



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47173

Kl. 12^g, 4/01
Kl. internat. B 01 j

Universal Oil Products Company*)

Des Plaines, Stany Zjednoczone Ameryki

11/06

Sposób wytwarzania stałego katalizatora do polimeryzacji węglowodorów olefinowych i alkilowania węglowodorów aromatycznych

Patent trwa od dnia 7 stycznia 1960 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora do przemiany związków organicznych, a w szczególności do kondensacji nienasyconych związków organicznych.

Przy zastosowaniu katalizatora według wynalazku można poddać alkilowaniu różne związki organiczne, takie jak: węglowodory aromatyczne, fenole, fenolany, aminy aromatyczne, ketony, sole kwasów aromatycznych oraz związki heterocykliczne. W dalszej części opisu wszystkie te związki objęto terminem „związki aromatyczne”. Jako środki alkilujące stosuje się węglowodory olefinowe, mające w każdej cząsteczce jedno lub więcej wiązań nienasyconych. Stosuje się też związki, które w warunkach reakcji alkilowania mogą wytwarzać: albo

węglowodór olefinowy albo grupy alkilowe. W tej ostatniej grupie środków alkilujących najbardziej typowym są chlorki, bromki i jodki alkilowe rozpadające się na chlorowcowodór i węglowodór olefinowy.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku może być również wykorzystany do polimeryzacji różnego rodzaju węglowodorów nienasyconych.

Stale katalizatory zawierające kwas fosforowy, stosowane w praktyce przemysłowej do przyspieszania reakcji kondensacyjnych wytwarzano dotąd przez zmieszanie adsorbenta krzemionkowego z kwasem fosforowym w takim stosunku, iż stosunek wagowy P_2O_5 do adsorbenta krzemionkowego wynosił w gotowej mieszaninie w przybliżeniu 2. Taką mieszaninę formowano następnie w kształtki i prażono w temperaturze od 260 do 430°C, przy czym wyprażony katalizator zawierał zwykle 60—65%

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Mitchell Sebastian Bielawski i dr Julian Maris Mavity

wagowych P_2O_5 . Tak otrzymane katalizatory działają aktywnie w procesach kondensacji i polimeryzacji i mają zadowalającą wytrzymałość na zgniatanie (na ogół od 4,5 do 10 kg/cm² w stanie świeżo przyrządzonym, lecz w czasie pracy tracą wytrzymałość mechaniczną i wykazują szybki spadek aktywności. Katalizatory te mają również tendencję do nadmiernego odwadniania przy ich stosowaniu, co powoduje osadzanie się na katalizatorze materiałów podobnych do smół, stanowiących ciężkie węglowodory i prowadzi do zmniejszenia się aktywności katalitycznej. W celu utrzymania wysokiej aktywności tych katalizatorów, konieczne było dodawanie małych ilości pary wodnej do wsadu reakcyjnego, w celu zmniejszenia strat spowodowanych odwodnieniem katalizatora w czasie jego eksploatacji.

Wiadomo, że prażenie w wyższych temperaturach, na przykład 460°C polepsza w pewnym stopniu wytrzymałość na zgniatanie, lecz posiada przy tym tę wadę, iż wyższa temperatura prażenia pogarsza aktywność katalizatora. Wyszukano liczne propozycje mające na celu otrzymanie lepszego stałego katalizatora zawierającego kwas fosforowy, odbiegające od metod wyrobu dotychczas stosowanych. Proponowano na przykład poddawać mieszaniny kwasu fosforowego i materiału krzemionkowego prażeniu w wyższych temperaturach niż dotychczas, mianowicie rzędu 485 — 595°C, tworząc w ten sposób materiał prawie nieaktywny, nasycać taki materiał kwasem fosforowym i prażyć w temperaturze poniżej 485°C. Proponowano również wytwarzanie katalizatora z materiału krzemionkowego, otrzymanego przez prażenie w temperaturach rzędu 650 do 1100°C lub wyżej. Otrzymane tą drogą twarde porowate granulki były następnie nasycone kwasem ~~fosforowym~~ fosforowym i prażone najlepiej w temperaturze 300 — 400°C. Powstawał katalizator posiadający ulepszoną strukturę i prawie taką samą aktywność, jak katalizator handlowy. Jednakże żadna z proponowanych zmian i modyfikacji nie stanowiła wystarczającego ulepszenia, aby zastąpić stosowane w przemyśle metody wyrobu katalizatorów zawierających kwas fosforowy.

Obecnie stwierdzono, że katalizatory zawierające kwas fosforowy, posiadające wystarczającą aktywność, wystarczającą odporność na nadmierne uwodornienie i jednocześnie znaczną wytrzymałość mechaniczną otrzymać można z kwasów fosforowych i stałych materiałów krzemionkowych i że tak uzyskany katalizator ma wysoce zadowalającą stabilność struktural-

na, to jest odporność i wytrzymałość cząstek na ścieranie, a jednocześnie wykazuje nadzwyczaj wysoką aktywność przy zastosowaniu do reakcji kondensacji, a zwłaszcza polimeryzacji nienasyconych węglowodorów i alkilowania związków organicznych posiadających wymieniony atom wodoru w pierścieniu.

Mieszanina, która jest surowcem do wyrobu katalizatora według wynalazku składa się z 25—10% wagowych stałego materiału krzemionkowego i 75—90% wagowych kwasu fosforowego o zawartości P_2O_5 od 79—85% wagowych. Mieszaninę tą ogrzewa się w temperaturze od 95—232°C, a najlepiej w temperaturze między około 170—180°C, a następnie materiał formuje się w kształtki. Szczególnie dobre własności mają katalizatory, otrzymane z mieszaniny złożonej z stałego materiału krzemionkowego i kwasu polifosforowego i posiadające zawartość fosforu wyrażoną jako P_2O_5 od 3—7,5 części wagowych na jedną część wagową materiału krzemionkowego.

