pušta neposredno u zagrevni element 9 koji je postavljen tako, da prima toplotu iz peći 10, tako da se mešavine sa sadržajem olefina dovedu na podesnu temperaturu za polimerizaciju olefina putem kataliziraju-

čeg dodira. U slučaju da se postrojenje napaja materijalom, koji sadrži prilično sumpora, na primer, 1,14 grama sumpora na 100 litara gasne mešavine, (poglavito u obliku sumpor-vodonika i nisko ključajućih merkaptana) mora se pribeci prethodnom tretiranju sa bazisnim vodenim rastvorima, radi izdvajanja sumpornih jedinjenja, tako da se izbegne fiksiranje sumpora za vreme polimerizacionog stupnja. Tako, u slučaju tečnog izvornog materijala, koji sadrži dosta sumpora, taj se materijal propušta kroz bočnu cev 11 i slavinu 12, pri čemu je slavina 6 zatvorena, pa odatle kroz cev 13 i slavinu 14 u mešalicu 15, koja prima bazisne rastvore kroz cev 35 i slavinu 36, pumpu 37, cev 38 i slavine 39 i 40. Kroz cev 13 mogu pridolaziti takođe i mešavine u tečnoj fazi iz separatora 30 i to preko cevi 33 i slavine 34. Cev 11' i njena slavina 12' omogućavaju ispuštanje materijala u mešovitoj fazi iz cevi 11 u separator 30, tako da se taj separator može međupostaviti da daje gasovite i tečne faze za razdvojeno tretiranje radi izdvajanja sumpora, naročito ako se to želi.

Za vreme prolaska kroz mešalicu, koja može sadržavati ili se sastojati od jednog tornja napunjenog inertnim popunjujućim materijalom, kao na primer komadi silicijum oksida ili perforirane pregrade, postiže se prislan dodir između izvornog materijala sa bazisnim rastvorom, posle čega se ceo materijal izbacuje kroz cev 16 i slavinu 17 u separator 18, gde se tretirani materijal i utrošeni ili delimično utrošeni rastvor razdvoje dejstvom zemljine teže. Ugljovodonična tečnost može se tada ispustiti kroz cev 19 i slavinu 20, kroz cev 21 i slavinu 22 natrag u cev 4, koja vodi do napred napomenutog prethodnog grejača 9. Delimično utrošeni alkalni rastvor može se iz separatora 18 ispustiti kroz cev 19' i slavinu 20' i može se vratiti natrag kroz cev 43 do ulazne strane pumpe za pogon alkalnog rastvora, i može se tako upotrebiti sve dok se njegova jačina ne utroši. Ispusna cev 43' i slavina 44' mogu se upotrebiti za izbacivanje utrošenog kaustičnog rastvora, koji nije sposoban za dalje tretiranje. Ta se cev može upotrebiti kada se slavina 45' zatvori.

U slučaju gasovitog izvornog materijala, on se može upuštati kroz dno tornja za tretiranje 25, i to kroz cev 23 i slavinu 24, i on prolazi nagore protivu struje nadole proticajućeg vodenog alkaličnog rastvora; toranj 25 ispunjen je sa inertnim komadima ili sadrži pravilno rasporedene pregradice, tanjiriće ili tome slično, koji osiguravaju efikasan dodir između gasa i tečnosti. Parovita ili gasovita faza iz sepa-

ratora 30 može se takođe upuštati u cev 23 i to putem cevi 31 i slavine 32. Tretirana gasovita mešavina napušta gornji deo tornja 25 kroz cev 26 i slavinu 27 i ulazi u cev 21, pa se vraća natrag u cev 4 kao što je to napred napisano za tečnu fazu. Bazisni rastvori upuštaju se kroz vrh tornja 25 i to kroz cev 41 i slavinu 42 a istrošeni ili samo delimično istrošeni rastvor može se ponova vraćati radi dalje upotrebe, ili se može izbaciti kroz cev 43 ili slavinu 44, koja se nalazi na dnu tornja.

Materijal za punjenje, koji je bio ili nije bio prethodno tretiran radi čišćenja, mora da primi izvesnu određenu i regulisanu količinu vode, koja se uvodi kroz cev 45 i slavinu 46, pre nego što se zagreje do temperature, koja je podesna za dodir sa polimerišućim katalizatorom. Razlog za ovo dodavanje vode biće docnije objašnjeno, kada se budu objašnjavale osobine i dejstvo katalizatora, ali se uopšte može reći u vezi sa ovim, da je iskustvo pokazalo da je potrebno održavati približno 2 do 5% vodene pare u gasovitom ili parovitim mešavinama, koje se polimerišu pomoću katalizatora od čvrste fosforne kiseline, da bi se održao pravilan sastav aktivnog katalitičnog materijala, koji se inače podvrgava postepenoj dehidraciji pod uobičajenim opsezima radnih uslova, tako da bi se njegova katalitična aktivnost smanjila mnogo brže, nego ako se to smanjivanje može pripisati samo taloženju ugljeničnog materijala.

Temperatura, do koje se materijal punjenja zagreva za vreme prolaska kroz grejač 9, zavisiće od izvsnog broja činjenica, između kojih se mogu pomenuti: procenat viših olefina prisutnih u mešavini, obuhvatajući tu propen i butene, relativne proporcije raznih olefina, efikasnost upotrebljenog katalizatora, i uopšte, vrsta željenog polimera. Međutim, kada se tretira izvorni materijal, koji se sastoji od mešavina gasova nastalih pri krakiranju, koje sadrže od 8% do 25% tako zvanih „viših olefina“, ubrajajući tu propen i butene, najčešće primenjivani opseg temperatura jeste od 150° do 288° C., a najradije između granica od približno 177° do 232° C., i to pod pritiskom od približno 6,8 do 24 atmosfere. U slučaju frakcija, koje su prošle gore iz stabilizatora, i koje mogu sadržavati od 25% do 40% viših olefina, i bitno nimalo ugljovodonika sa manje od 3 ugljenikova atoma u molekulu, najradije primenjivane temperature jesu između 150° i 260° C., a pritisci između 6,8 do 24 atmosfere. Prethodno zagrejana mešavina, odnosno, izvorni materijal, prelazi u skupljač 47 koji je snabdeven slavinom 48 i

ograničnim cevima, koje vode do svih, od više njih, tornjeva za polimerizaciju, i čiji su delovi označeni sa brojevima, koji označavaju njihovu odnosnu vezu. Tako na primer, bočne cevi 49, 49', 49'' i 49''' i njihove slavine 50, 50', 50'', i 50''' vode ka polimerišućim tornjevima 51, 51', 51'', i 51''', koji sadrže podesne katalizatore kao što je najradije upotrebljavani polimerišući katalizator, koji će dočnije biti opisan. Posle proticanja na dole kroz katalitične slojeve, proizvodi iz ma kojeg od tih tornjeva prolaze kroz cevi 55, 55', 55'' i 55''' u kojima se nalaze odgovarajuće slavine 56, 56', 56'' i 56''', i 57, 57', 57'' i 57''', i odlaze u zajednički skupljač iz kojeg najzad odlaze prema postrojenju za frakcioniranje i za izdvajanje, koji sačinjavaju ostatak celog postrojenja. Do sada prikazana paralelna veza omogućava uvođenje izvornog materijala u makoji od čitavog niza tornjeva, a takode i izvlačenje proizvoda sa dna makojeg od tih tornjeva. Da bi se omogućilo redno ili serijsko izvođenje postupka, predviđene su spojne cevi 58, 58', 58'' i 58''' u kojima se nalaze slavine 59, 59' 59'', i 59''' i koje vode u cevi 49, 49', 49'', 49'''.

