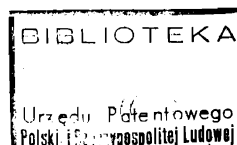


Warszawa, 17 czerwca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



2

C 07 c 5/18

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28320.

Kl. 12 o, 19/01.

Universal Oil Products Co.
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób odwodorniania węglowodorów alifatycznych.

Zgłoszono 29 kwietnia 1937 r.

Udzielono 14 kwietnia 1939 r.

Pierwszeństwo: 15 października 1936 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu odwodorniania całkowicie nasyconych węglowodorów alifatycznych, jak np. węglowodorów parafinowych, albo węglowodorów o prostych łańcuchach, które są nienasycone do tego stopnia, iż posiadają jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, jak w przypadku jednoolefinów. Wynalazek niniejszy dotyczy zasadniczo traktowania węglowodorów alifatycznych, zawierających mniejszą liczbę niż 6 atomów węgla w cząsteczce, jak np. etanu, etylenu, propanu, propylenu, butanów, butylenów, pentanów i amylenów, jednakże można go również zastosować do węglowodorów, zawierających większą liczbę niż 6 atomów węgla w cząsteczce.

Wynalazek niniejszy dotyczy zwłaszcza sposobu zwiększania stopnia nienasycenia węglowodorów o charakterze wyżej wymienionym. Na przykład węglowodory parafinowe przemienia się w odpowiednie jednoolefiny albo dwuolefiny względnie jednoolefiny przemienia się w dwuolefiny, przy czym praktycznie biorąc nie występują niepożądane reakcje uboczne.

Według wynalazku niniejszego wyżej wymienione węglowodory alifatyczne przemienia się drogą odwodorniania na związki, które łatwiej ulegają reakcjom, wskutek czego nadają się one do otrzymywania produktów spolimeryzowanych lub różnorodnych pochodnych.

Przy całkowitym wyzyskaniu oleju

skatnego w celu otrzymania z największą wydajnością paliwa do silników otrzymuje się znaczne ilości gazowych węglowodorów parafinowych, które są rozpuszczone w surowym oleju i ulatniają się jako lekka frakcja przy wytwarzaniu zwykłych gazolin, a ponadto otrzymuje się duże ilości podobnych parafin gazowych w przemyśle gazu ziemnego i gazolin naturalnych. Wspomniane gazy są zbyt łatwo lotne, aby ich można było używać jako paliwa do silników z wyjątkiem pewnych przypadków, więc dotychczas stosuje się je głównie, jako paliwo domowe. Wskutek ich charakteru biernego trudno jest przemienić je z dużą wydajnością na paliwo do silników bez uprzedniego przetworzenia ich na odpowiednie olefiny przez odszczepienie cząsteczki wodoru. Po tej przemianie poddaje się otrzymane olefiny polimeryzacji działaniem samego ciepła albo w obecności katalizatorów w celu otrzymania produktów spolimeryzowanych, wrzących w granicach wrzenia gazolin i posiadających właściwości paliwa przeciwstukowego, które dzięki temu doskonale nadają się jako dodatek do zwykłych gazolin, ponieważ polepszają ich właściwości nie powodowania stuków.

Stosując wynalazek niniejszy do otrzymywania jednoolefinów z parafin, które w normalnych warunkach są gazami, osiąga się całkowite wyzyskanie gazów, wytworzonych przy wyrobie lub rafinacji nafty, ponieważ olefiny gazowe łatwo ulegają polimeryzacji pod działaniem ciepła oraz katalizatorów z wytworzeniem produktów spolimeryzowanych o stosunkowo dużej liczbie oktanowej, wrzących w granicach wrzenia gazolin; produkty te stosuje się jako takie albo uwodornia na odpowiednie parafiny ciekłe. Zgodnie z wynalazkiem niniejszym traktuje się parafiny pozostałe po spolimeryzowaniu olefinów, obecnych w poddawanych krakowaniu mieszaninach gazowych, ponownie w celu wytworzenia

nowej ilości olefinów nadających się do polimeryzacji. W razie otrzymywania dwu-olefinów z parafin albo jednoolefinów zgodnie z wynalazkiem niniejszym można otrzymywać syntetyczny kauczuk w ten sposób, iż butadieny oraz ich alkiłowane pochodne wytwarza się z węglowodorów alifatycznych, zawierających 4 i 5 atomów węgla w cząsteczce, po czym butadieny te poddaje się polimeryzacji z wytworzeniem produktów spolimeryzowanych o dużym ciężarze cząsteczkowym, bardzo zbliżonych do kauczuku naturalnego.

Przy poszukiwaniu metod oraz warunków przemiany węglowodorów parafinowych na olefiny drogą odwodorniania wypróbowano liczne materiały katalityczne z większą lub mniejszą skutecznością, ponieważ stwierdzono na ogół, że lepsze wyniki pod względem wydajności olefinów bez wytwarzania ciekłych i gazowych produktów ubocznych osiąga się przy użyciu katalizatorów, aniżeli przy zastosowaniu tylko samego ciepła, oraz że przy użyciu odpowiednich katalizatorów można stosować ponadto niższe temperatury, ciśnienia oraz krótszy czas stykania się, tak iż można stosować tańsze urządzenia z zapewnieniem większej sprawności.