Według niniejszego wynalazku, kształtki po ich uformowaniu z ogrzanej plastycznej mieszaniny najkorzystniej jest poddać prażeniu w temperaturze zawartej zasadniczo w granicach 530—675°C, przy czym prażenie przeprowadza się w obecności gazu obojętnego w ciągu 0,5—2 godzin. Jak przedstawiono poniżej przy pomocy specjalnych przykładów, kształtki katalizatora, wytworzone w myśl wynalazku, stosuje się bez jakichkolwiek dalszych zmian między prażeniem a zastosowaniem katalizatora. Tak na przykład według niniejszego wynalazku zbędne jest ponowne uwodnienie, które jest konieczne przed użyciem katalizatorów wytworzonych jednym ze znanych sposobów.

Katalizator² otrzymany według niniejszego wynalazku wytwarza się z większą zawartością kwasu fosforowego w stosunku do materiału krzemionkowego w mieszaninie przed prażeniem, jak również stosuje się wyższą temperaturę przy prażeniu w porównaniu do stosunku ilościowego i do temperatury prażenia, jakie stosowano przy wytwarzaniu stałych katalizatorów z kwasem fosforowym z mieszanin, które następnie formowano, a kształtki poddawano prażeniu. Temperatury prażenia stosowane dotychczas do wytwarzania gotowych handlowych stałych katalizatorów z kwasem fosforowym nie przekraczały około 425°C z wyjątkiem przypadków, w których prażoną mieszaninę poddawano dalszemu działaniu pary i w których to przypadkach temperatury prażenia osiągały temperatury maksymalnie 455

— 510°C, po czym prażoną mieszaninę traktowaną parą w temperaturze około 230—290°C. Przy wyrobie katalizatora według niniejszego wynalazku stosuje się temperatury prażenia od 480 do około 760°C, a najlepiej od 530 do do około 675°C. Proces prażenia prowadzi się przeto znacznie krócej niż to było konieczne dotychczas, mianowicie w czasie od około 0,25 do 8 godzin, podczas gdy dotychczasowy sposób wytwarzania katalizatora, wymagał prażenia wynoszącego od 1—60 godzin w temperaturze około 425°C. Niezwykle wysoka aktywność oraz duża wytrzymałość mechaniczna, jaką wykazuje katalizator według wynalazku w czasie jego eksploatacji w procesie produkcyjnym, przedstawione są szczegółowo w niżej podanych przykładach.

Do wyrobu niniejszego katalizatora stosuje się kwasy fosforowe, w których fosfor jest 5-wartościowy, a więc kwas ortofosforowy, pirofosforowy, trójfosforowy, czterofosforowy, sześciometanofosforowy, jak również mieszaniny tych kwasów. Korzystne jest stosowanie wyższych kwasów fosforowych, to znaczy zawierających stosunkowo dużą zawartość P_2O_5 w stosunku do związanej wody.

Przy stosowaniu kwasu ortofosforowego jako głównego składnika, wychodzi się z wodnych roztworów o różnych stężeniach, na przykład roztworu zawierającego około 75 do około 100% H_3PO_4 albo kwasu ortofosforowego zawierającego wolny pięciotlenek fosforu. Kwas ortofosforowy może zawierać określoną ilość procentową kwasu piro, który odpowiada pierwszej fazie odwadniania kwasu ortofosforowego. W tych zakresach stężenia kwasy są cieczami o różnych lepkościach i takie ciecze łatwo mieszają się z materiałem stanowiącym adsorbent. W praktyce stwierdzono, iż kwas pirofosforowy, odpowiadający wzorowi $H_4P_2O_7$ może być wprowadzony do adsorbenta krzemionkowego w temperaturze nieco powyżej punktu topności kwasu (mianowicie 61°C) oraz że konieczny okres ogrzewania mieszanin złożonych z kwasu pirofosforowego i adsorbenta różni się od potrzebnego czasu ogrzewania mieszanin zawierających kwas ortofosforowy.

Kwas trójfosforowy, który może być określony wzorem $H_5P_3O_{10}$ stosuje się również jako materiał wyjściowy do wyrobu katalizatorów. Mieszaniny potrzebne do wyrobu katalizatora według wynalazku można wytwarzać z materiałów krzemionkowych wyżej wspomnianych oraz mieszaniny kwasów fosforowych zawiera-

jących kwas ortofosforowy, pirofosforowy, trójfosforowy i inne kwasy polifosforowe.

Z innych kwasów fosforowych stosowanych do wyrobu katalizatora według wynalazku przytoczyć można kwas czterofosforowy. Posiada on wzór ogólny $H_6P_4O_{13}$ odpowiadający podwójnemu wzorowi tlenku $3H_2O \cdot 2P_2O_5$, który z kolei można wyprowadzić przez odjęcie trzech cząstek wody z czterech cząsteczek kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . Kwas czterofosforowy wytwarza się przez stopniowe i ostrożne odwadniania zachodzące podczas ogrzewania kwasu ortofosforowego lub pirofosforowego albo przez dodanie odpowiednich ilości pięciotlenku fosforu do tychże kwasów. Jeśli zastosuje się ten drugi sposób, bezwodnik fosforowy dodaje się stopniowo, aż zawartość jego wyniesie 520% wagowych w stosunku do całkowitej ilości wody. Po pozostawieniu przez dłuższy czas w temperaturze pokojowej oddzielają się od lepkiej cieczy kryształy kwasu czterofosforowego, przy czym stwierdzono, że powyższe kryształy topią się w przybliżeniu w temperaturze 34°C i posiadają ciężar właściwy 1,1886 w temperaturze 15°C. Jednakże nie jest konieczne wykrywanie kwasu czterofosforowego przed użyciem go do wytwarzania stałego katalizatora, tym bardziej, że surowy kwas czterofosforowy można mieszać wprost z materiałem krzemionkowym.