Serijski ili redno izvođenje tretiranja u krajevima sa polimerizacionim katalizatorom samo u jednom pravcu i iskorišćujući spojeve prikazana na crtežu, nađeno je da predstavlja najpraktičniji način. Sa četiri tornja, kako je prikazano, primarna veza (označujući tornjeve 51, 51', 51'' i 51''' kao 1, 2, 3 i 4) obuhvata 2, 3 i 4, dok se toranj 1 drži u rezervi. Utvrđeno je da se zagađivanje polimerizacionog katalizatora počinje sve dok se primarne reakcije polimerisanja ne razviju dotle, da jedan mali deo prostih polimera počinje da trpi prekomerno polimerisanje i time počinje da stvara male ali određene količine katanastog i lako karbonizirajućeg materijala. Obično je ova pojava takve prirode, da se poslednji toranj u seriji mnogo pre stavi van dejstva nego prvi tornjevi, te se tada taj poslednji toranj obide, kako bi se omogućilo njegovo regenerisanje pre nego što bi se ponova upotrebio. U sledećoj tablici prikazan je normalan ciklus toka u nizu tornjeva, od kojih su tri uvek u serijskom radu, dok jedan od njih trpi regeneraciju. Toranj, koji se reaktivira, jeste baš onaj, koji je odmah pre toga bio poslednji u seriji i koji će se zatim pustiti u rad kao prvi, kada se obavi regeneriranje.

	Tornjevi u radu u seriji:	Tornjevi koji se regeneriraju:
Prvi niz,	2—3—4	—
Drugi niz,	1—2—3	4
Treći niz,	4—1—2	3
Četvrti niz,	3—4—1	2
Peti niz,	2—3—4	1

Gore je izložen najradije praktikovan ciklus tokova kroz tornjeve. Razume se da se i drugi raspored ili paralelan tok može primeniti ako se nađe za korisno u nekim specifičnim slučajevima.

Katalizator, koji se najradije upotrebljava u ovom postupku, već je ranije bio pomenut pod imenom „katalizator od čvrste fosforne kiseline“. Katalizator te vrste priprema se opštim radnjama, kao što je mešanje fosforne kiseline sa relativno inertnim adsorbirajućim materijalom, najradije silicijumske prirode, kao što je kizelgur, sve dok se ne dobije testo, koje se u najvećoj proporciji sastoji od kiseline, računato po težini, posle čega se testasta mešavina zagreva do temperatura u približnim granicama od 288° do 400° C., da bi se dobio čvrsti kolač, koji se zatim samelje i proseje uz predostrožnost da se izbegava dodir sa vlažnim vazduhom, te se tako dobije zrnavlje približno iste veličine; to se zrnavlje zatim hidratiše dodiranjem sa pregrejanom vodenom parom a temperaturama od približno 266° C., i pod atmosferskim pritiskom, da bi se postigao stepen hidratisanja fosforne kiseline, koji odgovara maksimalnoj katalitičnoj aktivnosti. Ovaj se postupak može donekle varirati tako, što se primenjuju postupci za istiskivanje ili kalupovanje malih delića ili zrnavlja jednodobrazne veličine i oblika pre nego što se masa kalcinira. Mada je teško analizirati katalitične kompozicije, postoje indikacije da jedan od aktivnih sastojaka pripremljenog katalizatora, odgovara izvesnoj fosfornoj kiselini nešto manjeg stepena dehidratisanja nego piro-fosforna kiselina. Postoje takode i neki kompleksi siliko-fosforne kiseline raznovrsnog sastava u katalizatorskoj kompoziciji, i oni možda takode doprinose željenim katalitičnim i strukturnim osobinama toga zrnavlja.

U najradijem obliku izvođenja ovog postupka, prethodno zagrejano ugljovodonično punjenje u panovitoj fazi propušta se nadole kroz tornjeve vezane na red. Katalizator sadržan u svakom od polimerišućih tornjeva može se podeliti u slojeve tako, da postoji granica u pogledu debljine sloja u makojem od odgovarajućih nosača. To se čini zato, da se spreči stvaranje su-

više visokog pritiska na deliće koji leži na dnu svakog sloja, i što može imati za posledicu drobljenje zrnavlja i njegovo pretvaranje u prašinu, koja onda teži da zapuši slobodan prostor između zrnavlja i tako zapreči slobodan tok gasova ili para.

Maksimalna dozvoljena debljina makrog sloja u tornju zavisiće od veličine, oblika i strukturne jačine zrnavlja. Zrnavlje nepravilnog oblika, načinjeno drobljenjem i prosejavanjem prvobitno kalcinirane mase, retko se može u praksi upotrebljavati u debljinama većim od 4,6 metara, dok se zrnavlje pravilnog oblika i ravnomerne veličine, načinjeno presovanjem ili istiskivanjem, može upotrebiti i za mnogo veće debljine slojeva i za veće pritiske bez bojazni drobljenja, tako da se može upotrebljavati u debljinama slojeva do približno 9,1 metara.

Reakcije pri polimerizaciji su egzotermalne, te za vreme proticanja jedne sveže parovite mešavine, koja sadrži olefina, kroz seriju tretirajućih tornjeva, pojaviće se skok temperature i on se obično otklanja time, što se prethodno zagrevana mešavina uvodi sa niskom reakcionom temperaturom, dozvoljavajući da se temperatura penje kao rezultat toplote razvijene reakcijom. Kada stepen polimerizacije padne ispod praktične vrednosti, usled smanjene aktivnosti katalizatora, toranj 1 stavlja se u seriju, a toranj 4 se izbacuje iz niza i u njemu se sprovodi reaktiviranje, kao što je to bilo rečeno, i ovaj se postupak obavlja prema gore naznačenoj šemi. Ova progresija u upotrebi tornjeva duž pravca toka imaće za posledicu da će najzad poslednji toranj na crtežu, i koji je označen sa 51'', biti ukopčan u niz kao prvi toranj, pa kako se toranj 51'' nalazi u stanju regeneriranja na način i u stupnjevima koji će docnije detaljnije biti opisani, to će punjenje prolaziti nadole kroz toranj 51'', i sa njegovog izlaza ulaziće u toranj 51 preko povratne cevi 58''' i slavine 59''' a odatle u seriji kroz toranj 51'. Ovaj sistem rada i postrojenja predviđa i brine se za najveći deo potreba, koje se normalno javljaju u komercijalnim postrojenjima i praksi.

