

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (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.

Važi od 1 marta 1938

Ovaj se pronalazak odnosi na tretiranje olefinskih ugljovodonika radi stvaranja iz njih zasićenih ugljovodonika veće molekularne težine, a u specifičnijem smislu, bavi se tretiranjem takvih ugljovodonika spregnutom — jednovremenom polimerizacijom i hidrogenacijom.

Vrsta olefinskih ugljovodonika, kojom se bavi ovaj pronalazak jeste jedna od najreaktivnijih od raznih ugljovodoničnih grupa, i to zbog prisustva dvogubog spoja između ugljenikovih atoma. Usled te tako zvane nezasićenosti, ovi ugljovodonici se manje više lako oksidišu, hidrogenišu i polimerišu i oni se jedine neposredno sa skoro svima neorganskim kiselinama i sa velikim brojem organskih kiselina radi stvaranja posrednih jedinjenja, koja daju izvorni materijal od kojeg se mogu praviti vrlo korisni derivati. Tako na primer, makoji od olefinskih ugljovodonika može da služi kao izvor za neki alkohol sa odgovarajućim brojem ugljenikovih atoma, ako se prvo od njega načini sulfat pa se zatim hidrolize takvo jedinjenje.

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

Olefini su od važnosti za industriju rafiniranja petroleuma i to iz više razloga. Oni, koji su pod običnim uslovima temperature i pritiska, tečni, sačinjavaju vrlo razne proporcije u krakiranim gazolinima (benzinima) u trgovini i doprinose u velikom stepenu njihovoj višoj anti-detonskoj vrednosti, nego što je imaju pravolinijski destilati sličnog opsega tački ključanja. Oni olefini mešovitog karaktera, koji

se nalaze u tim krakiranim gazolinima, ipak su dovoljno reaktivni pri tragovima kiseonika, naročito pod uticajem svetlosti, da bi stvarali prvo jedinjenja peroksidnog karaktera, koji očevidno zatim izazivaju čitav niz lančanih reakcija, koje u krajnjem slučaju vode stvaranju gumastih i smolastih jedinjenja, koji zatim prouzrokuju zamagljivanje ili bojenje gazolina na stovarištu i ostavljaju dovoljno ostataka pri isparivanju da štetno utiču na pravilan rad dovodnih linija i karburatora u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem. Glavni cilj obično primenjenih tretiranja krakiranih destilata opsega ključanja koji odgovara gazolinima (benzinima), jeste baš uklanjanje tih lako reagirajućih jedinjenja, ostavljajući samo stabilnije monoolefine.

Postojani gasovi proizvedeni nuzgredno pri radovima na krakiranju 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 gasne faze visokih temperatura i manje ili više intenzivnih postupaka, koji daju prilične količine anti-detonskog materijala, biće relativno više etilena nego njegovih viših homologa u gasovima, dok u parnotečnim stupnjevima takvih postupaka, koji teže postizanju ravnoteže između količine i kvaliteta dobijenog proizvoda u odnosu na ekonomsku bazu, biće relativno većih proporcija propilena, butilena i homologa većih molekularnih težina. Ova poslednje pomenuta grupa, koja se obično naziva „viši olefini“ u gasovima iz krakirajućih postupaka, odnosno postrojenja za to, jeste baš

ona, koja se najlakše polimeriše pomoću katalizatora i pod osrednjim uslovima temperature i pritiska, radi stvaranja tečnosti koje ključaju približno u opsegu ključanja gazolina (benzina).

Ovaj se postupak ne ograničava jedino na tretiranje samo takvih gasovitih me-

šavina, već se može upotrebiti i za tretiranje olefina, koji su tečni pod običnim okolnostima. Radi prikaza opšteg karaktera jedinjenja, koja se mogu tretirati, dajemo siedeću tabelu, koja pokazuje ime, formulu i opštu karakteristiku nekih mono-olefina nižih molekularnih težina:

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)	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$	(+ 1
Dimetil etilen (buten))		(+ 2,5
Aksialno simetrični)		(+ 2,5
Nesimetrični dimetil etilen (izobutilen)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	— 6
n-Propil etilen	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 39
α -amilen,		
Izopropil etilen	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$	+ 21
α -izoamilen,		
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,	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	+ 31
Trimetil etilen	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$	+ 36
β -izoamilen,		
Tetrametil etilen,	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	+ 73