Mieszaninę kwasów fosforowych, określaną ogólnie jako kwas polifosforowy można również stosować, przy czym stwierdzono, że jest ona szczególnie przydatna. Kwas polifosforowy tworzy się przez ogrzewanie kwasu ortofosforowego lub kwasu pirofosforowego albo ich mieszanin w odpowiednich urządzeniach, jak kadziach z wykładzinami węglowymi. Otrzymuje się kwas fosforowy zawierający od 79 do 85% wagowych P_2O_5 . Tak ciekła mieszanina kwasów fosforowych o zawartości 79,5% P_2O_5 wykazała analitycznie 24,5% kwasu ortofosforowego (H_3PO_4), 42,5% kwasu pirofosforowego ($H_4P_2O_7$), 26,0% kwasu trójfosforowego ($H_5P_3O_{10}$) i 4,3% wagowych nie zidentyfikowanych kwasów fosforowych. Inna mieszanina kwasu polifosforowego nieco bardziej stężona od poprzedniej i zawierająca 84% wagowych P_2O_5 wykazała według analizy, 57% wagowych kwasu trójfosforowego ($H_5P_3O_{10}$), 17% wagowych kwasu sześciometanofosforowego ($H_6P_6O_{19}$), 11% kwasu pirofosforowego, 5% wagowych kwasu ortofosforowego (H_3PO_4) i 10% wagowych niezidentyfikowanych kwasów fosforowych.

Stale materiały krzemionkowe zastosowane jako adsorbenty albo nośniki kwasu fosforowego przy wytwarzaniu katalizatorów dzieli się z grubsza na dwie klasy. Pierwsza obejmuje materiały o przeważającym charakterze krzemionkowym i obejmuje diatomity, ziemię okrzemkową i sztucznie spreparowane porowate materiały krzemionkowe. Typowym materiałem krzemionkowym są diatomity, znane pod markami handlowymi „Celite”, „Dicalite 1” i „Dicalite 2”, które występują w przyrodzie i są obrabiane termicznie w temperaturze od 205° do około 370°C. Zawierają one około 90% krzemionki, przy czym resztę stanowią różne tlenki metali oraz w przybliżeniu 3,7% substancji stanowiących straty przy prażeniu. Drugą klasę materiałów, którą stosuje się oddzielnie albo łącznie z pierwszą, stanowią niektóre materiały grupy glino-krzemianów i obejmują także występujące w przyrodzie substancje, jak glinki (takie, jak bentonit, montmorillonit), glinki traktowane kwasami itp. Każdy adsorbent albo nośnik zastosowany do wyrobu katalizatorów wywiera specyficzny wpływ na własności katalizatora.

Przy wytwarzaniu mieszanin do wyrobu katalizatora, stosowanego w niniejszym wynalazku, kwas fosforowy i materiał krzemionkowy miesza się w temperaturze od 10° do około 232°C, a najlepiej w temperaturze od około 95° do około 180°C, w celu otrzymania pośredniej mieszaniny zawierającej kwas dokładnie wymieszany z subtelnie rozdrobnionym materiałem krzemionkowym. Zadowolające wyniki otrzymano przez ogrzewanie kwasu polifosforowego (84% P_2O_5) w temperaturze około 170°C i następnie mieszanie tego gorącego kwasu z ziemią okrzemkową, która początkowo miała temperaturę pokojową. Kwas polifosforowy i ziemia okrzemkowa tworzą mieszaninę, w której stosunek wagowy pięciotlenku fosforu do adsorbenta wynosi od 3,0 do około 7,5. Powyższa mieszanina jest nieznacznie wilgotna i wydaje się prawie sucha, a w stanie ciepłym daje się wytłaczać przez podgrzaną najlepiej do 170°C wytłaczarkę. Prasowane kształtki praży się w powietrzu, azocie, gazach spalinowych lub innym gazie obojętnym w temperaturze od około 460° do około 760°C, najlepiej od 530° do około 675°C przez okres od około 0,25 do około 8 godzin, a najlepiej od około 0,5 do około 2 godzin w celu wytworzenia gotowego materiału katalitycznego.

Poniższe przykłady służą do objaśnienia spo-

sobu według wynalazku oraz korzyści, jakie dają katalizatory otrzymane według wynalazku w porównaniu do znanych katalizatorów.

Przykład I. Pewną ilość stałego katalizatora, zawierającego kwas fosforowy (katalizator A) wytworzono przez mieszanie 43,2 g ziemi okrzemkowej, znanej pod nazwą handlową „Celite FC”, w 160 g kwasu polifosforowego (83,5% P_2O_5), który został wstępnie ogrzewany w ciągu 20 minut w temperaturze 170°C. Po 5 minutowym mieszanii ogrzewano otrzymaną mieszaninę w piecu przy 170°C przez około 30 minut. Po upływie 10 minut tego 30-minutowego okresu materiał mieszano co pięć minut. Przed wprowadzeniem do pieca, mieszanina stanowiła wilgotną, plastyczną masę, która zachowywała się bez zmian w odniesieniu do wyglądu i konsystencji przez 25—30 minut po wprowadzeniu do pieca. Jednak ostatnie 5 minut okresu suszenia, mieszanina zmienia się na stwardniałą masę. Stwardniałą masę wyjęto z pieca i wyciskano w prasie hydraulicznej przez dyszę ogrzaną do 170°C. Wytłoczone pasma pościęto na kształtki i ogrzewano następnie w ciągu 1 godziny w temperaturze 170°C, po czym wyprażono je w piecu muflowym przez godzinę w temperaturze 560°C. Tak otrzymany katalizator stosowano w następujący sposób do alkilacji benzenu za pomocą etylenu.