Katalizatorski tornjevi najradije se snabdevaju sa zagrevajućim ili zaštitnim rukavcima 52, 52', 52'' i 52''', koji mogu da služe bilo kao zaštita ili izolacija protivu spoljnih atmosferskih uticaja, ili kao grejači za vreme raznih stupnjeva pri reaktivaciji katalizatora, što će biti detaljnije opisano dalje u tekstu. Ulazi 53, 53', 53'' i 53''' a takode i izlazi 54, 54' 54'' i 54''' označavaju sredstva za prijem i ispuštanje zagrevajućih fluida, čija je dužnost da odr-

žavaju ravnomernu temperaturu, kako to potreba bude iziskivala. Kontrola i regulisanje temperature za vreme reaktiviranja katalizatora mogu se olakšati propuštanjem gasova sagorevanja na podesnim temperaturama kroz te rukavce.

Pošto se može pojaviti tendencija ka koroziji u skupljaču 64 za skupljanje polimera, i to usled kondenzacije malih količina fosforne kiseline, koja je otrgnuta iz katalizatorskih slojeva od strane kondenzovane vodene pare, predviđena je upusna cev 62 sa odgovarajućom slavinom 63 kroz koju se može upustiti dovoljna količina alkalija, na primer vodeni rastvor kaustičke sode, da se ta kiselina neutrališe i da se tako spreči korozija cevi. U skupljaču polimera treba da bude dovoljna količina alkalnog rastvora, da se osigura potpuno potapanje ili pranje i da se spreči da sama ispirajuća tečnost postane kisel. U slučaju normalnih alkaličnih voda, koje se vrlo često upotrebljavaju u rafinerijama, dodavanje kaustične sode ili kojih drugih alkaličnih jedinjenja ne mora biti potrebno. Kondenzovani vodeni sloj, ubrajajući tu i vodu, koja je prvobitno uvedena da bi se održala 2—5%-na koncentracija vodene pare u parama, koje se tretiraju, i sva docnije dodata voda za ispiranje zajedno sa vodenim rastvorom alkalija, upuštenim kroz cev 62, ispuštaju se napolje poglavito kao donji sloj iz separatora 60.

Svi proizvodi polimerizacionog stupnja, ubrajajući tu i nepretvorene olefine, zaostale gasove zasićenih ugljovodonika i tečni polimeri, koji mogu biti u mešovitoj fazi u ovoj tački, ispuštaju se iz skupljača 64 i odlaze u separator 60, odakle se alkalna voda ispušta kroz cev 60' i slavinu 61''. Ako se želi, ova se voda može dalje upotrebiti kod izlazne cevi 176 koja služi za ispuštanje pri reaktiviranju, da bi se i tu sprečila korozija cevi usled kiselog kondenzata, koji se može sakupljati bilo za vreme oksidacionog ili hidratišućeg stupnja.

Iz separatora za vodu, svi ugljovodonični proizvodi idu kroz cev 65 i slavinu 66 i prolaze kroz kondenzator 67 i slavinu 68' a odatle u komoru za apsorbovanje 69, u koju se upušta jedan deo debutaniziranih polimera, čija će proizvodnja biti docnije opisana, i koji služe kao upijajuće sredstvo radi osiguranja potpunog izdvajanja butana i nepretvorenih butena. Ovo apsorpciono sredstvo uvodi se iz cevi 121 i slavinu 122 pomoću cevi 123' i slavine 124' i to dovoljnom brzinom i u dovoljnoj količini da se osigura potpuno upijanje tih jedinjenja. Komora za upijanje ili apsorpciju 69 najradije se snabdeva sa slavinom

ili ventilom 71 za regulisanje pritiska, koja je ugrađena u ispusnoj cevi 70 i koja je podešena da održava bitno ravnomerni pritisak za vreme prethodne katalitičke radnje. Gasovi, koji se ovde ispuštaju, obično se iskorišćuju kao gorivo u drugim delovima postrojenja ili u rafineriji, koja proizvodi gasne mešavine potrebne za polimerizaciono tretiranje.

Svi tečni proizvodi skupljaju se na dnu komore za upijanje 69 i izvlače se kroz cev 72 i slavinu 73 i odlaze u bubanj 74 za napajanje depropanizatora, a koji služi kao međuvremeno skladište za sirovu polimersku frakciju i osiguravaju u izvesnim granicama, neprekidan rad narednih postrojenja, čak iako brzina i količina proizvodnje polimera može poneki put da varira. Voda ili drugi nepoželjni materijal može se iz bubnja 74 izvlačiti kroz cev 75 i njenu slavinu 76'. Ispusna cev 72' i slavinu 73' predviđeni su da se omogući ispuštanje svih stalnih gasova, koji bi se mogli tu skupiti.

Sirovi polimer može se sada podvrgnuti čitavom nizu tretiranja da se iz njega debije butan i polimerske frakcije željenih osobina. Pumpa 77 napaja se iz bubnja 74 kroz cev 75 i slavinu 76 i ispušta tečnost kroz cev 78 i slavinu 79 u depropanizator 80, koji sadrži zagrevajuću zavojnicu 80', koja daje potrebnu toplotu za isterivanje svih ugljovodonika, koji ključaju niže od butana. Frakcionirani paroviti proizvodi sa vrha ovog tornja sadrže poglavito ugljovodonike sa 3 ugljenikova atoma u molekulu, a takođe i lakše od njih, i odlaze kroz cev 81 i slavinu 82 u kondenzator 83, pa zatim nadole u cev 84, koja je snabdevena slavinom 85, i odatle u prijemnik refleksa 86, odakle se napaja jedna klipna ili kakva druga pumpa 89, koja služi za ponovnu cirkulaciju tečnosti; pumpa 89 napaja se kroz cev 87 i slavinu 88 i izbacuje regulisane količine tečnosti u gornje slojeve tornja, i to kroz cev 90 i slavinu 91.

Na ovom mestu može se zapaziti jedna druga odlika ovog postupka, koja se sastoji u ponovnom vraćanju regulisanih delova gasovite faze iz prijemnika 86 u ulaznu cev u polimerizacioni uređaj, radi regulisanja količine gasova, koji ulaze u polimerizacione tornjeve i to u cilju održavanja ravnomernog toka. Tako se, na primer, gasovi iz prijemnika 86 ispuštaju kroz cev 92 i slavinu 93 i slavinu 94 a nepotreban višak za ovo regulisanje zapremine, može se ispuštati kroz pobočnu cev 92' i slavinu ili ventil 93' za regulisanje pritiska, koji ventil služi za održavanje ravnomernog pritiska u depropanizatoru,

i može se podesiti na onaj željeni pritisak, koji se nade da je najpovoljniji za rad u ovom tornju. Cev 92 takode sadrži slavinu 95, i cev 94' sa slavinom 95' služe za omogućavanje iskorišćenja ili propuštanja gasova, odnosno, za napajanje ili obilaženje gasnog kompresora 96, koji gasove tera kroz cev 97 i slavinu 98 natrag u ulaznu cev 4 za primarni grejač. U slučaju da se depropanizator iskorišćuje pri dovoljnom pritisku da se osigura povratni tok gasova za regulisanje zapremine natrag do cevi 4, pumpa 96 može se izostaviti, u kome će se slučaju gasovi upućivati u cev 97 putem obilazne cevi 94' i njene regulišuće slavine 95'.