Obična hidrogenacija olefina prilično je jednostavan postupak, koji iziskuje samo osrednje aktivne katalizatore, temperature u opsegu od 150° do 260° C., i atmosferski ili nešto nadatmosferski pritisak. Tako se, na primer, etilen vrlo lako hidrogenira propuštajući ga u mešavini sa osrednjim suviškom vodonika ili čak gasa, koji sadrži vodonika, kao što je to „vodeni gas“ preko redukovano gvožđa ili nikla. Kada se radi sa tečnim olefinima, kao na primer, sa heksilenom, koji se nalazi u znatnim proporcijama u krakiranim gazolinskim mešavinama, hidrogenacija se vrlo lako izvodi zagrevajući tečnost pod pritiskom i u prisustvu malih količina kakvog katalizatora, kao što je redukovani nikel ili nikel oksid, uz istovremeno uvođenje vodonika.

Prednji kratak pregled reakcija olefinskih ugljovodonika u odnosu i s obzirom na ovaj postupak, pokazuje, uopšte, da su polimerizacije i hidrogenacije reakcije suprotnog karaktera, te se, prema tome, ne bi moglo očekivati, na osnovu poznatih hemijskih zakona, da bi se obe te reakcije mogle izvoditi spregnuto t. j. jednovremeno radi proizvodnje molekila koji odgovaraju množenicima olefinskih ugljovodonika, ali parafinskog karaktera. Taj se rezultat još manje mogao očekivati rasmatraju-

ći karakter upotrebljenih katalizatora pri polimerizaciji i hidrogenaciji, odnosno u tim reakcijama, pošto su mnogi od poznatih polimerišućih katalizatora, koji obuhvataju i soli teških metala i mineralne kiseline, često vrlo otrovni po hidrogenirajuće katalizatore.

Prema ovom pronalasku, olefinski ugljovodonici pretvaraju se u ugljovodonike, koji sadrže veći broj ugljenikovih atoma u molekulu i koji imaju zasićeniji karakter, pomoću jednovremene i saradujuće polimerizacije i hidrogenacije olefinskih ugljovodonika, podvrgavajući ih tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu hidrogenirajućeg katalizatora i nekog čvrstog polimerišućeg agensa, koji sadrži fosforne kiseline i nekog čvrstog adsorbenta.

Najefikasniji hidrogenirajući katalizatori, kada se ima na umu uzgredno trujuće dejstvo, kome mogu biti podvrgnuti, jesu oksidi i sulfidi metala i levoj koloni šeste grupe periodične tabele, to jest, hrom, molibden i tungsten (wolfram) i odgovarajuća jedinjenja grupe gvožđa, obuhvatajući tu gvožđe, nikel i kobalt. Ovi se katalizatori predlažu zbog njihovog opšte efikasnog dejstva, ali se time ne namerava da se kombinovane katalizatorske mešavine, koje se mogu upotrebiti pri izvođenju ovog postupka, ma u kome smislu ograničavaju

samo na pomenuta jedinjenja. Na primer, dobro je poznato da je redukovani nikel, u odsustvu sumpora, arsenika i drugih trujućih dejstva, vrlo efikasan katalizator za hidrogenaciju i da je platinska grupa, koja obuhvata platinu, iridijum i osmijum vrlo energičan katalizator i da se može isto tako upotrebiti, samo ako to njihova cena i pristupačnost to omogućavaju. Bitnost i opseg ovog pronalaska obuhvata katalizu hidrogenacionih reakcija u spregnutom polimerišućem i hidrogenišućem tretiranju prema ovom pronalasku, pomoću makogjeg tipa pomenutih hidrogenišućih katalizatora, koji se bude našao da je podesan za primenu i upotrebu samo u bitno hidrogenirajućim reakcijama.

U jednom specifičnom obliku izvođenja, ovaj pronalazak obuhvata izradu samo parafinskih ugljovodonika od olefinskih ugljovodonika pomoću spregnutih reakcija polimerizacije, izvršene dodiranjem sa čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline, i reakcija hidrogenacije, kataliziranim pomoću raznih hidrogenacionih katalizatora.