Benzen i gaz składający się z syntetycznej mieszanki zawierającej etylen, etan i metan wprowadzono do reaktora płaszczowego, zawierającego 193 g katalizatora A otrzymanego wyżej podanym sposobem. Reakcja odbywała się pod ciśnieniem 63 atm, przy względnej prędkości objętościowej 0,75 na godzinę (względna prędkość objętościowa na godzinę stanowi objętość cieczy reagującej wprowadzonej do przestrzeni reakcyjnej na jednostkę objętościową katalizatora na godzinę, przy stosunku molowym benzen) etylen około 10, w temperaturze 290°C oraz przy zawartości wody 0,26% molarnej w mieszaninie zasilającej. Doświadczenia prowadzono przez 22, 44 i 48 godzin. Analiza produktu zasilającego i gazów wylotowych, wykonana spektrometrem masowym wykazała, że przemiana etylenu była w zasadzie całkowita. Surową ciecz poddano frakcjonowanej destylacji, a żądane frakcje poddano analizie w podczerwieni, która wykazała, że 85—88% prze-reagowanego etylenu, albo 93—95% prze-reagowanego benzenu stanowił etylobenzen.

Wyniki tych pomiarów przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

% przereagowanego etylenu:	99	99	97
% etylenu przereagowanego na etylobenzen:	85,1	88,1	87,9
wyższe związki aromatyczne	14,9	11,9	12,1
razem	100,0	100,0	100,0

% benzenu przereagowanego na etylobenzen:	93,0	94,4	94,5
wyższe związki aromatyczne	7,0	5,7	5,5
razem	100,0	100,0	100,0

Dwa dodatkowe doświadczenia wykonano stosując podobne warunki z wyjątkiem temperatury, która wynosiła 315°C. Wyniki z tych dwóch doświadczeń przedstawione są w tablicy II.

Tablica II

% przereagowanego etylenu:	98	94
% etylenu przereagowanego na etylobenzen:	85,6	86,1
wyższe związki aromatyczne	14,4	13,9
razem	100,0	100,0

% przereagowanego benzenu na etylobenzen:	93,0	93,2
wyższe związki aromatyczne	7,0	6,8
razem	100,0	100,0

Katalizator był analizowany po pracy przez 123 godziny i wykazał wzrost zawartości wolnego P_2O_5 z 12,2% do 16,7%, podczas gdy całkowita dająca się oznaczyć zawartość P_2O_5 spadła z 58,0% do 56,9%. Celem wykazania korzyści z zastosowania katalizatora A powyższe doświadczenie zostało powtórzone przy zastosowaniu katalizatora stałego z kwasem fosforowym (katalizator B), który zawierał około 75% kwasu fosforowego i był prażony w niższej temperaturze, mianowicie w temperaturze 310–360°C i przez to nie był spreparowany zgodnie z niniejszym wynalazkiem. Benzen doprowadzano do reaktora płaszczowego zawierającego 185 g katalizatora B. Gaz doprowadzany zawierający syntetyczną mieszaninę etylenu, etanu i metanu doprowadzono również do reaktora. Warunki zachowano podobne do wyżej wymienionych, tj., zastosowano ciśnienie

63 atm, względną prędkość objętościową 0,75, stosunek molowy benzenu do etylenu w przybliżeniu 10,8, zawartość wilgoci 0,26% molowych w stosunku do całego materiału zasilającego i temperatura 290°C. Doświadczenia wykonywano w ciągu 12, 24, 24 i 23 godzin. Wyniki tych doświadczeń podane są w tablicy III.

Tabela III

% przereagowanego etylenu	86,6	86,7	86,7	87,2
% etylenu przereagowanego w etylobenzen	87,31	88,39	89,15	88,09
% benzenu przereagowanego w etylobenzen	94,10	94,43	95,03	94,33

Widoczne jest, iż katalizator A przyrządzony sposobem według wynalazku posiada większą zdolność przemiany etylenu niż katalizator B. Przykład II. Przeprowadzono inne doświadczenie, w którym zastosowano syntetyczną mieszaninę etylenu, azotu, wodoru i metanu, przy czym zawartość etylenu wynosiła około 12% molowych. Materiał aromatyczny poddawany reakcji stanowił benzen nie zawierający tiofenu, przy czym w początkowej fazie tego doświadczenia benzen zawierał jeszcze około 0,4% wagowych alkoholu izopropylowego, który stanowił źródło wody do uwodnienia katalizatora. Doświadczenie przeprowadzono w następujących warunkach: ciśnienie 65 atm, temperatura początkowa około 290°C pod koniec cyklu do 315°C, prędkość objętościowa 0,57 i stosunek benzenu do ogólnej ilości olefinów wyrażony w molach około 8. Katalizator przyrządzono według sposobu podanego w przykładzie I (katalizator A) to znaczy, że przyrządzono mieszaninę zawierającą około 80% kwasu polifosforowego i 20% „Celite FC”, po czym mieszaninę wysuszono i formowano, a części wytłoczone pocięto na kształtki, które wyprażono w ciągu jednej godziny w temperaturze 560°C. Wyniki doświadczenia prowadzonego przez 580 godzin dotyczące aktywności, trwałości katalizatora, rozdziálu produktu i jakości katalizatora, podane są w tablicy IV.

Tablica IV

Katalizator								
Eksploatacja w godzinach:								
początek okresu	6	125	248	268	372	388	458	844
koniec okresu	125	243	268	364	388	460	484	580
molowy % wody (łącznie ładunek)		0.25				0.02		0.006
temperatura katalizatora	290	294	317	317	317	316	318	318
% przereagowanego etylenu (średnio)	77.4	72.8	82.6	83.3	85.5	87.8	90.0	90.0
% przereagowanego propylenu	100.0	100.0	100.0	100.0				

% etylenu przereagowanego na:

etylobenzen	81.5	82.9	83.4	85.0	91.2
butylobenzen	—	1.5	1.4	1.3	0.7
dwuetylobenzeny	14.1	11.5 11.3	10.5	9.2	3.1
pozostałość wyrażona jako dwuetylobenzen	4.4	4.3	4.7	4.5	5.0
razem	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