Tečni depropanizirani proizvodi sa dna tornja 80, bitno oslobođeni od svih ugljovodonika lakših od butana, i koji sadrže rastvorenu u sebi bar bitnu proporciju butana, koji su prvobitno bili uneti u postupak, propuštaju se kroz cev 99 i njenu slavinu 100 i ulaze u debutanizator 101, koji je snabdeven grejačem 101' za dovod potrebne toplote, bilo putem vodene pare ili putem velikih fluida iz samog postupka (gasovi, pare ili tečnosti), radi isparivanja i frakcioniranja butanskog sadržaja kao gornjeg-prelazećeg proizvoda. Radi uslovi u debutanizatoru varirajuće vrlo mnogo, zaviseći od količine prisutnog butana u tečnostima, koje dodu do ove tačke, pri čemu je jedini ograničavajući faktor činjenica, da se mora održavati dovoljno visoki pritisak, da se omogući kondenzacija frakcioniranih butanskih para pri običnoj temperaturi. Butanske pare prelaze kroz cev 102, koja je snabdevena slavinom ili ventilom 103 za regulisanje pritiska, pa zatim kroz kondenzator 104 odakle odlaze nadole kroz cev 105 i slavinu 106, koji vode u prijemnik 107. Kondenzovani prešli proizvodi izvlače se kroz cev 108 i slavinu 109 pomoću pumpe 110, koja izbacuje ovaj refluks natrag u gornje slojeve tornja 101 i to kroz cev 111 i slavine 115 i 113. Pobočna cev 114 sa slavinom 115 omogućavaju izbacivanje butana u skupljače, kao jednog od glavnih proizvoda ovog postupka. Očevidno je, da se debutanizator može iskorišćavati i tako, da proizvodi bitno sve količine butana kao jedini proizvod za prodaju, ili se može podesiti da radi na takav način, da se samo regulisana količina butana ostavlja u tečnim polimerima, da bi se na taj način postigao u njima željeni pritisak isparivanja.

U slučaju da se postupak primenjuje na gasne mešavine, koje se sastoje poglavito od butana i butena, ili ako se ne želi zasebna proizvodnja butana, kao zasebne frakcije, onda se komora za upijanje 69

i depropanizator 80 mogu obići, tako da materijal z hladnjaka 67 odlazi u napojni bubanj 74 kroz cev 65' i slavinu 66', a iz napojnog bubnja 74 može odlaziti neposredno u debutanizator 101 i to kroz cev 75, pumpu 77, cev 78, cev 78' sa slavinom 79 i cev 99. U ovom slučaju slavine 68', 73 i 79" zatvorene su.

Donji slojevi ili tečnost iz debunizatora 101 prolaze kroz cev 116 i njenu slavinu 117 i odlaze u pumpu 118, koja ih ispušta kroz cev 119 i regulišuću slavinu 120. Na ovom mestu debutanizirani ili stabilizovani polimeri mogu se, ako je to potrebno ili poželjno, „zasladiti“ odnosno neutralisati, makojim podesnim postupkom, kao na primer sa natrijum plumbitom ili makojim postupkom za ovakvo „zaslađivanje“ bakrom, i u tome cilju svi proizvodi mogu se propuštati kroz hladnjak 123 pa kroz cev 124 i slavinu 125 u makoji tip uredaja za „zaslađivanje“ koji nije prikazan na crtežu, pošto je priroda ovih uredaja veoma dobro poznata i pošto sama odlika i tačan način izvođenja ovakvog tretiranja nije sastavni deo ovog pronalaska. Cev 126 sa slavinom 127 ukazuje na put kojim se proizvodi vraćaju natrag u postupak, kada izadu iz napred navedenog uredaja za „zaslađivanje“, i koji onda odlaze kroz grejač 128 i cev 129 sa njenom slavinom 130 i odlaze u završni frakcionator 131, koji je snabdeven svačim što je potrebno da se proizvede prelazeći proizvod (destilovan i frakcioniran), koji ključa u opsegu gazolina. Ovaj frakcionirani proizvod oslobođen je od svih visoko ključajućih polimera, koji se docnije izvlače sa dna frakcionatora kroz cev 132' i slavinu 133'. Frakcionator 131 snabdeven je sa grejačem 131' radi potpunog zagrevanja frakcionirajućeg postupka.

Paroviti proizvodi sa gornjeg kraja frakcionatora 131 odlaze kroz kondenzator 134 dole kroz cev 135 i slavinu 136, i ulaze u prijemnik 137, koji je snabdeven sa cevi 148 i slavinom 149 za ispuštanje gasova. Da bi se potpomoglo regulisanje frakcioniranja, kondenzator 134 može raditi sa temperaturom nešto višljom od atmosferske. Tečnost, koja se skuplja u prijemniku 137 prolazi kroz cev 138 i slavinu 139 i odlazi u pumpu 140, koja ju izbacuje u potrebnim količinama, kao refluks, na vrh frakcionatora kroz cev 141 sa slavinom 142. Glavni proizvod postupka, koji se sastoji od polimera, koji ključaju bitno u gazolinskom opsegu, odlaze kroz pobočnu cev 143 i slavinu 144, zatim kroz hladnjak 145 i cev 146 sa slavinom 147, do skupljajućeg skladišnog prijemnika.

Ovaj postupak obuhvata takode i odli-

ku reaktivisanja utrošenog katalizatora za polimerisanje i to putem upotrebe gasova sagorevanja sa regulisanim sadržajem kiseonika, posle čega se katalizator tretira sa vodenom parom, da bi se kiselinasti sastojak katalizatora vratio natrag u onaj stepen hidratacije, koji odgovara maksimalnoj katalitičnoj aktivnosti. Gasovi sagorevanja proizvode se pod nadatmosferskim pritiskom, koji je dovoljan da osigura tok gasova kroz katalizatorske slojeve. Gasovi se prethodno potpuno oslobode od vodene pare, radi osiguranja više katalitične potencije naknadnim hidratisanjem reaktiviranog materijala.

Bilo tečni, bilo gasoviti ugljovodonični sagorljivi materijal upušta se pod pritiskom kroz cev 152 i slavinu 153 u komoru 156 za sagorevanje pod pritiskom, u koju se vazduh, potreban za sagorevanje, uvodi u cev, koja obuhvata gorače, kroz cev 154 i slavinu 155. Da bi se dobila mešavina gasova sagorevanja, koja će imati mali sadržaj kiseonika radi početnog regenerisanja karboniziranog katalizatora za polimerizaciju, tako da se izbegne prekomerno povećanje temperature, sagorevanje se najradije vrši sa minimalnim suviškom vazduha, pa pošto se time teži za proizvodnjom vrlo visokih temperatura u gasovima sagorevanja, to se mora predvideti mogućnost rashlađivanja ovih gasova sagorevanja, što se vrši ubrizgavanjem vode ili pare kroz cev 150 i slavinu 151, da bi se sprečilo razvijanje prekomernih temperatura, koje bi oštetile refraktorne obloge u ložištu. Za osmatranje radnih uslova u ložištu ili ovoj komori za sagorevanje predviđeno je prozorče 157.