Pošto se čvrsti katalizatori od fosforne kiseline mogu upotrebiti jednovremeno sa pojedinim hidrogenišućim katalizatorom, ili sa podesnim kombinacijama raznih hidrogenacionih katalizatora radi postignuća cilja ovog pronalaska, može se videti da postoje mnogobrojne kombinacije, ali to za stručnjake u katalizi ne mora značiti da su sve te kombinacije baš potpuno ekvivalentne u svome dejstvu, bilo u slučaju neke date konverzije reakcije, bilo u raznim konverzionim reakcijama. Da bi se izvršila neka određena transformacija, može se odabrati naročita kombinacija ta dva tipa katalizatora, koja bi imala najbolji uticaj na željenu reakciju.

Čvrsti polimerišući katalizatori od fosforne kiseline, koji se najradije upotrebljavaju u zajednici sa hidrogenacionim katalizatorima prema ovom pronalasku, pripremaju se u opštim stupnjevima mešanja fosforne kiseline sa jako usitnjenim i relativno inertnim adsorbirajućim materijalom, najradije silicijumskog karaktera, kao što je kieselgur ili neki silikati, sve dok se ne dobije testo, koje sadrži najveću proporciju po težini fosforne kiseline, pa se zatim testo greje do temperature do 400°C ., da bi se dobio čvrst kolač, koji se zatim melje i prosejava da bi se dobilo zrnevlje koje prolazi kroz sito od 1,6—8 rupa na cm., posle čega se to zrnevlje podvrgava dejstvu pregrevane pare na temperaturi od približno 250 — 270°C ., za vreme koje je dovoljno da se uspostavi ravnoteža između parne atmosfere i pritiske pare ki-

selinskog sadržaja. Ova se procedura može menjati i time, što se prvobitno testo protiskuje kroz sito radi stvaranja zrnevlja jednoobraznog oblika i težine i veličine, koje se zatim kalcinira i pari, kao što je to napred bilo rečeno. Ova vrsta katalizatora naročito je efikasna pri polimerizaciji olefina, pošto se njegovo dejstvo može regulisati jer je ono selektivno, te se time omogućava proizvodjenje polimera relativno male molekularne težine, uz najmanju težnju ka stvaranju gumastih i smolastih proizvoda, koji ključaju visoko. Ti se katalizatori naročito dobro primenjuju na stvaranje mono-olefinskih tečnosti benzinskog opsega ključanja, iz normalno gasovitih olefinskih ugljovodonika prisutnih u gasnim mešavinama iz krakirajućih postupaka, i vrlo se lako reaktiviraju posle karboniziranja usled produžene upotrebe, što se postiže tretirajući ih prvo sa gasnim mešavinama, koje sadrže kiseonika, kao što su to gasovi sagorevanja ili vazduh, pa zatim sa vodenom parom na označenim temperaturama, kao najboljim za njihovu proizvodnju.

Detalji procedure pri izvođenju ovog pronalaska, moraju se po potrebi prilagoditi reaktivnosti i fazi olefina, koji se podvrgavaju ili koji se podvrgavaju tretiranju, relativnim stupnjevima željenih polimerizacija i hidrogenacija, i karakteru i efikasnosti materijala, odabranog za pospešavanje reakcija za polimerizaciju i hidrogenaciju. Nekoliko slučajeva mogu se odabrati, koji mogu služiti kao primer za razne procedure, a potrebna preinačenja za slučajeve, koji nisu pokriveni datim primerima, biće manje više očividni za one, koji su dovoljno upoznati sa industrijsko-hemiskim postupcima.

Može se pretpostaviti slučaj, u kome je olefin, koji se ima tretirati, normalno u gasovitom stanju, kao što je to etilen. Uzimajući, na priemu, nikel oksid i zrnasti katalizator od fosforne kiseline, oni se mogu staviti u obrtnu bombu pod pritiskom, i u tu se bombu zatim napumpa mešavina etilena i vodonika sve dok se ne postigne izvesni određeni pritisak, posle čega se bomba zagreva i obrće sve dok se reakcije ne obave uz stvaranje takvih jedinjenja, kao što su butani, heksani, oktani i tome slično. Stupanj uvođenja mešavine etilena i vodonika može se povremeno ponavljati pošto pritisak prestane da opada pod datim uslovima temperature, i može se ponavljati sve dok nazančeni katalizatori ne izgube poželjnu aktivnost ili dok zbog prisustva suviše velike količine tečnosti, njeno otklanjanje ne postane neizbežno.