% przereagowanego propylenu na:

kumen	100.0	99.7	98.6		
α -metylostyren	—	0.3	1.4		
razem	100.0	100.0	100.0		

% przereagowanego benzenu na:

toluen	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
etylobenzen	84.8	85.7	86.9	91.9	95.3
kumen	5.4	5.4	4.4		
α -metylostyren	—	śląd	śląd		
butylobenzeny		0.8	0.7	0.7	0.4
dwuetylobenzeny	7.3	5.8	5.4	4.9	1.6
pozostałość	2.3	2.2	2.5	2.4	2.6
razem	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Ciekła mieszanina reakcyjna od godziny 372 do 580 zawierała czysty benzen bez alkoholu izopropylowego. Przed tym okresem doprowadzano alkohol izopropylowy z szybkością tak dobraną, aby ilość wody tworzącej się wskutek odwodnienia alkoholu wynosiła 0,25% molowych w stosunku do mieszaniny reakcyjnej. Powyższe wyniki wykazują, że w temperaturze wynoszącej w przybliżeniu 317°C stosowanie warunków zasadniczo bezwodnych powoduje zasadnicze zwiększenie wydajności konwersji etylenu i benzenu na etylobenzen. W ostatniej czwartej części doświadczenia (okres od godziny 460 do 580) mniej niż 10% przereagowanego etylenu i tylko 5% przereagowanego benzenu zostały zużyte na produkt wrzący powyżej temperatury wrzenia etylobenzenu.

Zużyty katalizator po skończonym cyklu, usunięto z reaktora i stwierdzono, że posiada wytrzymałość na zgniecenie około 5,27 kG/cm². Zużyty katalizator zawierał mniej niż 1% węgla i zwiększoną zawartość wolnego P₂O₅, która wzrosła z 12,4% do około 17%, podczas gdy nie wykazał on strat dającego się zmiareczkować P₂O₅; świeży katalizator wykazuje przy miareczkowaniu zawartość 58, 30% P₂O₅, podczas gdy wyeksploatowany katalizator wykazał przy miareczkowaniu zawartość 58, 26% (P₂O₅ dający się zmiareczkować reprezentuje wartość dającą się szybko określać, dla celów porównawczych, lecz nie reprezentuje całkowitej zawartości P₂O₅, oznaczonej w drodze uciążliwej analizy grawimetrycznej).

Widać z tego, że katalizator otrzymany sposobem według wynalazku może być stosowany do alkilowania w stosunkowo niskiej temperaturze bez dodawania wody, w celu utrzymywania aktywności katalizatora.

Dla dalszego wykazania skuteczności wyżej wymienionego katalizatora A wykonana została inna próba trwałości przez porównanie z katalizatorem C, który zawierał mniej niż 80% kwasu pirofosforowego przed prażeniem i podobnie jak katalizator B prażony był w temperaturze leżącej między 310—360°C. Gazy stosowane jako surowce zawierały głównie etylen, azot, wodór i metan, przy czym zawartość etylenu stanowiła 12% molowych. Benzen stosowany do reakcji nie zawierał tiofenu i składał się w 98% z benzenu oraz w 2% z alkoholu izopropylowego. Warunki, w których wykonane zostało doświadczenie przedstawiały się następująco: temperatura około 350°C, ciśnienie około 65 atm, względna prędkość objętościowa gazu 2 do 0,6 stosunek benzenu do całkowitej ilości olefin (wyrażony w molach) w granicach od 15 do około 7, a zawartość wilgoci około 1,4 procentów molowych w przeliczeniu na cały surowiec. Otrzymany produkt poddano frakcjonowanej destylacji, a żadaną frakcję poddano analizie w podczerwieni w celu oznaczania procentowej zawartości każdego składnika.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy V.

Tablica V

Temperatura °C	348	350	351	350	350	351	350	348
katalizator:								
czas trwania w godzinach								
początek okresu	6	132	149	245	266	290	386	518
koniec okresu	125	149	245	261	290	386	506	583
wilgoć w procentach molowych w stosunku do całego wsadu	14.0	1.38	1.39	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39
% etylenu przereagowanego (przeciętny)	29	60	55	53	52	56	43	73
% przereagowanego etylenu na:								
etylobenzen	89.6		88.1			88.1	88.7	88.5
wyższe związki aromatyczne	10.4		11.9			11.9	11.3	11.5
razem	100.0		100.0			100.0	100.0	100.0
% propylenu przereagowanego na parafiny plus olefiny wrzące od 80,5—136°C:							2.6	0.8
kumen	94.4		91.5			91.3	84.8	85.7
wyższe związki aromatyczne	5.6		8.5			8.7	13.2	13.5
razem	100.0		100.0			100.0	100.0	100.0
% benzen zużyty na:								
toluen	1.1		0.4			0.4	0.1	0.1
etylobenzen	38.3		60.4			58.2	53.7	66.1
kumen	56.7		33.5			35.8	39.6	27.4
wyższe związki aromatyczne	3.9		5.7			5.6	6.6	6.4
razem	100.0		100.0			100.0	100.0	100.0

Katalizator wyjęto po 583 godzinach eksploatacji i stwierdzono, że zawiera około 7% węgla. Całkowita ilość P_2O_5 dająca się miareczkować, zmniejszyła się z 58% do około 50%, przy czym zawartość wolnego P_2O_5 obniżyła się z 16% do 9%. Wytrzymałość na rozgniata- nie spadła do około 3,16 kG/cm².

Należy zaznaczyć, że katalizator A wytworzony zgodnie z niniejszym wynalazkiem zachowuje aktywność po okresie pracy około 580 godzin, wykazuje zwiększoną zawartość P_2O_5 dającego się miareczkować i zawiera znacznie mniej węgla, podczas gdy katalizator C nie wytworzony zgodnie z niniejszym wynalazkiem wykazał spadek aktywności po tym próbnym czasie, zawierał znacznie większą ilość węgla i związany z tym spadek dającego się miareczkować P_2O_5 i wolnego P_2O_5 , a w dodatku nie powoduje zadowalającej przemiany etylenu na etylobenzen, jak to ma miejsce z katalizatorem A. Ponadto katalizator C wymaga stosowania wyższej temperatury reakcji oraz obecności wilgoci do alkilowania aromatycznych związków olefinami, podczas gdy katalizator A wymaga znacznie niższej temperatury oraz działa lepiej w warunkach prawie bezwodnych a przemiana etylenu zwiększa się raczej pod nieobecność wilgoci.