Ispuštanje gasova iz komore za sagorevanje vrši se kroz naročito sagradenu metalnu komoru 158, koja je zavarena za spoljnu čeličnu oblogu komore za sagorevanje, a koja je predviđena da zameni izvesan broj formiranih refraktornih cigala i da spreči rušenje unutrašnje konstrukcije komore. Ova metalna komora mora se rashlađivati, što se vrši neposrednim uvođenjem vode kroz cev 159 i njenu slavinu 160.

Delimično rashlađena mešavina gasova od sagorevanja, koja sadrži relativno veliki procenat vodene pare, prolazi sada kroz cev 161 i slavinu 162 do tornja za ispiranje vodom 163, u kome se završno sušenje, odnosno, otklanjanje vlage iz gasne mešavine obavlja neposrednim ubrizgavanjem vode, koja se upušta kroz cev 164 i njenu slavinu 165. Ovo ubrizgavanje vode rashlađuje gasnu mešavinu do približno atmosferske temperature ili nešto više, tako da izlazni gas sadrži vode ili vlage u iznosu

koji približno odgovara 100%-noj vlažnosti na toj niskoj temperaturi, do koje je gas bio rashlađen. Voda se ispušta kroz cev 166 i slavinu 167, a gasna mešavina, koja je sada vrlo siromašna u sadržaju kiseonika i vlage (najradije sa manje od 3% po zapremini ove poslednje), prolazi kroz cev 168 i slavinu 169 i odlazi u grejač 171, koji je postavljen tako da prima toplotu iz peći 172. Da bi se regulisao sadržaj kiseonika u mešavini, a da se pri tome ne dira u radno stanje komore 156, može se na ovom mestu upustiti makoja željena količina vazduha kroz cev 168 i to pomoću cevi 170 i slavine 171'.

Reaktivirajuća gasna mešavina za vreme prolaza kroz grejač 171 zagreva se do temperature, koja će omogućiti započinjanje sagorevanja ugljeničkog materijala staloženog na utrošenom polimerišućem katalizatoru, bez stvaranja ili razvijanja temperature, na kojoj bi se katalizator nepopravno oštetiio bilo promenom u fizičkoj strukturi, bilo u hemiskom sastavu. Eksperimentima je bilo utvrđeno da je najbolje da temperatura katalizatora za vreme ovog reaktiviranja nikad ne pređe iznos od 538° C., a najradije ne preko 510° C. Isto je tako utvrđeno, da se za vreme narednog tretiranja vodenom parom, temperatura može održavati u katalizatorskom sloju sa vrlo velikom tačnošću na iznosu od 266° C., pod atmosferskim pritiskom. Ako se propušta velika količina vodene pare nadole kroz zrnasti katalizator radi pokušaja održavanja ove stalne temperature, razvija se izvesna razlika u pritisku između gornjih i donjih slojeva katalizatora, temperatura nije dovoljno visoka. U slučaju da se upotrebe minimalne količine vodene pare, onda se javlja težnja za kondenzacijom na unutrašnjim zidovima komore usled izvlačenja toplote putem zračenja, tako da je praktički vrlo bitno da se održava proticaj odvojeno razvijenih gasova sagorevanja kroz zagrevajuće rukavce 52, koji okružuju katalitične komore, za vreme dok se vrši ovo napajanje parom.

Reaktivirajuća gasna mešavina prelazi u skupljač 173 iz koga vode pobočni ogranci 174, 174', 174'' i 174''' snabdeveni sa slavinama 175, 175', 175'', i 175''' i vode u njima odgovarajuće katalitične komore ili tornjeve, tako da se svaka od njih može podvrgnuti reaktivaciji. Izlazni gasovi posle reaktivirajućeg stupnja ispuštaju se u skupljač 176 kroz cevi 177, 177', 177'' i 177''', koje su snabdevene slavinama 178, 178', 178'' i 178'''.

Radi regulisanja brzine sagorevanja ugljeničnog taloga na katalitičnom zrnevlju propuštaju se prvo gasovi sagoreva-

nja, koji obično sadrže manje od 1% po težini kiseonika, posle čega se sadržaj i kiseonika postepeno povećava povećavajući suvišak vazduha, upotrebljenog za sagorevanje, a ako je potrebno, i upuštanjem daljih količina vazduha u mlaz gasova sagorevanja pošto oni već izadu iz zone sagorevanja. Prolaz ili propuštanje mešavine gasova od sagorevanja kroz katalitične slojeve, nastavlja se sve dok se ne utvrdi da mešavina, koja sadrži kiseonika u bitno istoj proporciji kao čisti vazduh, ne izaziva nikakvo primetno povećanje temperature. Posle toga se katalitični materijal ostavi da se ohladi donekle, pa se propušta pregrejana vodena para na temperaturi između granica 204° do 271°C., a najradije između relativno uskih granica od 248° do 271°C., da bi se na taj način ponova razvila maksimalna aktivnost katalizatora, što se sadržaj fosforne kiseline hidratiše do određene tačke. Pri atmosferskom pritisku, održava se temperatura od približno 266°C., sve dok se ne postigne ravnoteža, za šta je potrebno obično oko 16 do 20 časova. Kada se upotrebljavaju pritisci iznad atmosferskog, upotrebljava se i relativno viša temperatura da bi se postiglo isto stanje hidracije u aktivisanom katalizatoru. U ovom stupnju tretiranja vodenom parom, potrebno je da se iskorišćuju i zagrevajući rukavci za tornjeve, da bi se održavala ravnomerna temperatura kroz celu masu katalizatora, pošto je bilo nadenno, da je aktivnost katalizatora naročito osetljiva na male promene u temperaturi u završnom stupnju reaktiviranja pomoću vodene pare. Vodena para potrebna za ovaj završni stupanj regeneracije utrošenog katalizatora, dobija se pod pritiskom i sa odgovarajućim pregrejanjem, i upušta se u skupljač 179 koji je snabdeven cevima 180 i njenom slavinom 181, 180' i slavinom 181', cevi 180'' i slavinom 181'', i cevi 180''' sa slavinom 181''', koje cevi vode u tornjeve za polimerisanje, 51, 51', 51'' i 51'''.

Sledeći primer pokazuje radne uslove, dobitke i kvalitet proizvoda dobijenog iz ovog postrojenja, predviđenog da radi i iskorišćavanog prema postupku ovog pronalaska, ali se ovaj primer ne može uzeti ni za kakvo ograničenje opsega ovog pronalaska baš tačno na prikazane podatke.

