

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31524

Kl. 12 o, 1/02

Universal Oil Products Co., Chicago, Illinois

Sposób katalitycznej hydropolimeryzacji węglowodorów olefinowych

Zgłoszono 7 kwietnia 1937

Udzielono 24 lutego 1943

C07c 3/06

Wynalazek niniejszy dotyczy traktowania węglowodorów olefinowych w celu otrzymywania nasyconych węglowodorów o większym ciężarze cząsteczkowym przez tak zwaną hydropolimeryzację, to znaczy polimeryzację i jednoczesne uwodornianie.

Grupa węglowodorów olefinowych jest najreaktywniejszą grupą spośród różnych grup węglowodorów dzięki obecności podwójnego wiązania między atomami węgla. Dzięki charakterowi nienasyconemu węglowodory te ulegają łatwo utlenianiu, uwodornianiu i polimeryzacji.

Olefiny mają duże znaczenie w przemyśle rafinacji ropy naftowej. Te, które są cieczeniami w temperaturze normalnej i przy zwykłym ciśnieniu, nadają gazolinie dobre właściwości przeciwstukowe. Je-

dnakże gazoliny krakowane zawierają również olefiny o większym stopniu nienasyżenia, które są reaktywne i wrażliwe na działanie śladów tlenu, zwłaszcza w obecności światła. Wytwarzają się przy tym wprawdzie związki o charakterze nadtlenków, z których powstają produkty żywicowate, które powodują ściemnienie lub zabarwienie gazolin przy przechowywaniu i pozostawiają osad przy wyparowywaniu podczas normalnych czynności w przewodach zasilających i w gaźnikach silników spalinowych. Zasadniczym celem traktowania, stosowanego zwykle do krakowanych destylatów wrzących w granicach wrzenia gazoliny, jest usunięcie tych łatwo aktywnych związków, a pozostawienie monoolefinów ustabilizowanych.

Do wykonywania sposobu według wynalazku stosuje się mieszaniny gazowe, zawierające olefiny gazowe lub ciekłe. Poniżej podana jest tabelka z nazwami,

wzorami i ogólną charakterystyką niektórych monoolefinów zawierających 2—6 atomów węgla w cząsteczce i służących jako materiał wyjściowy.

Węglowodory olefinowe.

Związek	Wzór	Punkt wrzenia °C
etylen	$CH_2=CH_2$	— 105
propylen	$CH_3.CH=CH_2$	— 48 gaz
etyloetylen	$CH_3.CH_2.CH=CH_2$	— 5
przestrzennie symetryczny dwumetyloetylen osiowo symetryczny (buteny)	$CH_3.CH=CH.CH_3$	: + 1 : 2,5
niesymetryczny dwumetyloetylen (izobutylen)	$(CH_3)_2C=CH_2$	— 6
<i>n</i> -propyloetylen (α amylen)	$CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH_2$	+ 39
izopropyloetylen (α izoamylen)	$(CH_3)_2.CH.CH=CH_2$	+ 21
symetryczny metyloetyloetylen (β amylen)	$CH_2.CH_2.CH=CH.CH_3$	+ 36
niesymetryczny metyloetyloetylen (γ amylen)	$ \begin{array}{c} CH_3.CH_2 \\ \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad C=CH_2 \\ \quad \quad \diagup \\ CH_3 \end{array} $	+ 31
trójmetyloetylen (β izoamylen)	$(CH_3)_2.C=CH.CH_3$	+ 36
tetrametyloetylen	$(CH_3)_2.C=C(CH_3)_2$	+ 73

Zwykłe uwodornianie olefinów jest zabiegiem stosunkowo prostym, wymagającym zastosowania tylko umiarkowanie aktywnych katalizatorów, temperatur 150—260° C oraz ciśnienia atmosferycznego albo tylko nieznacznie wyższego od atmosferycznego. Na przykład etylen uwodornia się łatwo przez przeprowadzanie go w mieszaninie z niewielkim nadmiarem wodoru albo nawet gazu zawierającego wodór, jak gazu wodnego, ponad zredukowanym żelazem lub niklem. Olefiny ciekłe, np. heksylen, który znajduje się w znacznych ilościach w mieszaninach gazo-

liny krakowanej, ulega również uwodornianiu z łatwością przy ogrzewaniu cieczy pod ciśnieniem w obecności wodoru i małych ilości katalizatorów takich, jak zredukowany nikiel lub tlenki niklu. Na ogół reakcje polimeryzacji i uwodorniania są w swym charakterze wprost przeciwne sobie i z tego względu nie można było przewidzieć, opierając się na znanych prawach chemicznych, iż oba te procesy można będzie przeprowadzać jednocześnie z wytwarzaniem nasyconych węglowodorów o większej cząsteczce. Jeszcze mniej można było przewidywać otrzymy-

wanie takich związków z uwagi na charakter katalizatorów stosowanych do polimeryzacji i uwodorniania, ponieważ liczne znane katalizatory polimeryzujące stanowią sole ciężkich metali i kwasów mineralnych, przy czym sole te są często truciznami w stosunku do katalizatorów uwodorniających.

Według wynalazku niniejszego węglowodory olefinowe, szczególnie te, które zawierają 2—6 atomów węgla w cząsteczce, przemienia się na węglowodory o większej cząsteczce o charakterze bardziej nasyconym, za pomocą hydropolimeryzacji, to znaczy za pomocą jednoczesnej polimeryzacji i uwodorniania, którym poddaje się zmieszane z wodorem olefiny, zawierające 2—6 atomów węgla w cząsteczce, w temperaturach poniżej temperatury rozkładu w obecności katalizatora uwodorniającego i stałego katalizatora polimeryzującego, zawierającego kwas fosforowy i stały nośnik absorbujący, najlepiej mieszaninę wyprażoną kwasu fosforowego i środka absorbującego, jak ziemi okrzemkowej.

Katalizator uwodorniający wybrać można najlepiej spośród tlenków i siarczków chromu, molibdenu, wolframu i uranu lub spośród tlenków i siarczków żelaza, niklu i kobaltu.

Katalizatory polimeryzujące są najodpowiedniejsze, gdy zawierają stały kwas fosforowy i gdy wytworzono je przez prażenie silnie rozdrobnionej mieszaniny większej ilości kwasu fosforowego z mniejszą ilością stałego środka adsorbującego, najlepiej adsorbującego środka krzemowego, jak ziemi okrzemkowej, oraz przez nadanie składnikowi kwasowemu wyprażonego materiału, traktując go parą wodną, składu odpowiadającego mniej więcej kwasowi pirofosforowemu.

Hydropolimeryzowanie przeprowadzać można w podwyższonych temperaturach, które zwykle nie przekraczają 300° C,

przy czym można stosować ciśnienie 100 atm lub mniejsze. Konieczne warunki temperatury i ciśnienia, szybkość przepływu w postępowaniu ciągłym itd. wyznacza się najlepiej próbami na małą skalę.

Wyżej wymienione katalizatory uwodorniające są najskuteczniejsze do ogólnych celów, lecz stosując mieszaniny olefinów, nie zawierające siarki, arsenu oraz innych substancji wywierających wpływ trujący używać można jako katalizatorów metale grupy platyny, zawierającej platynę, iryd i osm, które w tych warunkach są bardzo energicznymi katalizatorami.

Katalizatory polimeryzujące ze stałego kwasu fosforowego stosować można jednocześnie z jednym katalizatorem uwodorniającym lub z odpowiednią mieszaniną katalizatorów uwodorniających.

Stałe katalizatory polimeryzujące, zawierające kwas fosforowy, otrzymuje się przez mieszanie większych ilości kwasu fosforowego z mniejszą ilością miętka rozdrobnionego i stosunkowo obojętnego nośnika adsorbującego, np. ziemi okrzemkowej, przy czym otrzymuje się pastę. Pastę powyższą ogrzewa się do temperatury około 400° C w celu wytworzenia stałej masy, a otrzymaną masę rozdrabnia się i przesiewa przez sito o 1,6—8 oczkach na 1 cm², po czym cząstki te poddaje się działaniu pary wodnej w temperaturach około 250—270° C. Można również stosować katalizator w postaci kształtek o jednakowej wielkości i określonych kształtach.

Wybór mieszaniny katalizatorów, temperatury, ciśnienia oraz olefinów jest zależny od tego, jakie produkty ostateczne należy otrzymać.

Przy przeróbce olefinów gazowych, np. etylenu, stosuje się np. mieszaninę tlenku niklu ze zziarnowanym katalizatorem stałym, zawierającym kwas fosforowy; do pieca obrotowego, wytrzymałego na ci-

śnienie i zawierającego powyższą mieszaninę katalityczną, wtłacza się mieszaninę etylenu i wodoru, aż do osiągnięcia określonego ciśnienia, po czym piec ogrzewa się do określonej temperatury i obraca w ciągu określonego czasu, aż do wytworzenia związków takich, jak butany, heksany, oktany. Zabieg wprowadzania mieszaniny etylenu i wodoru powtarza się przy każdorazowym obniżeniu się ciśnienia, aż do stracenia przez wymieniony wyżej katalizator pożądanej aktywności; gdy nagromadzi się zbyt duża ilość cieczy, jako produktu ostatecznego, usuwa się ją z urządzenia.

Pracując z olefinami ciekłymi, np. amylenem, wprowadza się je do urządzenia wytrzymałego na ciśnienie, w którym stykają się one z mieszaniną katalizatorów polimeryzującego i uwodorniającego, po czym wprowadza się wodór pod ciśnieniem i ogrzewa do określonej temperatury. Wodór najlepiej jest wprowadzać za pomocą narządu rozpraszającego; strumień wodoru utrzymuje katalizatory w zawieszinie i zapewnia dostatecznie dokładne zetknięcie się mas przerabianych z katalizatorem przy użyciu minimalnego strumienia wodoru. Usuwanie uwodornionych polimerów uskutecznia się w tym przypadku tak samo, jak przy przeróbce olefinów gazowych.

Sposób według wynalazku nadaje się również do wytwarzania nasyconych izozwiązków szeregu parafinowego, wrzających w granicach wrzenia paliw do silników, z monoolefinów, zawartych zwykle w gazowych mieszaninach, otrzymywanych przy procesach krakowania oleju. Tak np. z olefinów znajdujących się w skroplinach, uzyskiwanych przy frakcjonowaniu stabilizującym gazoliny krakowanej i zawierających 30 do 50% propylenu i butylenów, wytwarza się z doskonałą wydajnością izoheksany, izoheptany i izooktany.

Przykład. 100 części wagowych izobutyleny ogrzewa się do temperatury 275° C w zamkniętym zbiorniku, wytrzymałym na ciśnienie, w obecności 2,5 części wagowych tlenku molibdenu oraz 2,5 części wagowych zziarnowanego katalizatora zawierającego kwas fosforowy, a jednocześnie doprowadza się pod ciśnieniem wodór. Początkowe ciśnienie wodoru wynosiło 75 atm; zawartość zbiornika ogrzewano w ciągu 12 godzin. Najwyższe ciśnienie podczas reakcji wynosiło 100 atm w temperaturze traktowania. Frakcjonowanie produktów reakcji wykazało, iż wydajność otrzymanego czystego izooktanu (2, 2,4-trójmetylopentanu) w odniesieniu do wprowadzonego izobutyleny wynosi 50%.

Stały katalizator zawierający kwas fosforowy, użyty w tym przypadku, otrzymano przez zmieszanie 70 części wagowych kwasu pirofosforowego z 30 częściami wagowymi ziemi okrzemkowej w temperaturze 150° C; wytworzoną jednorodną pastę odwadniano w ciągu 20 godzin w temperaturze 275° C. Twardą masę, otrzymaną w ten sposób, zmielono i przesiano bez dostępu wilgotnego powietrza przez sito o 1,6—4 oczek na 1 cm².

Zamiast tlenku molibdenu, stosowanego w powyższym przykładzie, można używać tlenków lub siarczków chromu, wolframu lub uranu, jak i żelaza, niklu względnie kobaltu, jako katalizatorów uwodorniających, zachowujących się w ten sam sposób.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznej hydropolimeryzacji węglowodorów olefinowych, znamienny tym, że węglowodory olefinowe, w szczególności jednoolefiny zawierające 2—6 atomów węgla w cząsteczce, zmieszane z wodorem, poddaje się w tempera-

turach poniżej temperatury rozkładu jednocześnie polimeryzacji i uwodornianiu za pomocą katalizatora uwodorniającego w obecności stałego katalizatora polimeryzującego, zawierającego kwas fosforowy i stały nośnik adsorbujący, najlepiej uprzednio wyprażoną mieszaninę kwasu fosforowego i nośnika adsorbującego, jak np. ziemi okrzemkowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator uwodorniający wybrany spośród tlenków i siarczków chromu, molibdenu, wolframu i uranu lub tlenków i siarczków żelaza, niklu i kobaltu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator polimeryzujący z kwasem fosforowym, składający się z wyprażonej doskonałej mieszaniny większej ilości kwasu fosforowego i mniejszej ilości stałego nośnika adsorbującego, najlepiej ziemi okrzemkowej, przy czym nadaje się kwasowemu składnikowi wypra-

żonego materiału skład zbliżony do składu kwasu fosforowego przez traktowanie go parą wodną.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że hydropolimeryzację przeprowadza się w temperaturze około 300°C lub niższej i pod ciśnieniem około 100 atm lub mniejszym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że katalizator zawierający kwas fosforowy stosuje się w postaci ziarn przechodzących przez sita o 1,6 — 8 oczek na 1 cm², a lepiej 1,6 — 4 oczek na 1 cm².

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się sam izobutylen względnie izobutylen w postaci skroplin pochodzących z urządzeń stabilizacyjnych do gazolin krakowanych.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: inż. F. Winnicki

rzecznik patentowy