Kada se radi sa olefinom, koji je normalno u tečnom stanju, kao što je to na

primer amilen, taj se materijal može staviti u neki sud pod pritiskom i u dodiru sa polimerišućim i hidrogenišućim katalizatorima, i reakcije se mogu otpočeti zagrevanjem do podesne temperature uz jednovremeno uvođenje vodonika pod pritiskom, najradije kroz neku perforiranu raspršujuću napravu, koja održava katalizator u suspenziji i prouzrokuje dovoljnu prisnost dodira, da bi se osiguralo dovršenje poželjnih reakcija uz minimalni proticaj vodonika. Stupnjevi otklanjanja, u prekidima i povremeno, polimerisanih ugljovodonika i u ovom slučaju biće izvođeni kao što je to i u prvom primeru bilo naznačeno.

Relativan stupanj polimerizacije i hidrogenacije može se manje ili više odvođeno regulisati menjajući količinu a donekle i kvalitet polimerišućeg katalizatora, uz istovremeno menjanje hidrogenirajućih katalizatora, količine vodonika i uslova hidrogenacije u odnosu na temperaturu i pritisak. Dakle, uzimajući opet etilen za primer, njegove se reakcije mogu vratiti između dvaju ekstrema i to potpune polimerizacije bez hidrogenacije i potpune hidrogenacije polimera. Krajnja polimerizacija ovoga gasa i uopšte svih ostalih olefina, vodi proizvodnji jedinjenja veće molekularne težine, koja su viskoznog karaktera i koja su naročito podesna kao mazivo, pošto pored velikog viskoziteta i male težnje ka stvaranju taloga, ta jedinjenja imaju viskozitetni indeks jednak ili bolji nego ugledni primeri iz parafinskih sirovina. Krajnji proizvod hidrogenacije etilena naravno da je etan.

Ovaj se postupak naročito dobro daje primeniti na proizvodnju izo-parafina, koji ključaju u opsegu trgovinskih motor-nih goriva, dobijenih od mono-olefina normalno prisutnih u gasnim mešavinama proizvedenim uzgredno pri krakiranju ulja. Mehanizam spregnutih reakcija na izgled je takav, da postoji naglašeno preovlađivanje izoparafina u tim tečnim proizvodima, koji su ugljovodonici poznati sa svoje veće anti-detonatorske vrednosti nego njihovi normalni dvojnici. Tako, na primer, od olefina u refluksu stabilizatora koji rade u saradnji sa uređajima za krakiranje, koji sadrže proporcije propila i butilena u iznosi od 30 do 50%, dobijaju se velike količine izo-heksana, izo-heptana i izo-okšana, koji imaju vrlo veliku vrednost kao dopunska sredstva u gazolinskim (benzinskim) mešavinama. Takva jedinjenja su potpuno stabilna pod običnim uslovima lagerovanja (skladišta) i imaju vodeno bistru boju i ne iziskuju nikakvo drugo tretiranje, do samo slabo propiranje sa lužinama, koje ih osposobljava za popravno mešanje sa benzinima.

Temperature, koje su potrebne za izvođenje ove vrste jednovremenih i saradujućih reakcija za polimerizaciju i hidrogenaciju, po pravilu ne prelaze 300°C., a pritisak vodonika pod radnim uslovima, skoro je uvek ispod 100 atmosfera. Tačni uslovi temperature i pritiska, brzine proticaja pri neprekidnom radu, itd., u najvećem broju slučajeva moraju se i najbolje se mogu odrediti probama u maloj razmeri pre nego što se prenesu na postupak i rad u velikim industrijskim postrojenjima.

Sledeći primer dat je radi prikaza opšteg karaktera rezultata koji se mogu dobiti upotrebljavajući ovaj postupak, mada se time ne namerava makakvo ograničenje širokog opsega ovog pronalaska.

100 delova izobutilena bilo je zagrevano u zatvorenom sudu pod pritiskom u prisustvu 2,5 delova po težini molibdenovog oksida i jednake težine zrnastog čvrstog katalizatora od fosforne kiseline. Početni pritisak vodonika bio je 75 atmosfera i sadržaj bombe bio je zagrevan za vreme od 12 časova na temperaturi od 275°C. Maksimalno dostignuti pritisak iznosio je 100 atmosfera na temperaturi tretiranja. Frakcioniranje proizvoda reakcije pokazalo je dobitak od 50% čistog izo-okšana (2,2,4-trimetil pentana), računajući u odnosu na prvobitno uneti izobutilen.

Čvrsti katalizator od fosforne kiseline, koji je bio upotrebljen u ovom primeru, bio je pripremljen dodajući 70 delova po težini piro-fosforne kiseline u 30 delova po težini kizelgura na temperaturi od 150°C., mešajući to u jednoobrazno testo i kalcinirajući to testo za vreme od 20 časova na temperaturi od 275°C. Čvrsti kolač dobijen na taj način, bio je izmleven i prosejan izvan dodira sa vlažnim vazduhom, i zrnevlje, koje je prošlo kroz sito sa rupama veličine od 1,6 do 4 rupa na cm., bilo je izdvojeno i upotrebljeno u prednjem primeru.

Novi i korisan karakter ovog pronalaska jasno je istaknut u prednjem opisu i podnetom brojnom primeru, ali se ima razumeti da ni opis ni primer nisu dati i ne mogu se tumačiti radi makakvog ograničenja inače vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za konverziju olefinskih ugljovodonika u ugljovodonike, koji sadrže veći broj ugljenikovih atoma, i koji su zasićenijeg karaktera, pomoću spregnute jednovremene polimerizacije i hidrogenacije olefinskih ugljovodonika, naznačen time, što se pomenuti olefinski ugljovodoni-

ci podvrgavaju tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu nekog hidrogenirajućeg katalizatora i nekog čvrstog polimerišućeg agensa, koji sadrži neku fosfornu kiselinu i neki čvrsti adsorbent.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu nekog hidrogenirajućeg katalizatora i nekog čvrstog polimerišućeg agensa, koji sadrži prethodno kalciniranu mešavinu fosforne kiseline i nekog čvrstog adsorbenta.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu nekog čvrstog katalizatora od fosforne kiseline i nekog hidrogenirajućeg katalizatora odabranog iz grupe oksida i sulfida hroma, molibdena i tungstena (wolframa).

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu nekog čvrstog katalizatora od fosforne kiseline i nekog hidrogenirajućeg katalizatora odabranog iz grupe oksida i sulfida gvožđa, nikla i kobalta.

5. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju tretiranju sa vodonikom u jednovremenom prisustvu nekog hidrogenirajućeg katalizatora i nekog čvrstog katalizatora od fosforne kiseline, koji je proizveden pre tog tretiranja

kalciniranjem prisne mešavine većeg dela po težini fosforne kiseline i manjeg dela po težini nekog čvrstog adsorbenta, najradije nekog silicijumskog adsorbenta kao što je kizelgur, i što se kiselinom sadržaju kalciniranog materijala pomoću tretiranja vodenom parom, daje sastav koji je približan piro-fosfornoj kiselinu.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se olefinski ugljovodonici podvrgavaju na temperaturi manjoj od 300°C., jednovremenom tretiranju sa vodonikom, nekim čvrstim katalizatorom od fosforne kiseline i nekim hidrogenirajućim katalizatorom.

7. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se spregnuto polimerišuće i hidrogenišuće tretiranje izvodi pod pritiskom od približno 100 atmosfera ili manje.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se normalno gasoviti ugljovodonici podvrgavaju spregnutom polimerišućim i hidrogenišućem tretiranju.

9. Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se izo-parafini, koji ključaju u opsegu motornih goriva, proizvode podvrgavanjem račvasto-lančanih mono-olefina, normalno prisutnih u gasnim mešavinama od krakiranih ugljovodonika, kao takvih ili u obliku refluksa iz stabilizatora postrojenja za krakiranje ulja, spregnutom polimerišućem i hidrogenišućem tretiranju.