Postrojenje, koje ima sve odlike rasporeda prikazanog na crtežu, bilo je punjeno mešavinom gasova nastalih pri krakiranju, čiji je sadržaj olefina sa više od 2 ugljenikova atoma, iznosi 17,4% ubrajujući tu propen i butene. Ovaj gas je bio sastavljen od primarnih gasova, nastalih pri krakiranju i uzetih iz odgovarajućeg

skupljača postrojenja za krakiranje, jedne gasne mešavine dobijene iz stabilizatora za gazolin, proizveden u postrojenju za krakiranje, i jedne butansko-butenske frakcije. Relativne proporcije tih mešavina u tretiranoj gasnoj mešavini iznosile su 47,1, 45,3 i 7,6% po zapremini ukupne gasne mešavine i u nabrojanom redu.

Primarni gas iz prijemnika uređaja za krakiranja prethodno je bio ispran sa kautičnim rastvorom, da se ukloni sav sumpor-vodonik.

Kombinovana gasna mešavina bila je prethodno zagrejana do temperature od približno 193°C., pre nego što je dovedena u dodir sa polimerizacionim katalizatorom, što je vršeno pod pritiskom od približno 17 atmosfera. Gasovi su pri tome propuštani kroz tri poslednja tornja od niza od 4 takvih katalitičnih tornjeva. Na izlazu drugog tornja, temperatura gasa popela se na približno 232°C., a gasna mešavina upuštana je u gornjište trećeg tornja na temperaturi od približno 227°C., usled gubitka toplote putem zračenja kroz spojne cevi itd. U trećem tornju temperatura je porasla na 254°C., ali je ponova pala na 249°C., pre nego što su gasovi dostigli u četvrti tornj. U ovom tornju temperatura je porasla do 260°C. Posle izvesnog vremena, i prvi tornj pušten je u rad, a za to vreme vršeno je reaktiviranje četvrtog tornja. Ovaj ciklus nastavljen je kao što je to napred bilo objašnjeno. Svi proizvodi predavani su komori za upijanje, kao što se to iz crteža može videti, ali tek posle rashladivanja do temperature od 38°C. Pritisak na ovom mestu pao je do 15,3 atmosfere usled pada pritiska prolazom kroz katalitičke tornjeve. Gas, koji je ispuštan sa vrha komore za upijanje sadržavao je 4,2% olefina, poglavito etilena.

Sadržaj donjih slojeva komore za upijanje izvlačen je pumpom i upušan u depropanizator koji je radio na pritisku od približno 20,4 atmosfera pri temperaturi na vrhu od 53°C. Gasna mešavina proizvedena na ovom mestu imala je sadržaj olefina od približno 10% po zapremini, i od te mešavine 16,5% po zapremini prvobitne gasne mešavine, bilo je vraćano natrag u postrojenje radi ponovne cirkulacije kroz polimerizaciono tretiranje.

U narednom debutanizatoru, koji je radio na temperaturi od približno 121°C., na vrhu, i pod nešto malo nižim pritiskom nego stabilizator, proizvađana je butanska frakcija, koja se mogla odvesti u skladište i docnije upotrebiti; ova se frakcija sastojala približno od 75% butana i 25% butena. Ovaj dobitak odgovarao je proizvodnji od 0,360 litara tečnosti na kubni

metar gasne mešavine upuštene radi tretiranja.

Debutanizirani polimerski proizvod bio je zatim podvrgnut „zasladujućem“ tretiranju i najzad je dao, posle završnog frakcioniranja, 0,295 litara ugljovodonika koji su ključali u benzinskom (gazolinskom) opsegu i koji su imali oktanski broj od 85, računato na kubni metar gasne mešavine upuštene za tretiranje. Prosečni sadržaj olefina u gasovima, koji su na završetku bili ispuštani iz postrojenja, iznosio je 7,5%.

Pri izvođenju postupka prema ovom primeru, izvesna količina vode bila je dodavana gasnoj mešavini pre ulaska u polimerizacione tornjeve, i ona je iznosila 1% po zapremini tih para. Ukoliko su katalitički tornjevi bili utrošeni, odnosno oslabljeni, oni su postepeno bili izdvajani iz službe i katalizator je bio reaktiviran propuštanjem dimnih gasova regulisanog i postepeno rastećeg sadržaja kiseonika, sve dok nikakav primetan porast u temperaturi nije prouzrokovao propuštanjem čistog vazduha. Ni u jednom momentu temperatura katalitičnih slojeva nije prelazila 538°C. Posle bitno potpunog otklanjanja svih taloga, koji su mogli biti oksidisani katalitični slojevi bili su dalje tretirani sa pregrejanom parom na temperaturama od 260 do 271°C., i pod bitno atmosferskim pritiskom, kao završnim stupnjem u postupku reaktiviranja.

Priroda ovog pronalaska i njegovi praktični izgledi jasno su izloženi u prednjem opisu i podacima datim radi primera, ali se ni opis ni podatci ne mogu iskoristiti radi neopravdanog ograničenja inače veoma opsežnog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju ugljovodoničnih tečnosti, koje ključaju u opsegu tački ključanja gazolina (benzina) i imaju veliku antidetonatorsku vrednost, putem polimerizacionog tretiranja jedne mešavine, koja se sastoji od normalno gasovitih ugljovodonika i sadrži bitnu količinu olefina, naznačen time, što se takva mešavina podvrgava polimerizacionim uslovima temperature i pritiska, koji su podesni da pretvore bitnu proporciju te mešavine u ugljovodonike, koji ključaju u opsegu ključanja gazolina, što se svi proizvodi polimerizacionog tretiranja rashlađuju i iz njih izdvaja izvesna tečnost, koja se sastoji od polimera, koji ključaju u gazolinskom opsegu i više od njega, i rastvorenih nisko ključajućih ugljovodonika, što se ugljovo-

donici sa manje od 4 ugljenikova atoma i najveći deo ili svi ugljovodonici sa 4 ugljenikova atoma izdvajaju iz te tečnosti pomoću njenog stabilizirajućeg frakcioniranja, što se odvojeno sakupljaju svi proizvodi pomenutog polimerizacionog tretiranja, koji ključaju iznad gazolinskog opsega, a odvojeno polimeri koji ključaju u gazolinskom opsegu i to putem destilacije i isparivanja stabilizovanog tečnog proizvoda da bi se dobili željeni polimeri, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina, i što se tim frakcioniranjem dobijene pare kondenzuju.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se mešavina normalno gasovitih ugljovodonika, koja se sastoji u znatnoj proporciji od olefina sa više od 2 ugljenikova atoma u molekulu, podvrgava katalitičkom polimerizacionom tretiranju putem dodira sa čvrstim katalizatorom, koji sadrži fosforne kiseline, na temperaturi u visini od 150 do 288°C., pod nadatmosferskim pritiskom visine od 6,8 do 20 atmosfera, pa se svi proizvodi dobijeni ovim polimerizacionim tretiranjem rashlađuju i frakcioniranjem razdvajaju radi dobijanja iz njih onih polimera, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina, kao zasebnog frakcioniranog proizvoda.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se svi proizvodi dobijeni polimerizacionim tretiranjem rashlađuju, pa se jedna laka gasna frakcija, koja se sastoji bitno od materijala, koji ključa ispod propana, izdvaja iz tih proizvoda i izbacuje iz sistema, posle čega se jedna frakcija, sastojeća se bitno od gasova sa 3 ugljenikova atoma, i jedna frakcija, sastojeća se od gasova sa 4 ugljenikova atoma, odvojeno izdvajaju i skupljaju putem frakcioniranja, a zaostali ugljovodonični materijal podvrgava se destilaciji i frakcioniranju radi dobijanja polimera, koji ključaju u opsegu ključanja gazolina, kao zasebnog frakcioniranog proizvoda.