Przykład III. Ziemię okrzemkową (32,5 g) zawierającą 7,8% substancji lotnych przy pra-

zeniu dodano od razu do 120 g kwasu polifosforowego (84,8% P_2O_5) w temperaturze 170°C. Tak wytworzona początkowo bardzo miękka masa plastyczna, twardnieje na materiał o konsystencji nadającej się do formowania po ogrzewaniu jej w temperaturze 170°C przez okres 30 minut. Powyższy materiał plastyczny przeciska się przez 5 mm otwór w temperaturze 170°C za pomocą wylączarki hydraulicznej stosując obciążenie początkowe 3170 kG i robocze 2265 kG/cm², wypraskę poczęto na odcinki 5 mm długości. Otrzymane granulki suszono wpraw przez jedną godzinę w temperaturze 170°C i następnie prażono w piecu mufowym w różnych temperaturach w granicach od 360 do 660° w ciągu jednej godziny, celem otrzymania gotowego katalizatora, który posiada aktywność, pozorny ciężar nasypowy i wytrzymałość na zgniata- nie wykazaną w tablicy VI. Aktywność każdego katalizatora określano, umieszczając 10 g granulek katalizatora i 100 g mieszaniny propanu i propylenu zawierającej 49,2 % molowe propylenu w obrotowym autoklawie stalowym o pojemności 840 ml, który pracował przez 2 godziny w temperaturze 232°C, po czym autoklaw i zawartość ochłodzono i oznaczono procent przereagowanego propylenu. Ponieważ aparat stosowany do pomiaru wytrzymałości granulek na zgniata- nie nie pozwolił na mierzenie wyższych wartości niż 12,2

kG/cm², w tabelce oznaczono wartości cyfrowe średniej wytrzymałości na zgniatanie za pomocą znaku plus, w przypadku gdy niektóre albo wszystkie granulki wykazywały wy-

trzymałość większą niż 12,2 kG/cm². Przygotowano trzy rodzaje katalizatorów stosując rodzaje ziemi okrzemkowej, a wyniki uzyskane z tymi katalizatorami przedstawiono w tablicy VI.

Tablica VI
Katalizatory z ziemi okrzemkowej i kwasu polifosforowego

Katalizator Nr	wyściowy materiał do wyrobu katalizatora	temperatura prażenia °C	% prze- miany C ₃ H ₆ (a)	ciężar nasypowy g/cm ³	średnia wytrzymałość na zgniecenie	
					przed próbą	po próbie
	80% polifosforowego					
1	kwasu (b) i 20%	460	87,2	0,785	12,2 +	12,2 +
2	ziemi okrzemkowej	560	92,2	0,765	12,2 +	12,2 +
3	(c) (Celite)	660	89,5	0,723	11,55 +	11,95 +
4	80% polifosforowego	510	66,1	0,824	12,15 +	12,0 +
5	kwasu (b) i 20%	560	67,7	0,812	12,2 +	11,9 +
6	ziemi okrzemkowej (c)	610	72,0	0,809	11,7 +	12,2 +
7	(Dicalite 1)	660	69,1	0,836	11,35 +	11,85 +
8	80% kwasu polifos-	360	61,4	0,867	11,7 +	9,7 +
9	forowego (b) i 20%	460	84,0	0,837	12,0 +	12,15 +
10	ziemi okrzemkowej (c)	510	87,9	0,792	12,2 +	12,2 +
11	(Dicalite 2)	560	89,0	0,801	12,2 +	12,2 +

a) na cylindrycznych granulkach 5×5 mm wytłoczonych na laboratoryjnej prasie hydraulicznej,

b) kwas polifosforowy zawierający 84,8% P₂O₅,

c) nie zawierająca części lotnych

Kształtki uformowane z powyższych mieszanin, prażono we wskazanych temperaturach. Ograniczone ilości każdej próbki oraz konieczność określenia najwyższej temperatury, którą każda mieszanka może wytrzymać zanim jej aktywność zacznie opadać, nie pozwoliłaby na wyprażenie wszystkich mieszanin przy każdej temperaturze. Tablica VI przedstawia nadspodziewane wysokie aktywności i wysokie po przebytym okresie roboczym wytrzymałości na zgniecenie, jakie osiągnięto z tymi grupami katalizatorów przy prażeniu w temperaturach od 460—660°C. I tak aktywność w reakcji polimeryzacji propylenu osiąga niezwykle wysoką wartość 89 i 92% i wysoką po okresie roboczym wytrzymałość na zgniecenie wynoszącą powyżej +12,2 kG/cm² w przypadku prażenia katalizatora przy 560 i 660°C. Maksymalną aktywność osiągnięto przy prażeniu w granicach od 560—610°C, przy czym optymalna temperatura zależy od jakości użytej ziemi okrzemkowej. Różne temperatury prażenia mają tylko mały wpływ na wytrzymałość materiału na

zgniatanie po okresie eksploatacji, w granicach temperatur od 460—660°C. Istnieje niewątpliwa dążność obniżenia zarówno aktywności polimeryzacyjnej, jak również wytrzymałości na zgniatanie granulki w katalizatorach, które były prażone w temperaturach poniżej 460°C.