Sposób traktowania węglowodorów parafinowych lub jednoolefinów według wynalazku niniejszego polega na tym, iż styka się je w wyższych temperaturach i zasadniczo pod ciśnieniem atmosferycznym lub mniejszym od atmosferycznego z stałymi katalizatorami granulowanymi, składającymi się głównie z nośnika o stosunkowo małej aktywności katalitycznej, na którym znajduje się w ilości mniejszej aniżeli 50% wagowych jakiegokolwiek związku wytworzony z pierwiastków objętych lewą kolumną 6 grupy układu okresowego pierwiastków, a zwłaszcza tlenek takiego pierwiastka, który posiada stosunkowo dużą aktywność katalityczną w procesach odwodorniania.

Według wynalazku niniejszego stosuje się specjalne materiały katalityczne oraz odpowiednie temperatury, ciśnienia i czas stykania się w celu regulowania rodzaju i stopnia odwodornienia węglowodorów alifatycznych z wytworzeniem minimalnych ilości niepożądanych produktów ubocznych. Temperatury stosuje się od 450 — 700°C, ciśnienia zaś — od 3½ — 7 atmosfer i poniżej tej wartości aż do 0,25 atmosfer oraz okres czasu stykania się z katalizatorem, wynoszący 0,1 — 6 sekund. Wrazie odwodorniania węglowodorów parafinowych w celu wytwarzania jednoolefinów wprowadza się te węglowodory w zetknięcie z katalizatorami w ciągu 0,5 — 6 sekund w temperaturze 450 — 650°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Wytwarzanie dwuolefinów z jednoolefinów korzystnie jest przeprowadzać wprowadzając te jednoolefiny w zetknięcie się z katalizatorami w ciągu mniej niż 1 sekundy w temperaturze 500 — 700°C pod ciśnieniem około 0,25 atmosfer. Gdy pożądane jest wytwarzanie dwuolefinów bezpośrednio z parafin z pominięciem wstępnego okresu, obejmującego wytwarzanie i oddzielenie jednoolefinów, stosuje się warunki pośrednie, zależne mniej lub więcej od ciężaru cząsteczkowego oraz składników parafin lub mieszanin parafin, poddawanych działaniu. Najkorzystniejsze warunki w tym przypadku stanowią temperatury 500 — 700°C, ciśnienie niższe od atmosferycznego i czas stykania się z katalizatorem wynoszący 0,1 — 2 sekund.

Katalizatory, stosowane do selektywnego odwodorniania węglowodorów alifatycznych, otrzymano w wyniku licznych prób z katalizatorami, działającymi odwodorniająco na różne rodzaje węglowodorów, jakie spotyka się we frakcjach otrzymywanych podczas destylacji i ogrzewania albo przy ogrzewaniu oleju skalnego oraz innych węglowodorów spotykanych w przyrodzie. Katalizator odwodorniający

nadaje się do przeprowadzania sposobu według wynalazku niniejszego wówczas, gdy odszczepia się wodór bez przerywania podwójnych wiązań między atomami węgla lub powodowania tworzenia się osadów węglowych.

Należy zaznaczyć, że w zakresie stosowania katalizatorów jest bardzo mało danych, które by pozwalały przewidywać, jaki materiał nadaje się jako katalizator do danej reakcji. W większości przypadków możliwość zastosowania tego lub innego katalizatora określa się doświadczalnie, aczkolwiek obecnie wiadomo, że pewne grupy pierwiastków lub związków są w mniejszym lub większym stopniu równo wartościowe pod względem przyspieszania pewnych rodzajów reakcji. Na przykład metale szlachetne, platyna i pallad okazały się skuteczne przy odwodornianiu, zwłaszcza przy odwodornianiu nftenów w celu wytwarzania związków aromatycznych, lecz powyższe metale są zbyt drogie i łatwo ulegają zatruciu resztkami siarki, tak iż stosowanie ich jest bardzo ograniczone w reakcjach tego rodzaju.

Według wynalazku niniejszego stosuje się specjalne materiały katalityczne, w których używa się — jako podstawowych materiałów katalitycznych albo nośników — pewnych ogniotrwałych tlenków i krzemianów, które jako takie wywierają słabe działanie katalityczne w procesach odwodorniania, lecz które zostają znacznie ulepszone wskutek zastosowania w niewielkich ilościach pewnych aktywatorów lub wtórnych katalizatorów, składających się w danym przypadku ze związków, a zwłaszcza tlenków pierwiastków, objętych lewą kolumną 6 grupy układu okresowego pierwiastków, tj. chromu, molibdenu, wolframu i uranu. Nośniki tych związków powinny posiadać powierzchnię szorstką i być ogniotrwałe w celu wytrzymania warunków, w których się je stosuje i w których przeprowadza się ich regenerację w

obecności powietrza lub innych mieszanin gazowych po zanieczyszczeniu ich osadami węglowymi. Jako nośniki wymienionych związków katalitycznych, można przytoczyć tytułem przykładu materiały stosowane w postaci granulowanej, jak tlenek magnezu, tlenek glinu, bauksyt, bentonit, montmorilonit, ziemię krzemkową, rozdrobnioną krzemionkę, rozdrobnioną cegłę ogniotrwałą, glaukonit.