4. Postupak prema makrojem od zahteva 1 do 3, naznačen time, što se svi proizvodi polimerizacionog tretiranja dovode u dodir sa nekim tečnim upijajućim sredstvom te se svi ti proizvodi, sem gasova, koji ključaju ispod propana, upijaju u to upijajuće sredstvo, posle čega se dobijeno zasićeno upijajuće sredstvo podvrgava stabilizacionom frakcioniranju, kojom se pri likom njegovi normalno tečni sastojci izdvajaju, a jedna frakcija, sastojeća se bitno od gasova sa 3 ugljenikova atoma, i jedna frakcija, sastojeća se bitno od gasova sa 4 ugljenikova atoma, odvojeno sakupljaju, posle čega se pomenuti normalno tečni sastojci zasićenog upijajućeg sred-

stva frakcionirajući destilišu posle razdvajanja od tih gasovitih frakcija, te se oni time razdvajaju u jedan tečni proizvod, koji sadrži bitno sve polimere koji ključaju u opsegu ključanja gazolina, i imaju veliku antidetonatorsku vrednost, i jedan tečni proizvod, koji ključa iznad opsega ključanja gazolina.

5. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, što tečno upijajuće sredstvo sadrži regulisane količine normalno tečnih sastojaka proizvoda dobijenih iz polimerizacionog tretiranja, pri čemu se ti normalno tečni sastojci vraćaju natrag u apsorpcioni stupanj, posle njihovog izdvajanja iz frakcije, koja se sastoji bitno od gasova sa 4 ugljenikova atoma.

6. Postupak prema zahtevima 3 do 5, naznačen time, što su regulisane količine frakcije, sastojeće se bitno od gasova sa 3 ugljenikova atoma, vraćaju natrag u stupanj polimerizacionog tretiranja.

7. Postupak prema makrojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavina normalno gasovitih ugljovodonika, koja sadrži bitne količine olefina sa više od 2 ugljenikova atoma u molekulu i male količine sumpornih jedinjenja, prvo podvrgava bitnom oslobađanju od sumpora pomoću tretiranja sa bazisnim rastvorima, posle čega se zagrevaju do temperature između granica od 150 do 288°C., pa se tako zagrejani gasovi dovode u dodir sa jednim čvrstim polimerišućim katalizatorom, koji sadrži fosforne kiseline, posle čega se svi proizvodi dobijeni tim polimerizacionim tretiranjem rashlađuju i frakcionalno izdvajaju radi dobijanja tečnosti, koja sadrži polimere što ključaju u opsegu tački ključanja gazolina i više od toga, pa se polimeri, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina i imaju veliku antidetonatorsku vrednost naknadno destilišu i frakcioniraju iz te tečnosti.

8. Postupak prema makrojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se normalno tečni sastojci proizvoda, dobijenih polimerizacionim tretiranjem, podvrgavaju rafinirajućem tretiranju radi smanjenja njihovog merkaptanskog sadržaja posle izdvajanja iz njih normalno gasovitih frakcija a pre njihove destilacije i frakcioniranja, radi izdvajanja i dobijanja polimera, koji ključaju u opsegu tački ključanja gazolina, kao zasebnog destilacionog proizvoda.

9. Postupak prema makrojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavina normalno gasovitih ugljovodonika zagreva do polimerizacione temperature a pod nadatmosferskim pritiskom, pa se tako zagrejani gasovi propuštaju u seriji

kroz više polimerišućih zona, od kojih se svaka sastoji od jedne komore, koja sadrži masu zrnastog katalitičnog materijala sastojećeg se poglavito od fosforne kiseline i nekog čvrstog adsorbenta, pri čemu se ti zagrejeni gasovi dovode u dodir u tim višebrojnim polimerizacionim zonama sukcesivno sa katalitičnim materijalom sve opadajuće katalitične aktivnosti, pri sukcesivno rastućim temperaturama.

10. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavina normalno gasovitih ugljovodonika, koja sadrži bitne količine olefina sa više od 2 ugljenikova atoma u molekulu, podvrgava u stalno tekućem toku, polimerizacionom tretiranju u nizu tretirajućih komora koje sadrže zrnasti katalitični materijal, sastojeći se bitno od prethodno kalcinirane mešavine predominantne proporcije fosforne kiseline i male proporcije nekog silicijumskog adsorbenta, pri čemu se taj zrnasti katalitični materijal u svakoj od tih tretirajućih komora, podvrgava periodičnom aktivirajućem tretiranju, za vreme čijeg se izvođenja taj materijal dovodi u dodir sa vodenom parom pod uslovima temperature i pritiska, koji su podesni da proizvedu u tome katalitičnom materijalu, izvesnu fosfornu kiselinu, koja se po sastavu približava piro-fosfornoj kiselini.

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se mešavina normalno gasovitih ugljovodonika zagreva do temperature od 150° do 288° C., pa se zagrejeni gasovi stalno propuštaju pod nadatmosferskim pritiskom kroz čitav niz komora, koje sadrže masu čvrstog zrnastog katalitičnog materijala, sastojećeg se bitno od fosforne kiseline i nekog čvrstog adsorbenta, pa se svi proizvodi dobijeni tim polimerizacionim tretiranjem, rashlađuju i podvrgavaju frakcionalnom razdvajanju, pri čemu se katalitična masa u svakoj od komora u navedenom nizu, periodično reaktivira prvo svojim dovodenjem u dodir sa gasovima sagorevanja regulisanog sadržaja kiseonika, pa zatim u dodir sa pregrejanom parom, na temperaturi u visini od 204° do 271° C., a najradije između granica od 248° do 271° C., i pod bitno atmosferskim ili nešto višim pritiskom, a za to vreme se ne zavisno regulisane količine dodate toplote dovode do spoljnih zidova one komore, u kojoj se katalitična masa reaktivira umakojem bilo periodu, te se na taj način u toj katalitičnoj masi održava ravnomerna temperatura za vrenje njene reaktivacije, te se količina pare, potrebne za reaktivaciju, smanjuje.

12. Postupak prema zahtevu 11, naznačen time, što se sadržaj kiseonika u ga-

sovima sagorevanja, upotrebljenim za reaktivaciju katalitične mase, postepeno povećava ukoliko reaktivacija katalitične mase, napreduje, i taj se sadržaj kiseonika tako reguliše, da se sprečava da temperatura makoje tačke u katalitičnoj masi, koja trpi reaktiviranje, ne pređe približno 538° C.

13. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time što se polimerizaciono tretiranje izvodi pomoću jednog katalizatora, koji sadrži fosforne kiseline, pri čemu se svi proizvodi polimerizacionog tretiranja, odmah posle izlaska iz polimerizacione zone, izmešaju sa znatnom količinom nekog vodenog alkalnog rastvora dovoljnog alkalnog sadržaja da zadrži alkalnu reakciju i posle dodira sa polimerizacionim proizvodima, posle čega se dobijeni vodeni rastvor izdvoji od ispranih polimerizacionih proizvoda u jednoj taložnoj zoni, pa se isprani polimerizacioni proizvodi zatim podvrgavaju frakcionalnom razdvajanju.

14. Postupak prema zahtevu 13, naznačen time, što se gasovita ugljovodonična mešavina, koja sadrži oko 2 do 5% vodene pare, podvrgava katalitičnoj polimerizaciji putem dodira sa čvrstim katalizatorom od kalcinirane fosforne kiseline, pa se svi polimerizacioni proizvodi izmešaju sa dovoljnom količinom vodenog alkalnog rastvora da se kondenzuje bitno sva vodena para sadržana u tim proizvodima.

15. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time što se polimerizaciono tretiranje izvodi pomoću katalizatora od čvrste fosforne kiseline, pa se svi proizvodi, dobijeni tim polimerizacionim tretiranjem rashlađuju i delimično kondenzuju, pa se rashlađeni proizvodi dovode u dodir sa nekim tečnim upijajućim sredstvom u podesnoj komori pod uslovima, koji su podesni da se u to sredstvo upiju bitno svi ugljovodonici sa 3 i 4 ugljenikova atoma, pri čemu se neupijena gasovita frakcija ispušta sa vrha te komore za upijanje i izbacuje iz postrojenja, a zasićeni upijajuće sredstvo podvrgava se frakcioniranju u prvoj frakcionirajućoj zoni, pri čemu se iz ove prve frakcionirajuće zone izdvaja sa njenog vrha jedna gasovita frakcija, sastojeća se poglavito od propana i zaostalog propena, i vraća se natrag, u regulisanim količinama, u pomenuti polimerizacioni stupanj, a depropanizirani proizvod sa dna te prve frakcionirajuće zone podvrgava se daljem frakcioniranju u drugoj frakcionirajućoj zoni, u kojoj se sa vrha te druge frakcionirajuće zone izdvaja jedna gasovita frakcija, sastojeća se poglavito od butana, i skup-

lja kao nuzgredni proizvod ovog postupka, dok se regulisane količine tečnog proizvoda sa dna te druge frakcionirajuće zone upotrebljavaju kao pomenuto apsorpciono sredstvo u pomenutoj komori za upijanje, a zaostali tečni proizvod sa dna te druge frakcionirajuće zone podvrgava se rafinirajućem tretiranju da se smanji njegov merkaptanski sadržaj, posle čega se tako rafinirani proizvod podvrgava zavr-

šnom frakcioniranju u trećoj frakcionirajućoj zoni, pri čemu se sa vrha te treće frakcionirajuće zone sakupljaju frakcionirane pare sa željenom krajnjom tačkom ključanja i kondenzuju se da bi se dobio destilovani proizvod, koji ključa u opsegu tački ključanja gazolina, dok se sa dna te treće frakcionirajuće zone izvlače polimeri, koji ključaju iznad opsega tački ključanja gazolina.

Fig. 1.

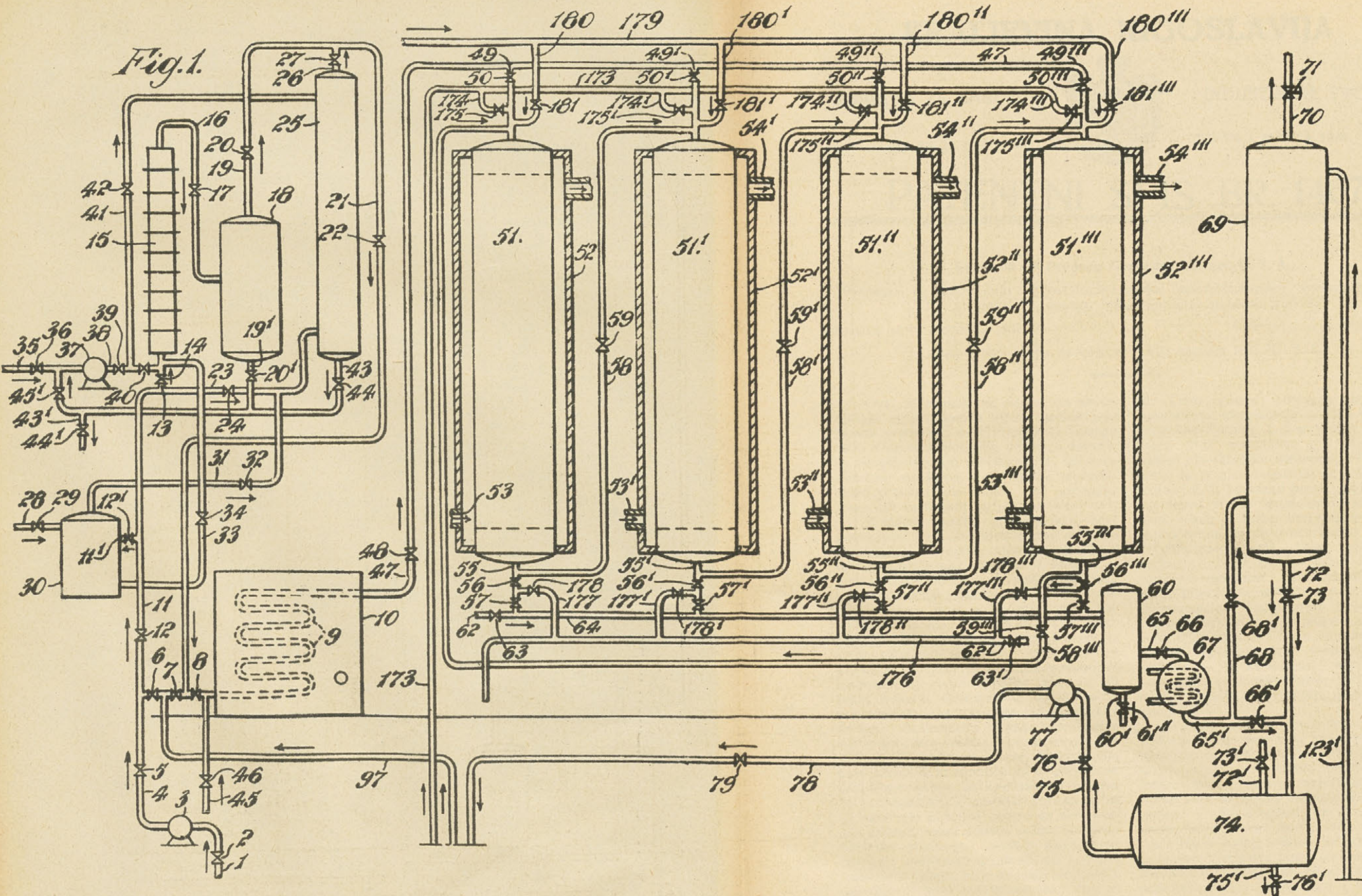


Fig. 2.