Przykład IV. Pośrednią mieszaninę spreparowano przez mieszanie 120 g kwasu polifosforowego (zawierającego 84,8% P₂O₅) i 33,5 g ziemi okrzemkowej (zawierającej 9,6% substancji lotnych) sposobem według przykładu III. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano przez 30 minut w temperaturze 170°C przed prasowaniem w tej temperaturze. Prasowanie za pomocą wyciśkarki hydraulicznej rozpoczęto przy obciążeniu 3620 kg i kontynuowano z obciążeniem 3170 kG/cm². Wypraski pocięto na kształtki 5×5 mm i następnie suszono przez jedną godzinę w temperaturze 170°C i podzielono na cztery części, które prażono w piecu mufowym w temperaturze 560°C w ciągu 1, 2, 4 i 8 godzin.

Podobną masę pośrednią spreparowano w taki sam sposób, wytwarzając kształtki, które również suszono przez jedną godzinę w temperaturze 170°C, po czym granulki podzielono na cztery porcje i prażono w temperaturze 360°C przez różne okresy czasu. Zdolność polimeryzacyjną i wytrzymałość na zgniatanie każdego katalizatora podano w tablicy VII. Aktywność ka-

talizatorów określono przy pomocy mieszaniny lowych propylenu, postępując jak podano w przykładzie. III.

Tablica VII

Wpływ czasu prażenia na aktywność i wytrzymłość na zgniecenie katalizatorów wytworzonych z kwasu polifosforowego i ziemi okrzemkowej

Katalizator Nr	Materiał wyjściowy na katalizatory	prażenie temp. °C	godz.	% przemiany C_3H_6 (a)	ciężar nasypowy g/cm ³	średnia wytrzymałość na zgniecenie w kG	
						przed próbą	po próbie
12	80% kwasu polifosfor. (b)	560	1	75.1	0.765	12.2 +	10.45 +
13	i 20% ziemi okrzemkowej (c)	560	2	78.8	0.757	12.2 +	11.55 +
14	(Dicalite 2)	560	4	78.0	0.762	12.05 +	10.5 +
15	80% kwasu polifosfor. (b)	560	8	80.3	0.737	11.55 +	9.2 +
16	i 20% ziemi okrzemkowej (c)	360	1	59.6	0.812	17.9	6.54
17	(Dicalite 2)	360	2	61.3	0.781	10.9 +	10.2 +
18	80% kwasu polifosfor. (b)	360	4	61.4	0.772	10.2 +	6.16
19	i 20% ziemi okrzemkowej (c)	360	8	58.6	0.788	11.55 +	7.98
20	(Dicalite 2)	360	1	(d) 81.5	0.738	12.2 +	9.0
		560	1				
21	70,2% kwasu polifosforowego (b) i 29,8% ziemi okrzemkowej (c)	360	1	62.8	0.738	12.18 +	4.0
22	(Dicalite 2)	460	1	66.1	0.729	12.18 +	3.36
23	80% kwasu polifosforowego (b) i 20% ziemi okrzemkowej (c)	510	1	64.6	0.746	12.05 +	2.5
24	(Dicalite 2)	560	1	42.2	0.710	11.9 +	12.2 +

a) kształtki cylindryczne 5×5 mm wytłoczone w prasce hydraulicznej laboratoryjnej

b) kwas polifosforowy zawierający 84,8% P_2O_5

c) wolna od lotnych substancji

d) w pierw prażony jedną godzinę przy 360°C i następnie jedną godzinę przy 560°C.

Jak przedstawia tablica VII, prażenie w temperaturach 360, 460 albo 510°C katalizatora według składu stosowanego w doświadczeniu (katalizatory 21—23) otrzymanego z kwasu polifosforowego i ziemi okrzemkowej w stosunkach zwykle dotychczas stosowanych, oddziałuje ujemnie na niektóre zmiany aktywności lub wytrzymałości na zgniatanie wyeksploatowanego katalizatora. Aktywność waha się od 62—66%, podczas gdy wytrzymałość kształtek waha się od 2,5—4 kG/cm². Z drugiej strony prażenie tego samego katalizatora (katalizator 24) w temperaturze 560°C, znacznie obniża aktywność (42%), co przekreśla znacznie polepszenie wytrzymałości granulek (12,2 kG/cm²).

Z danych według tablic VI i VII wynika, że katalizatory wytworzone z mieszanin zawierających 80% kwasu polifosforowego i zwane dalej katalizatorami 80%-owymi mają zdecydowaną przewagę nad 70%-owymi (zwykle handlowe katalizatory stałe z kwasem fosforowym). Oba rodzaje katalizatorów 80%-owych i 70%-

owych mają prawie taką samą aktywność, gdy są prażone w temperaturze 360°C, około 59,6% i 62,8% lecz aktywność katalizatorów 80%-owych wzrasta, gdy podwyższa się temperaturę prażenia, do 89%, w temperaturze 560°C (tablica VI) podczas gdy katalizatory 70%-owe zachowują taką samą aktywność 62—66% w granicach temperatur prażenia 360—510°C, a następnie aktywność tych katalizatorów spada gwałtownie przy wyższej temperaturze prażenia, mianowicie do 42% przy 560°C (tablica VII, katalizatory 21—24). Ponadto wytrzymałość granulek 80%-owego katalizatora wzrasta z 10—12,2 kG/cm², gdy prażony w temperaturach zwiększonych w granicach 360—560°C, podczas gdy wytrzymałość 70%-owego katalizatora pozostaje niska (2,7—4,1 kG/cm²), gdy prażony w temperaturach między 360 i 510°C, a jego wytrzymałość podnosi się tylko do wartości znacznie aktywniejszego 80%-owego katalizatora przy prażeniu w temperaturze 560°C, przy czym aktywność 70%-owego katalizatora obniża się jednak poniżej granicy użytecznej, gdy jest prażony w tej temperaturze.