Aktywne związki albo aktywatory, które stosuje się w myśl wynalazku, obejmują ogólnie związki (a zwłaszcza tlenki) chromu, molibdenu, wolframu i uranu. Aczkolwiek związki (a zwłaszcza tlenki) tych pierwiastków są bardzo skutecznymi katalizatorami w procesach odwodorniania, nie należy sądzić, iż różne związki jednego pierwiastka albo takie same związki różnych pierwiastków są jednako- we pod względem aktywności katalitycznej. Pospolitsze pierwiastki tej grupy, tj. chrom, molibden i wolfram, są tak dobrymi katalizatorami i są tak łatwo dostępne, iż stosowanie związków uranu jest na ogół wykluczone ze względów praktycz- nych.

Na ogół wszystkie związki wymienio- nych pierwiastków działają katalitycznie przy odwodornianiu węglowodorów para- finowych, jednakże z reguły tlenki, a zwła- szcza niższe tlenki, są katalizatorami naj- lepszymi. Osad katalizatora otrzymuje się stosując rozpuszczalne związki tych pier- wiastków w roztworach wodnych, z któ- rych absorbuje się je za pomocą odpowied- nio preparowanych nośników granulowa- nych albo z których osadza się je na tych materiałach nośnych przez odparowanie rozpuszczalnika. Wynalazek niniejszy o- bejmuje również stosowanie mieszanin ka- talizatorów, otrzymywanych przez mecha- niczne mieszanie nierozpuszczalnych związków z materiałami nośnymi na sucho albo na mokro. Poniżej opisano pewne związki, które po wprowadzeniu na no-

śniki, można stosować jako katalizato- ry.

Najkorzystniejszym katalizatorem w razie stosowania chromu jest mieszanina, składająca się zasadniczo z obojętnych materiałów nośnych oraz małych ilości związków chromu, jak np. tlenku CrO_3 , CrO_2 , a zwłaszcza półtoratlenku Cr_2O_3 , które otrzymuje się wskutek redukcji obu wyższych tlenków. Wymienione tlenki są specjalnie skuteczne jako katalizatory w zastosowaniu do procesu według wynalaz- ku niniejszego, lecz wynalazek nie ogra- nicza się tylko do tych związków, tak iż można stosować jakiegokolwiek działające katalitycznie związki chromu, które osadza się na materiale nośnym z roztworu wod- nego lub innego podczas wytwarzania wspomnianych mieszanin albo które moż- na zmieszać mechanicznie z nośnikiem na mokro lub na sucho. Takie związki, jak kwas chromowy H_2CrO_4 , otrzymywany przez rozpuszczanie trójtlenku chromu w wodzie, oraz azotan chromu $Cr(NO_3)_3$, są łatwo rozpuszczalne w wodzie w zwykłych temperaturach, wskutek czego ich roztwo- ry nadają się do wprowadzania tych związków do różnych materiałów nośnych, które można prażyć w celu wytworzenia osadu trójtlenku łatwo ulegającego reduk- cji wodorem w temperaturze $250^{\circ}C$ z wy- tworzeniem zielonego półtoratlenku. Trój- tlenek chromu zostaje zwykle zredukowany w pierwszym okresie postępowania parami węglowodorów parafinowych. Można rów- nież strącić wodorotlenki chromu z wod- nych roztworów na zawieszonych cząst- kach materiału nośnego za pomocą od- czynników takich, jak wodorotlenki oraz węglany potasowców i amonu. Spomiędzy innych rozpuszczalnych związków, które można wprowadzać na nośniki z roztworu wodnego, można przytoczyć siarczany chro- mowo-amonowy, chlorki chromu, fluorki chromu, cyjanki chromowo-potasowe, siar- czany chromu, podwójne sole chromu i po-

tasowców, jak np. siarczany chromowo-potasowe oraz sole potasowcowe różnych kwasów chromowych.

Zwykle stosuje się w praktyce katalizator, zawierający 2 — 5% wagowych niższych tlenków molibdenu, jak półortatlenku molibdenu Mo_2O_3 oraz dwutlenku MoO_2 . Aczkolwiek wymienione tlenki są specjalnie skuteczne jako katalizatory do niniejszych reakcji, jednak wynalazek nie ogranicza się do nich, lecz można stosować również inne związki molibdenowe. W celu wprowadzenia katalizatora na nośnik można stosować liczne rozpuszczalne związki molibdenu. Jako przykłady takich rozpuszczalnych związków można przytoczyć pięciochlorek molibdenu w roztworze kwasu solnego, tlenek molibdenawy w wodnym roztworze amoniaku lub w kwasie azotowym oraz molibdenian amonu. Innymi jego rozpuszczalnymi związkami są: czterobromek, oksychlorek i zasadowe tioocyjaniany. Związki molibdenu, które są nierozpuszczalne w wodzie lub innych zwykłych rozpuszczalnikach, miesza się mechanicznie z tlenkiem glinu w stanie suchym lub mokrym.

Tlenki wolframu, jak półortatlenek W_2O_3 i dwutlenek WO_2 , które otrzymuje się w wyniku redukcji trójtlenku WO_3 , są bardzo skuteczne jako katalizatory do reakcji według wynalazku, aczkolwiek wynalazek nie ogranicza się do nich, lecz można stosować również inne związki wolframu. Trójtlenek wolframu rozpuszcza się łatwo w wodnych roztworach amoniaku i może służyć jako źródło kwasów wolframowych, odpowiadających różnym stopniom uwodnienia trójtlenku; po napojeniu nośnika amoniakalnym wodnym roztworem trójtlenku wolframu, osuszeniu i wyprażeniu go powstaje na nim osad trójtlenku wolframu. Można również kwasy wolframowe strącać na nośniku z roztworów wodnych za pomocą amoniaku albo wodorotlenków lub węglanów potasowca

i następnie prażyć te wodorotlenki w celu otrzymania trójtlenku i dwutlenku, które ulegają redukcji za pomocą wodoru lub par węglowodorów, które na początku przeprowadzania sposobu tworzą się z węglowodorów, poddawanych odwodornianiu, stykających się z katalizatorem.

Odnosnie uranu, który jest najcięższym członem w grupie pierwiastków, których związki są odpowiednie do zastosowania jako katalizatory w sposobie niniejszym, należy zaznaczyć, iż aczkolwiek pierwiastek ten daje związki o dużej aktywności katalitycznej, ze względu jednak na jego wysoką cenę stosowanie go na większą skalę jest prawie niemożliwe. Uran tworzy szereg tlenków, do których należą dwutlenek UO_2 , trójtlenek UO_3 , uwodniony nadrtlenek $UO_4 \cdot 2H_2O$ oraz tlenek U_3O_8 , występujący w blendach uranowych. Jako katalizator można stosować dowolny tlenek uranu albo inny związek uranu.

Należy baczyć, aby podstawowy materiał katalizatora, stosowany zgodnie z wynalazkiem niniejszym, uzyskał odpowiednie fizyczne i chemiczne właściwości, zanim nasyci się go aktywatorem w celu zwiększenia skuteczności jego działania. Tlenek magnezu, stosowany do tego celu, otrzymuje się zwykle przez odwadnianie minerału magnezytu, który spotyka się zwykle w masywach albo w stanie bezpostaciowym, a rzadziej w postaci krystalicznej — jako romboedry. W licznych magnezytach naturalnych tlenek magnezu może być zastąpiony w kilku procentach tlenkiem żelazawym. Minerał ten występuje powszechnie i jest łatwo dostępny w dużych ilościach. Czysty związek zaczyna się rozkładać z wytworzeniem tlenku w temperaturze $350^{\circ}C$, aczkolwiek stopień rozkładu osiąga praktyczną wartość dopiero w znacznie wyższych temperaturach, zwykle około $800 - 900^{\circ}C$. Magnezyt jest spokrewniony z dolomitem, który jest mie-

szanym lub podwójnym węglanem wapnia i magnezu. Jednakże nie jest on tak skuteczny jak stosunkowo czysty magnezyt. Zamiast magnezytu naturalnego można stosować węglan magnezu, otrzymywany przez wytrącenie lub za pomocą metod chemicznych, co pozwala na stosowanie go jako bardziej aktywnego składnika nośników, składających się z materiałów o stosunkowo obojętnym charakterze, i w pewnych przypadkach umożliwia wytwarzanie katalizatorów o większej skuteczności i trwałości. Nie jest rzeczą konieczną, aby magnezyt był całkowicie przemieniony w tlenek, lecz z reguły korzystnie jest, aby przemiana ta wynosiła przynajmniej 90%, to znaczy ażeby w wyprażonym materiale nie było więcej niż 10% węglanu.

Tlenek glinu, otrzymywany przez odpowiednie odwadnianie naturalnych węglanów i wodorotlenków albo chemiczne wytrącanie, jest jako taki dość dobrym katalizatorem stosowanym w reakcjach odwodorniania gazowych parafin w znacznym zakresie temperatur. Jednakże liczne doświadczenia wykazały, że jego właściwości katalityczne zostają znacznie ulepszone w razie dodania doń małych ilości aktywatorów zwykle w ilości mniejszej niż 10% wagowych w stosunku do tlenku.

Tlenek glinu otrzymuje się z naturalnych tlenków lub rud, jak bauksytu o wzorze $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ lub diasporu o wzorze $Al_2O_3 \cdot H_2O$, w których Fe_2O_3 może częściowo zastępować Al_2O_3 , albo dawsonitu o wzorze $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$. Tlenek glinu otrzymywać można także przez wytrącanie wodorotlenku glinu z roztworu siarczanu glinu, przy czym zwykle korzystne jest dalsze traktowanie go za pomocą powietrza lub innych gazów albo za pomocą innych środków w celu zwiększenia aktywności. Najlepsze wyniki spośród związków proponowanych do tego celu wykazało zastosowanie dwóch pierwszych

z powyżej wymienionych minerałów oraz odpowiednich tlenków, otrzymanych przez wytrącanie i odpowiednie aktywowanie wodorotlenków.

W końcowym okresie przyrządzania tlenku glinu korzystnie jest prażyć go przez pewien czas w temperaturze zbliżonej do temperatury prażenia magnezytu, mianowicie w temperaturze 800 — 900°C. Przez prażenie to prawdopodobnie nie otrzymuje się całkowicie odwodnionych wodorotlenków, lecz uzyskuje się materiał katalityczny o dużej odporności i porowatości, który wytrzymuje w ciągu długiego okresu czasu warunki pracy i regeneracji. W przypadku przyrządzania glinek jako katalitycznych nośników aktywatorów otrzymuje się najlepsze materiały przez traktowanie materiału wyjściowego kwasem, dzięki czemu glinki stają się bogatsze w krzemionkę. Materiały te kształtuje się w postaci kuleczek albo w inny sposób przed dodaniem lub po dodaniu aktywatorów, ponieważ materiały te są zwykle skłonne do kruszenia się pod ciśnieniem z wytwarzaniem dużej ilości mąłu. Dodatek pewnych aktywatorów działa podobnie jak dodatek lepiszcza, tak iż utworzone materiały można stosować bez obawy o zniszczenie ich struktury podczas pracy. Ogólny sposób wprowadzania materiałów aktywujących do katalizatorów podstawowych, które po odpowiednim spreparowaniu posiadają dużą zdolność absorpcyjną, polega na zmieszaniu wytworzonych granuliek nośnika o wielkości, odpowiadającej situ o 1,6 — 8 oczek na 1 cm², z roztworem soli, które wytwarzają dane związki aktywujące przy prażeniu w odpowiednich warunkach. W pewnych przypadkach miesza się granulki nośnika z lekko ogrzаныmi roztworami soli, aż do zatrzymania rozpuszczonych związków na granulkach nośnika wskutek absorpcji lub okluzji, po czym tak spreparowane granulki oddziela się od nadmiaru rozpuszczalnika po ich o-

padnięciu lub po przesączeniu, przemywa je wodą w celu usunięcia nadmiaru roztworu i następnie praży w celu wytworzenia pożądanego osadu aktywatora. W razie stosowania związków trudno rozpuszczalnych trzeba roztworu dodawać stopniowo porcjami do podstawowego katalizatora, działającego jak substancja adsorbująca, a w tymże czasie ogrzewać tę mieszaninę w celu odparowania rozpuszczalnika i otrzymania żądanej ilości osadu aktywatora na powierzchni oraz w porach katalizatora podstawowego. Temperatury stosowane do suszenia i odwadniania po dodaniu aktywatorów zależą całkowicie od właściwości dodawanych związków, tak iż nie można podać określonych granic temperatur stosowanych w danym okresie.

W pewnych przypadkach można aktywatory osadzać na nośnikach z roztworów przez dodanie odczynników, powodujących osadzanie się rozpuszczonych materiałów na granulkach katalizatora. Jednakże w przypadkach związków uwodnionych lub łatwo rozplwających się miesza się je z odpowiednią ilością katalizatora podstawowego i równomiernie rozprowadza podczas stapiania lub rozplwiania.

Należy stwierdzić, że na ogół dodaje się środków aktywujących w ilości mniejszej niż 10% w stosunku do całego materiału katalitycznego. Wynik, jaki osiąga się za pomocą pewnego związku lub mieszaniny związków osadzonych na katalizatorze podstawowym w zależności od procentowej zawartości tego związku lub związków, nie da się określić rachunkiem, lecz musi być oznaczony doświadczalnie. Często otrzymuje się wzmożenie aktywności katalitycznej za pomocą 1 — 2% związków aktywujących, osadzonych na powierzchni i w porach katalizatora podstawowego, jednakże średnia wielkość dodatku wynosi 5%.

Przy przeprowadzaniu odwodorniania węglowodorów alifatycznych zgodnie z

wynalazkiem niniejszym stosuje się stały katalizator, otrzymywany w opisany wyżej sposób, jako materiał wypełniający w rurach albo komorach reakcyjnych w postaci cząstek o pewnej wielkości lub kuleczek, a węglowodory w postaci gazów lub par przeprowadza się poprzez ten katalizator po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury pod określonym ciśnieniem oraz w ciągu czasu odpowiedniego do wytworzenia żądanych produktów. Rury z katalizatorami ogrzewa się w razie potrzeby z zewnątrz w celu utrzymania odpowiedniej temperatury reakcji.

Często otrzymuje się korzystne wyniki przy zastosowaniu wymienionych katalizatorów postępując w ten sposób, iż stosuje się ogniotrwałe materiały wypełniające w postaci cegieł lub specjalnych kształtek albo w postaci powłok na cegłach lub innych kształtkach w komorach typu regeneracyjnego, które na zmianę najpierw się ogrzewa przedmuchując gorące gazy, a następnie stosuje się środki ogrzewające w celu osiągnięcia żądanych przemian. Komorę regeneracyjną wypełnia się na zmianę warstwami zwykłego niekatalitycznego materiału ogniotrwałego oraz warstwami materiału katalitycznego. Przy tym sposobie postępowania doprowadza się ciepło potrzebne do odwodorniania podczas okresu regeneracyjnego, stosowanego w każdym razie w celu okresowego usuwania osadów węglowych, osadzających się na powierzchni katalizatora. Okazało się, iż w celu skutecznego i selektywnego odwodorniania węglowodorów alifatycznych w obecności wyżej wymienionych katalizatorów jest rzeczą istotną, aby gazy lub pary traktowanego materiału nie zawierały pary wodnej. Gdy obecne są większe ilości pary wodnej, wpływa to szkodliwie na aktywność katalizatorów, tak iż okres ich aktywności zostaje skrócony, wskutek czego trzeba je częściej regenerować i wcześniej osiąga się chwilę, w której regenera-

cja jest już nieskuteczna. Powody tego zjawiska nie są całkowicie znane, lecz prawdopodobnie następuje to wskutek uwodnienia do pewnego stopnia bardziej aktywnych składników katalitycznych mieszanin albo uwodnienia takich nośników, jak tlenek glinu lub magnezu.

Gazy, uchodzące z rur lub komory reakcyjnej, przeprowadza się poprzez selektywne środki absorpcyjne w celu połączenia lub absorbowania węglowodorów nienasyconych, otrzymywanych w danym procesie. Jednoolefiny polimeryzuje się selektywnie za pomocą odpowiednich katalizatorów albo alkyluje się nimi inne węglowodory, jak węglowodory aromatyczne, lub traktuje bezpośrednio środkami chemicznymi w celu wytworzenia żądanych cennych pochodnych. Dwuolefiny albo pochodne dwuolefinów można katalitycznie kondensować lub polimeryzować w celu wytworzenia syntetycznych produktów podobnych do kauczuku, jak to już wyżej wymieniono. Po usunięciu olefinów wprowadza się pozostałe gazy ponownie do obiegu w celu dalszego odwodorniania, przy czym wodór usuwa się albo się go nie usuwa. Za pomocą katalizatorów objętych wynalazkiem niniejszym odszczepia się dwa atomy wodoru od cząsteczek węglowodorów alifatycznych z wytworzeniem odpowiednich nienasyconych produktów o prostym łańcuchu nie powodując w znacznym stopniu niepożądanych reakcji ubocznych, wskutek czego katalizatory te zachowują niezwykle długo swą aktywność. Gdy jednakże ich aktywność zaczyna się zmniejszać, można je z łatwością zregenerować przez utlenienie powietrzem lub innymi gazami utleniającymi w temperaturach umiarkowanie podwyższonych, leżących zwykle w granicach temperatur, stosowanych w reakcjach odwodorniania. Przez utlenianie skutecznie usuwa się ślady osadu węgla, zanieczyszczające powierzchnie cząstek katalizatora, wskutek

czego potęguje się ich skuteczne działanie katalityczne. Zaletę katalizatorów według wynalazku niniejszego stanowi to, że nadają się one do wielokrotnej regeneracji bez istotnego zmniejszania się ich porowatości i aktywności.

Poniższe przykłady wyjaśniają selektywny charakter reakcji odwodorniających, przeprowadzonych w obecności katalizatorów według wynalazku.

Przykład I. Ogólny sposób wytwarzania katalizatorów polega na rozpuszczaniu molibdenianu amonu w stężonym amoniaku i stosowaniu tego roztworu jako środka do wprowadzania tlenków molibdenu do nośnika. 20 części wagowych molibdenianu amonu rozpuszczono w około 50 częściach wagowych stężonego wodnego roztworu amoniaku i następnie rozcieńczono roztwór przez dodanie mniej więcej takiej samej ilości wody. Roztwór dodano następnie do 250 części wagowych aktywowanego tlenku glinu, który otrzymano przez odwodnienie bauksytu w temperaturze około 700°C i następnie rozdrobniono materiał ten w celu otrzymania cząstek o wielkości, odpowiadającej situ o 3 — 5 oczek na 1 cm^2 . Stosując wymienione ilości osiąga się całkowitą absorpcję wspomnianego roztworu za pomocą tlenu glinu. Cząstki suszono najpierw w temperaturze 100°C w ciągu około dwóch godzin i następnie podwyższono temperaturę do 350°C na przeciąg mniej więcej 8 godzin. Po tym odwadnianiu umieszczono cząstki w komorze reakcyjnej i tlenki molibdenu zredukowano w strumieniu wodoru w temperaturze około 500°C .

Tak otrzymany katalizator stosowano do odwodorniania propanu. Gaz prowadzono ponad katalizatorem pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 500°C . Gazy, uchodzące z przestrzeni reakcyjnej, zanalizowano i stwierdzono, iż zawierały one 10 — 15% propylenu i stosunkowo małe ilości etylenu, co wskazywało na to, iż

katalizator działał selektywnie w kierunku odwodorniania.

Przykład II. Otrzymano katalizator przez wprowadzenie trójtlenku chromu na aktywowany tlenek glinu tworząc pastę z roztworem kwasu chromowego. Następnie masę tę odparowano do sucha i zredukowano trójtlenek chromowy do półtlenku w temperaturze około 375°C. Otrzymany katalizator zawiera 94% wagowych tlenku glinu, 4% wagowych półtlenku chromu i 2% wagowych wody.

Stosując ziarna o wielkości odpowiadającej situ o 1,6 — 8 oczek na cm², którymi wypełniono wieżę reakcyjną, przeprowadza się izobuten pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 600°C z szybkością wynoszącą około 400 — 500 litrów na godzinę na jeden litr przestrzeni reakcyjnej.

Poniższa tabela uwidocznia na podstawie analizy gazów wyniki, otrzymane w ciągu podanego czasu, który się liczy od rozpoczęcia procesu.

Skład odwodornionych gazów.

Czas od początku reakcji w godzinach	40	80	150	250
<i>i</i> - butylen, %	24,6	23,5	24,6	24,6
Inne butyleny i propylen, %	6,3	5,2	5,4	5,9
Etylen, %	2,2	2,3	4,6	2,1
Parafiny (głównie <i>i</i> - butan), %	35,0	37,1	35,4	38,4
Wodór, %	31,9	31,9	30,0	29,0

Z powyższych liczb wynika, że odwodornianie odpowiada całkowicie wyliczonej równowadze procesu w temperaturze 600°C, w której mieszanina zawiera około 33% wodoru, 33% butanu i 33% butylenów. Zasadniczo 50% pierwotnego izobutenu uległo przemianie na olefiny i wodór.

Ponadto stwierdzono, iż aktywność katalityczna została utrzymana na jednakowym poziomie w ciągu całego okresu, trwającego około 10 dni.

Przykład III. Wytwarzanie katalizatorów polegało na rozpuszczaniu wolframanu amonu w wodzie i stosowaniu tego roztworu do wprowadzania tlenków wolframu do nośników. 15 części wagowych wolframanu amonu rozpuszczono w około 100 częściach wagowych wody i roztwór ten dodano do około 250 części wagowych aktywowanego tlenku glinu, otrzymanego przez odwodnienie bauksytu w temperaturze około 700°C i następne rozdrobnienie

do cząstek o wielkości, odpowiadającej situ o około 3 — 5 oczek na 1 cm². Stosując wymienione ilości osiąga się całkowitą absorpcję roztworu za pomocą tlenku glinu. Cząstki katalizatora wysuszone w temperaturze 100°C w ciągu około 2 godzin a następnie podniesiono temperaturę do 350°C i utrzymywano ją w ciągu 8 godzin. Po tym odwodnieniu cząstki katalizatora umieszczono w naczyniu reakcyjnym i zredukowano tlenki wolframu w strumieniu wodoru w temperaturze 500°C. Przez komorę reakcyjną prowadzono normalny butan z szybkością, odpowiadającą czasowi trwania reakcji, wynoszącemu około 5 sekund. Skład uchodzących gazów w tej temperaturze przedstawiony jest w kolumnie 1. Kolumna 2 przedstawia wyniki, otrzymywane w temperaturze 600°C w ciągu okresu trwania reakcji, wynoszącego około 2 sekund, przez stykanie butanu z katalizatorem.

Związek stosowany	1	2
butyleny	14,7	20,0
wodór	15,0	27,0
metan i etan	0,6	2,4
propan	0,0	1,8
propylen	0,0	0,8
etylen	0,4	0,1
n-butan	69,8	47,0

Jak wynika z powyższych liczb otrzymano największą zawartość butylenu w wyższej temperaturze i w ciągu krótszego czasu trwania reakcji, jednakże odwodornianie było nieco mniej selektywne, jak to wskazuje obecność metanu i etanu oraz propanu, powstałych wskutek wtórnych reakcji uwodorniających. W temperaturze 600°C obecność nadmiaru wodoru, który normalnie powinien objętościowo odpowiadać objętości butylenów przy dokładnym odwodornianiu, powodowana jest rozkładem węglowodoru tego na węgiel i wodór.

Przykład IV. W celu wytworzenia katalizatora odpowiedniego do katalitycznego odwodorniania użyto 100 części wagowych aktywowanego tlenku glinu o wielkości cząstek, odpowiadającej situ o 2,4 — 4 oczek na 1 cm², który wprowadzono do 50 części wagowych 10%-owego roztworu trójtlenku chromu w wodzie w temperaturze pokojowej. Po mieszanii w ciągu krótkiego czasu zdekantowano małe ilości nadmiaru roztworu i cząstki katalizatora wysuszono najpierw w temperaturze około 100°C i następnie w 220 — 230°C. W ten sposób główną ilość rozpuszczonego trójtlenku chromu zaabsorbowano cząstkami tlenku glinu. W obecności tak otrzymanego katalizatora odwodorniono mieszaninę, składającą się mniej więcej z jednakowych ilości alfa- i beta-butenów, w temperaturze 600°C pod ciśnieniem 0,25 atm i w ciągu okresu czasu wynoszącego 0,65 sekund. W produktach skroplonych przez oziębie-

nie do —80°C znaleziono około 35% 1,3 - butadienu, co odpowiada wydajności około 20% w stosunku do wprowadzonego materiału. Sprawdzenie otrzymanego związku uskuteczniono za pomocą bezwodnika maleinowego oraz przez wytworzenie 1,2,3,4 - czterobromobutanu.

Przykład V. Sposobem według przykładu niniejszego stwierdzono, iż możliwe jest zastosowanie katalizatorów według wynalazku niniejszego do odwodorniania ciekłych jednoolefinów w warunkach normalnych. Katalizator otrzymywano w taki sam sposób, jak w przykładzie I, stosując tlenek magnezu zamiast tlenku glinu oraz nieco większe zawartości tlenku molibdeny.

W obecności tego katalizatora wprowadzano izomeryczny amyleno-izopropylo-etylen w temperaturze 600°C pod ciśnieniem 0,25 atm podczas reakcji trwającej 0,45 sekund. Głównym produktem był izopren, otrzymywany w ilości 22% wagowych przy jednorazowym przejściu przez katalizator. Izopren zidentyfikowano przez wyodrębnienie bezwodnika cis - 5 - metylo - Δ - 4 - czterohydroftalowego (który posiada punkt topnienia 61 — 62°C) działaniem bezwodnika maleinowego na otrzymane ciecze. Ciekłe produkty reagują z sodem z wytworzeniem lepkich, podobnych do gumy substancji.

Przykład VI. Stosując katalizator, otrzymywany jak w przykładzie III, odwodorniano mieszaninę, składającą się mniej więcej z jednakowych ilości alfa- i beta-butylenów, w temperaturze 610°C pod ciśnieniem 0,25 atm podczas reakcji trwającej 0,75 sekund. W produktach skroplonych przez oziębienie do —80°C znaleziono 32% 1,3 - butadienu, co odpowiada 19% w stosunku do ilości wprowadzonego materiału. Sprawdzenie tego związku przeprowadzono za pomocą reakcji z bezwodnikiem maleinowym oraz przez wytworzenie związku 1,2,3,4 - czterobromobutanu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odwodorniania węglowodorów alifatycznych za pomocą katalizatorów zawierających trwałe tlenki, znamienny tym, że węglowodory alifatyczne poddaje się w temperaturze odwodorniania 450° — 700°C działaniu w ciągu okresu czasu stykania się wynoszącego 0,1 — 6 sekund stałego katalizatora granulowanego, który utworzony jest głównie z nośnika o stosunkowo małej aktywności katalitycznej, na którym osadzono małe ilości związków, najlepiej tlenków, metali o większej aktywności katalitycznej, tj. chromu, molibdenu, wolframu i uranu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że węglowodory alifatyczne poddaje się pod ciśnieniem 0,25 — 7 atm działaniu stałych katalizatorów granulowanych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się katalizatory, utworzone głównie z trwałych nośników w postaci tlenków glinu, magnezu, bauksytu, montmorillonitu, bentonitu, ziemi orkrzemkowej, cegły ogniotrwałej i glaukonitu, na których osadzono niewielkie ilości związku, najlepiej tlenku, o dużej aktywności katalitycznej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się stały katalizator granulowany, składający się głównie z trwałego nośnika o stosunkowo niewielkiej aktywności katalitycznej, na którym znajdują się dobrane związki o stosunkowo dużej aktywności katalitycznej w ilości mniejszej aniżeli 10% w stosunku do wagi całego katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tym, że węglowodory parafinowe odwodornia się na odpowiednie jednoolefiny wprowadzając je w ciągu 0,5 — 6 sekund w temperaturze około 450 — 650°C pod ciśnieniem atmosferycznym w zetknięcie ze stałymi katalizatorami granulowanymi.

6. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że dwuolefiny wytwarza się z jednoolefinów, wprowadzając te jednoolefiny w ciągu mniej niż 1 sekundy w temperaturze około 500 — 700°C i pod ciśnieniem zmniejszonym wynoszącym około 0,25 atm w zetknięcie ze stałymi katalizatorami granulowanymi.

7. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że dwuolefiny wytwarza się z węglowodorów parafinowych wprowadzając te węglowodory parafinowe w ciągu 0,1 — 2 sekund w temperaturze około 500 — 700°C pod ciśnieniem zmniejszonym w zetknięcie ze stałymi granulowanymi katalizatorami.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że węglowodory alifatyczne wprowadza się w zetknięcie ze stałymi katalizatorami, które posiadają kształt granulki o wielkości, odpowiadającej situ o 1,6 — 8 oczek na cm^2 , lub postać sprasowanych kulek.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że węglowodory alifatyczne poddaje się w postaci pary działaniu granulowanych katalizatorów stałych w nieobecności pary wodnej.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.