Kształtki utworzone z kwasu polifosforowego i ziemi okrzemkowej zawierające 80% kwasu wykazują zadziwiająco stałą aktywność po wypaźeniu w ciągu różnych czasokresów (1, 2, 4 i 8 godzin) przy 360 lub 560°C. Aktywność

serii wytworzonej przy 360°C wynosiła jednakże tylko około 59—61%, podczas gdy seria wytworzona przy 560°C miała aktywność od 75—80%. Seria prażona przy 560°C wykazuje po okresie roboczym wytrzymałość liniową na zgniatanie malejącą z 11,5 do 9,2 kG/cm², jeśli czasokres prażenia zwiększono z dwóch do ośmiu godzin. Seria prażona przy 360°C nie wykazuje po zużyciu regularnego spadku wytrzymałości na zgniecenie. Wytrzymałość niektórych granulek była dobra (około 8 i 20 kG/cm²), a niektórych średnia (około 6,5 kG/cm²). Jest oczywiste, że przedłużone prażenie w niskich temperaturach mieszanin zawierających bardzo dużo kwasu nie może zastąpić prażenia w wysokiej temperaturze przy skróconym czasie.

Jeśli aktywność po użyciu 80%-owego katalizatora kwasowego przedstawi się graficznie w odniesieniu do czasu prażenia, wówczas wartości przedstawiające aktywność tworzą praktycznie linię prostą, na ogół poziomą. Nie nastąpiło zmniejszenie doskonałej aktywności nawet po 8-godzinny prażeniu. W istocie aktywność wydaje się w pewnym stopniu wzrastać (od 75—80%) w miarę jak przedłużał się czas prażenia od 1—8 godzin. Wytrzymałość użytych granulek tych katalizatorów po użyciu

była wysoce zadawalająca (powyżej 9 kG/cm² mimo iż wydawało się, że powoli maleją przy przedłużaniu czasokresu prażenia. Ciekawe jest również stwierdzenie, że jednogodzinne prażenie w temperaturze 560° po wstępnym prażeniu przez jedną godzinę w temperaturze 360°C (katalizator 21) polepszało zarówno aktywność jak i wytrzymałość stosowanego katalizatora.

Przykład V. Podobne do wytworzonych według przykładów III i IV katalizatory spreparowano mieszając 82,5% kwasu ortofosforowego (H₃PO₄) i 17,6% wagowych ziemi krzemkowej, tak aby utworzyć mieszaninę zawierającą kwas fosforowy i ziemię krzemkową, w której stosunek P₂O₅ do adsorbenta krzemkowego jest taki sam, jak w katalizatorach według przykładu III i IV, które otrzymano z 80% wagowych kwasu polifosforowego. Te mieszanki ogrzewano następnie w temperaturze 170°C w celu wytworzenia plastycznej masy nadającej się do formowania granulek albo pastylek. Otrzymane granulki prażono następnie po jednej godzinie w temperaturach 360°C, 460°C, 510°C i 560°C. Aktywność i wytrzymałość tak otrzymanego katalizatora przedstawiona jest w tablicy VIII.

Tablica VIII

Katalizatory z kwasu fosforowego i ziemiokrzemkowej

Katalizator Nr	Materiał wyjściowy do wyrobu katalizatorów	Prażenie		% przemiany C ₃ H ₆ (a)	ciężar nasypowy g/cm ³	średnia wytrzymałość na zgniecenie w kG	
		temp °C	czas godz.			przed próbą	po próbie
25	82,4% H ₃ PO ₄ i 17,6%	360	1	33.3	0.809	9.8 +	9.85 +
26	ziemi okrzemkowej (b)	460	1	47.7	0.734	12.2 +	12.2 +
27		510	1	59.1	0.743	12.2 +	12.2 +
28	(Dicalite 2)	560	1	70.9	0.705	12.2 +	12.2 +

a) cylindryczne kształtki 5×5 mm prasowane na laboratoryjnej prasce hydraulicznej.

b) nie zawierającej lotnych substancji.

Porównanie aktywności i wytrzymałości na zgniecenie katalizatora przedstawionego w tablicy VIII z podobnymi katalizatorami, wytworzonymi z kwasu polifosforowego i ziemi krzemkowej (katalizatory 8—11, tablica VI) wykazuje, że stosując jednogodzinny czas prażenia otrzymuje się przy pomocy kwasu ortofosforowego katalizatory wytrzymałe na zgnia-

tanie i ścieranie, które jednakże mają niższe aktywności niż katalizatory, wyprodukowane w sposób analogiczny z kwasu polifosforowego. Cyfry tabeli VIII wskazują ponadto, że stosowanie temperatury 360°C przy prażeniu daje aktywność za niską dla celów praktycznych. Wydaje się, że zachodzi współzależność między różnicami aktywności danej odpowiadającej sobie pary katalizatorów w obu seriach (mianowicie pary katalizatorów wyprodukowanych z różnych kwasów prażonych w tej samej tempe-

raturze) a różnicami w ilościach pozostałej wody (to jest wody zawartej w mieszaninie katalitycznej po końcowym wyprężeniu).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego katalizatora fosforowego do polimeryzacji węglowodorów olefinowych i alkilowania węglowodorów aromatycznych, przez uformowanie w kształtki mieszaniny zawierającej wagowo większą ilość kwasu polifosforowego i mniejszą ilość adsorbenta krzemionkowego i prażenie kształtek w temperaturze powyżej 460° , znamieny tym, że kształtki katalizatora wytworzone z mieszaniny zawierającej co najmniej, 3,0 a najwyżej 7,85 części wagowych

P_2O_5 na jedną część adsorbenta krzemionkowego, praży się w temperaturze poniżej $700^{\circ}C$, zwłaszcza w temperaturze $530-675^{\circ}C$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się mieszaninę zawierającą nie mniej niż 10% wagowych adsorbenta krzemionkowego i taką ilość kwasu polifosforowego zawierającego 79-85% wagowych P_2O_5 , że stosunek wagowy ilości fosforu po przeliczeniu na P_2O_5 do ilości adsorbenta krzemionkowego w mieszaninie wynosi pomiędzy 3:1 a 7,5:1.

Universal Oil Products Company

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy