

Warszawa, 11 lutego 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 11/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27701.

Kl. 12 o, 19/01.

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

**Sposób wytwarzania węglowodorów olefinowych
przez katalityczne odwodornianie węglowodorów parafinowych.**

Zgłoszono 10 listopada 1936 r.

Udzielono 7 grudnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 11 listopada 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego odwodorniania węglowodorów parafinowych, a zwłaszcza odwodorniania węglowodorów parafinowych, występujących normalnie w stanie gazowym, w celu otrzymywania odpowiednich węglowodorów olefinowych.

Sposób według wynalazku można zastosować do odwodorniania mieszanin węglowodorów parafinowych dowolnego pochodzenia; mieszaniny te mogą zawierać głównie węglowodory o większym ciężarze cząsteczkowym niż metan, jak gazy ziemne, mieszaniny gazów otrzymywane przy przemianie olejów węglowodorowych i mieszaniny otrzymywane przez mieszanie

gazów węglowodorowych z różnych źródeł i z różnych okresów rafinacji olejów.

Sposób według wynalazku niniejszego nadaje się również do przeróbki poszczególnych węglowodorów parafinowych, jak etanu, propanu, butanu, izobutanu albo mieszanin tychże. Celem wynalazku jest przede wszystkim wytwarzanie jednoolefinów, które nadają się do polimeryzacji za pomocą takich katalizatorów, jak stałe katalizatory, zawierające kwasy fosforowe, dzięki czemu węglowodory parafinowe, zawierające 3 i 4 atomy węgla albo 3 lub 4 atomy węgla w cząsteczce, obecne w gazach, otrzymywanych przy rozszczepianiu oleju węglowodorowego, można przemie-

niać w paliwo silnikowe o korzystnych właściwościach przeciwstukowych.

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego traktowania węglowodorów parafinowych, a zwłaszcza tych, które w normalnych warunkach są gazami, w temperaturach odpowiednich do przeprowadzenia odwodorniania w obecności katalizatorów, składających się z tlenku glinu i półtoratlenku chromu.

W myśl wynalazku poddaje się węglowodory parafinowe, występujące normalnie w stanie gazowym, działaniu katalizatora, zawierającego zasadniczo większą część tlenku glinu i mniejszą część półtoratlenku chromu, w temperaturach od 400 — 770°C.

Katalizator według wynalazku niniejszego otrzymuje się dodając potrzebną ilość półtoratlenku chromu do tlenku glinowego, przy czym jako dodatek stosuje się azotan chromu i kwas chromowy.

Tlenek glinu, stanowiący podstawowy materiał do wyrobu katalizatorów, stosowanych do przeprowadzania procesu według niniejszego wynalazku, otrzymuje się z występujących w przyrodzie tlenków lub rud, jak bauksytu ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) albo węglanów, jak dawsonitu $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$, przez zwykłe odwodnienie albo otrzymuje się go przez wytrącenie wodorotlenku glinu z roztworów siarczanu glinu lub różnych ałunów, przy czym wytrącony wodorotlenek glinu odwadnia się przez ogrzewanie, przy czym korzystne jest dalsze traktowanie go za pomocą powietrza lub innych gazów albo innych środków w celu aktywacji przed zastosowaniem.

Zwykle otrzymuje się katalizator w taki sposób, iż naturalny tlenek glinu albo wytrącony wodorotlenek glinu odwadnia się w temperaturach powyżej 300°C, jak np. w temperaturach leżących około 600°C — 900°C, w celu wytworzenia mieszaniny zawierającej duży odsetek aktywnego tlenku glinu. Tlenek taki miele się następnie

w celu uzyskania granulek o stosunkowo małych wymiarach, które napawa się związkami, wytwarzającymi półtoratlenek chromu przy ogrzewaniu do odpowiednich temperatur. Tlenek glinu, otrzymywany przez odwadnianie w temperaturach wyżej wspomnianych, posiada dużą zdolność absorbowania roztworów i absorbuje z łatwością potrzebne ilości związku chromu zastosowanego w wodnym roztworze. Tlenek glinu traktuje się wodnym roztworem wyżej wymienionych związków i następnie suszy w obecności powietrza; przez ogrzewanie związków $Cr(NO_3)_3$ lub H_2CrO_4 osiąga się rozkład tych związków, który prowadzi do wytworzenia CrO_3 , który to związek równocześnie łączy się z tlenkiem glinu tworząc chromian glinu $Al_2(CrO_4)_3$ rozkłada się, tworząc Al_2O_3 oraz Cr_2O_3 , przy dalszym ogrzewaniu, które przeprowadza się podczas wstępnego ogrzewania, poprzedzającego odwodornianie, albo na początku procesu odwodorniania węglowodorów parafinowych. Chromian amonu daje podobne wyniki. Użycie azotanu chromu jako materiału wyjściowego do wytwarzania półtoratlenku chromu w ostatecznie otrzymanym katalizatorze jest korzystne, ponieważ jest on łatwo dostępny i ekonomiczny w użyciu.

Półtoratlenek chromu okazał się, mimo iż nie stanowi on składnika głównego pod względem ilości w katalizatorze, zasadniczym składnikiem katalizatora, służącego do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Obecność półtoratlenku chromu w ilości mniejszej niż 10% wagowych okazała się wystarczającą, a nawet katalizatory, zawierające półtoratlenek chromu w ilości od 2 — 5%, dają wyniki zadowalające, zwłaszcza jeśli stosuje się aktywowany tlenek glinu, jako nośnik. A więc np. katalizator, składający się z 4% wagowych półtoratlenku chromu na aktywowanym tlenku glinu, jako nośniku, okazał się najbardziej

skutecznym katalizatorem odwodorniającym.

Przy przeprowadzaniu procesu odwodorniania gazów parafinowych według wynalazku niniejszego stosuje się stały katalizator, wytworzony według wyżej wymienionych sposobów, który jako środek wypełniający o wielkości ziarn np. przechodzących przez sita, posiadające 2,4 — 8 oczek na 1 cm², to znaczy ziarn o średnicy 3,8 — 9,1 mm, albo w postaci małych sprasowanych kawałków, np. w postaci kuleczek, umieszcza się w rurze reakcyjnej albo w komorze reakcyjnej.

Gaz poddawany odwodornianiu poddaje się działaniu katalizatora najlepiej po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury, znajdującej się przeważnie w granicach 400 — 770°C. Zwykle stosuje się jednakże temperatury 500 — 650°C albo tylko 500 — 600°C, zwłaszcza przy odwodornianiu propanu i butanu. Rurę katalityczną ogrzewać jest najlepiej od zewnątrz w celu utrzymania odpowiedniej temperatury reakcji. Ciśnienie stosuje się niższe od atmosferycznego, atmosferyczne albo nieco wyższe od atmosferycznego, np. 3 — 7 atm, chociaż w pewnych przypadkach stosuje się ciśnienie zbliżone do atmosferycznego albo poniżej atmosferycznego. Gazy poddaje się działaniu odwodorniającemu w obecności katalizatora w ciągu stosunkowo krótkiego czasu; czas ten waha się w zależności od rodzaju węglowodorów parafinowych; temperatury itd. i jest zwykle krótszy niż 50 sekund. Również korzystne jest działanie trwające krócej niż 20 sekund, np. 0,5 — 10 sekund.

Okazało się przy przeprowadzaniu procesu odwodorniania według wynalazku niniejszego, iż najlepsze wyniki osiąga się traktując węglowodory parafinowe w stanie suchym, to znaczy praktycznie biorąc w nieobecności pary wodnej. Nietylko wydajność procesu otrzymywania odpowiednich olefinów zostaje przez to zwiększona

do maksimum, lecz znacznie wzrasta również trwałość katalizatora.

Katalizatory, stosowane zgodnie z niniejszym wynalazkiem, posiadają tę cechę charakterystyczną, iż działają w opisanych warunkach reakcji w sposób taki, że proces odwodorniania czyli odciągania wodoru z traktowanego materiału urzecz usuwanie dwóch atomów wodoru z każdej cząsteczki węglowodoru parafinowego dominuje nad procesem demetanizacji, to jest procesem usuwania grup CH₃ z cząsteczek węglowodorów parafinowych, jak również nad innymi niepożądanymi reakcjami ubocznymi, jak rozrywaniem łańcucha węglowego cząsteczki węglowodoru parafinowego w miejscach, w których związane są końcowe atomy węgla w takiej cząsteczce, wskutek czego otrzymuje się jednoolefiny z dużą wydajnością. A więc np. w obecności katalizatora, zawierającego około 4% wagowych półtoratlenku chromu na aktywowanym tlenku glinu jako nośniku, przebiega rozkład normalnego butanu, praktycznie biorąc, wyłącznie w kierunku odwodorniania. Stopień odwodorniania zostaje powiększony tak, iż w temperaturze 500°C otrzymuje się butylen z wydajnością 20 — 25% normalnego butanu przy jednorazowym poddaniu działaniu katalizatora, podczas gdy wydajność wynosi 80 — 90%, a nawet więcej, jeżeli nieprzereagowany butan wprowadza się wielokrotnie do komory reakcyjnej. Wyższe temperatury przyspieszają odwodornianie, lecz również potęgują reakcje uboczne, tak iż w ostatecznym wyniku butylen otrzymuje się z mniejszą wydajnością. To samo odnosi się do innych węglowodorów parafinowych, występujących normalnie w stanie gazowym.

Selektywne działanie katalizatora według wynalazku niniejszego oraz unikanie niepożądanych reakcji ubocznych zapewnia długotrwałość katalizatorów. Przy dłuższym użyciu jednakże katalizatory te tracą na aktywności wskutek osadzania

się węgla. Stwierdzono, iż pierwotną aktywność katalizatora można przywrócić, praktycznie biorąc, całkowicie przez wypalenie węgla z katalizatora za pomocą tlenu albo gazu zawierającego wolny tlen i poddając następnie katalizator ogrzewaniu w atmosferze redukującej, najlepiej w obecności wodoru. Podczas gdy przez wypalenie utlenia się półtoratlenek chromu na trójtlenek chromu, który, chociaż nietrwały w wysokich temperaturach, zostaje utrwalaony w obecności tlenku glinu wskutek reagowania z tlenkiem glinu na chromian glinu, to podczas redukcji następuje regeneracja katalizatora wskutek tego, iż chromian glinu przemienia się na katalizator, składający się z tlenku glinu i półtoratlenku chromu. Okazało się, iż można przeprowadzić proces utleniania i redukcji katalizatora w naczyniu reakcyjnym w temperaturach, stosowanych do odwodorniania, najlepiej w temperaturze 500 — 600°C. Zbyt wysokich temperatur należy unikać, zwłaszcza również w okresie utleniania lub wypalania, ponieważ przegrzanie katalizatora osłabia trwale jego aktywność. Wypalanie i redukcję można przeprowadzać w regularnych odstępach czasu, w ciągu krótkich okresów czasu, np. w ciągu $\frac{1}{2}$ — 1 godziny, aczkolwiek i dłuższe działanie redukujące, np. w ciągu kilku godzin, okazało się korzystne w pewnych przypadkach o tyle, iż pozwala na stosowanie zregenerowanego katalizatora w ciągu dłuższego czasu przy nieco mniejszej aktywności. Okres stosowania katalizatora waha się. W praktyce stosowano kilkudniowe okresy pracy przerywane regeneracją katalizatora.

Wynalazek niniejszy nie ogranicza się w swym wykonywaniu do żadnego określonego urządzenia i poszczególne części urządzenia oraz jego sprawność wahać się mogą w zależności od potrzeb i żądanego produktu. Materiały, użyte na rury reakcyjne albo komory reakcyjne, zależą w

dużej mierze od temperatur stosowanych do reakcji. Bronz glinowy i niektóre mieszaniny ogniotrwałe są materiałem odpowiednim do tego celu. Komora reakcyjna do przeprowadzania procesu według wynalazku jest zbudowana tak, iż jest dostosowana ściśle do okresu trwania reakcji i składa się np. z szeregu rur o określonej pojemności, zaopatrzonych w głowice, służące do napełniania i usuwania katalizatora; przez rury te przeprowadza się węglowodory gazowe w określonej ilości. Rury te ogrzewa się za pomocą odpowiedniego źródła ciepła, jakim jest np. zwykły płomień lub gorące spaliny. Można również stosować elektryczne ogrzewanie oporowe, o ile warunki gospodarcze na to pozwalają. Pewną liczbę rur stosuje się do procesu odwodorniania, podczas gdy w pozostałych rurach przeprowadza się regenerację. Podgrzewanie do temperatury reakcji odbywa się w rurach, ogrzewanych gazami spalinowymi, w których węglowodory gazowe ogrzewa się do temperatury reakcji z odpowiednią potrzebną szybkością.

Po przejściu przez strefę odwodorniania lub strefę w której zachodzi reakcja, ochładza się szybko produkty gazowe, np. za pomocą wymiany cieplnej, do pożądanego stopnia w celu przerwania reakcji, a tym samym dokładnego ustalenia czasu trwania reakcji mieszaniny gazowej i uniknięcia niepożądanych reakcji, w takim stopniu, jaki odpowiada maksymalnej produkcji żądanych olefinów. Ochłodzone produkty odprowadza się następnie do przechowania albo wprowadza się je do odpowiedniego urządzenia, w którym rozdziela się je na oddzielne frakcje lub węglowodory, np. drogą frakcjonowania.

Na rysunku przedstawiono tytułem przykładu kilka wykresów, przedstawiających rodzaj i przebieg reakcji w procesie przy zastosowaniu katalizatora.

Na fig. 1 przedstawiono wyniki odwodorniania izobutanu przy jednorazowym

przejściu przez katalizator pod ciśnieniem atmosferycznym w trzech różnych temperaturach, mianowicie 500, 550 i 600°C, w różnych okresach czasu działania. Wzdłuż osi *Ts* zaznaczono czas styku izobutanu z katalizatorem w sekundach, podczas gdy wydajność w przeliczeniu na butyleny, w których izobutylen stanowi 90%, umieszczono na osi rzędnych *B*. Wyniki, przedstawione na fig. 1 i 2, uzyskano przy pomocy katalizatora otrzymanego następującym sposobem:

100 części wagowych aktywowanego tlenku glinu w postaci granulek, przechodzących przez sito posiadające 2,4 — 4 oczek na 1 cm, dodano do 50 części wagowych 10%-owego wodnego roztworu trójtlenku chromu w temperaturze pokojowej. Po mieszaniu w ciągu krótkiego czasu zdekantowano niewielki nadmiar cieczy i granulki suszono najpierw w temperaturze 100°C i następnie w 220 — 230°C. Dzięki temu główna ilość rozpuszczonego trójtlenku chromu została zaabsorbowana przez tlenek glinu. Stosując tak spreparowany katalizator przepuszczano izobutan przez wieżę, wypełnioną tymi granulkami, pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 500 — 600°C z szybkością przepływu 500 — 800 l na godzinę. W temperaturze tej trójtlenek został przemieniony całkowicie w półtoratlenek chromu.

Stwierdzono, jak uwidoczniło się na fig. 1, iż każdej temperaturze odpowiada największy stopień odwodorniania, przy czym największa wydajność procesu otrzymywania izobutylenów, wyrażona w procentowych ilościach wyjściowego izobutyleny, wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy niższe temperatury wymagają dłuższego czasu stykania się w celu osiągnięcia największej wydajności. Pomimo iż przy zastosowaniu najwyższych temperatur można osiągnąć największe wydajności przy jednorazowym przepływie węglowodorów, stwierdzono, iż równocze-

śnie osiąga się większą wydajność ogólną przy użyciu niższej temperatury i wprowadzaniu z powrotem do procesu nieprzereagowanych węglowodorów parafinowych.

Podobne wyniki otrzymano przy odwodornianiu normalnego butanu pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturach 500 i 600°C, jak uwidoczniło się na fig. 2. Na tej figurze zaznaczono czas stykania się butanu na osi odciętych *Ts*, a wydajność w przeliczeniu na izomeryczne butyleny w procentach w odniesieniu do traktowanego normalnego butanu — na osi rzędnych *B*.

Na fig. 3 przedstawiono wydajność procesu i aktywność katalizatora, wytworzonego w myśl wynalazku, stosowanego w ciągu dłuższego czasu do odwodorniania propanu w 600°C pod ciśnieniem 755 mm słupa rtęci podczas stykania się propanu z katalizatorem w ciągu 2,65 sekund. Katalizator, stosowany w tym przykładzie, otrzymano przez zmieszanie 250 części wagowych aktywowanego tlenku glinu w postaci granulek przechodzących przez sito posiadające 4 — 4,8 oczek na 1 cm z roztworem zawierającym w 100 częściach wagowych wody 50 części wagowych azotanu chromu. Po zmieszaniu wysuszono granulki najpierw w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin, po czym ogrzewano do 200 — 250°C w ciągu 12 godzin w celu rozłożenia azotanu i następnie ogrzewano w dalszym ciągu do 400 — 500°C w rurze katalitycznej w celu uzyskania produktu ostatecznego. Analiza wykazała skład następujący: Al_2O_3 — 96%, Cr_2O_3 — 4%, wody — 0,1%.

Na osi odciętych *Th* zaznaczono czas odwodorniania w godzinach, na osi rzędnych *G* zaznaczono w procentach wydajność w przeliczeniu na składniki gazowe. Wydajność w przeliczeniu na otrzymany propylen zaznaczono za pomocą krzywej *P*, — wodór za pomocą krzywej *H*, a — metan za pomocą linii *M*. Proces ciągły

został przerwany w ciągu krótkiego czasu przez regenerację katalizatora za pomocą powietrza i wodoru, jak zaznaczono literą *R*. Jak uwidoczniła krzywa dosyć duża wydajność procesu otrzymywania propylenu pozostaje prawie stała po okresie początkowym, podczas którego katalizator osiąga swą największą aktywność, a tylko nieznaczna ilość metanu została równocześnie wytworzona. Widoczne jest przeto wybitnie selektywne działanie katalizatora.

W celu potwierdzenia doświadczenia, osiągniętego przy odwodornianiu węglowodorów parafinowych w stanie suchym i mokrym pod działaniem katalizatora otrzymanego w myśl wynalazku, poddano propan odwodornianiu w temperaturze 600°C pod ciśnieniem atmosferycznym w trzech kolejnych okresach przy użyciu tego samego katalizatora. Wyniki tych prób są przedstawione na fig. 4, na której czas traktowania w godzinach zaznaczono na osi odciętych *Th*, a procentową wydajność procesu otrzymywania propylenu w stosunku do użytego propanu zaznaczono na osi rzędnych *P*. Podczas pierwszego okresu *a* wprowadzono do naczynia reakcyjnego propan nasycony parą wodną w temperaturze 44°C, następnie przepuszczano suchy propan w okresie *b* i wreszcie wprowadzono propan nasycony parą wodną o 30°C w okresie *c*. Z wyników porównawczych z trzech okresów *a*, *b*, *c* wynika, że znaczne zwiększenie wydajności węglowodorów olefinowych osiąga się podczas odwodorniania w nieobecności wilgoci.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów olefinowych przez katalityczne odwodornianie węglowodorów parafinowych, a zwłaszcza węglowodorów parafinowych, normalnie występujących w stanie gazowym, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się działa-

niu katalizatora, składającego się z tlenku glinu i półtoratlenku chromu, w temperaturze odwodorniania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się działaniu katalizatora, składającego się zasadniczo z większej ilości tlenku glinu i mniejszej ilości półtoratlenku chromu, w temperaturze około 400 — 770°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się działaniu katalizatora, zawierającego półtoratlenek chromu w ilości mniejszej, niż 10% wagowych w stosunku do wagi całego katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe traktuje się katalizatorem, zawierającym półtoratlenek chromu w ilości mniejszej, niż 2 — 5% wagowych, umieszczonym na aktywowanym tlenku glinowym jako nośniku.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że odwodornianie węglowodorów parafinowych, występujących normalnie w stanie gazowym i zawierających 3 i 4 atomy węgla albo 3 lub 4 atomy węgla w cząsteczce, uskutecznia się w temperaturach 500 — 650°C.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się odwodornianiu za pomocą katalizatorów pod ciśnieniem mniejszym od ciśnienia atmosferycznego lub prawie równym ciśnieniu atmosferycznemu w ciągu czasu krótszego niż 50 sekund, a najlepiej krótszego niż 20 sekund.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się odwodornianiu za pomocą katalizatora pod ciśnieniem większym od ciśnienia atmosferycznego.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe ogrzewa się najpierw do tem-

peratury reakcji i następnie przeprowadza się przez katalizator odwodorniający, znajdujący się jako środek wypełniający w rurze albo komorze reakcyjnej w postaci cząstek o określonej wielkości lub małych sprasowanych kawałków, przy czym rura ta lub komora jest ogrzewana z zewnątrz tak, aby utrzymać temperaturę reakcji podczas odwodorniania.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe poddaje się odwodornianiu za pomocą katalizatora, otrzymanego przez traktowanie tlenku glinu wodnym roztworem azotanu chromu lub kwasu chromowego, wysuszenie traktowanego materiału w obecności powietrza i rozkład otrzymanego chromianu przez ogrzewanie w celu wytworzenia mieszaniny tlenku glinu i półtlenku chromu.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tym, że węglowodory parafinowe

poddaje się odwodornianiu za pomocą katalizatora, który okresowo regeneruje się w temperaturze około 500 — 600°C przez utlenianie tlenem albo gazem zawierającym wolny tlen i następnie przez ogrzewanie w atmosferze redukcyjnej, najlepiej w obecności wodoru.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tym, że odwodornianie wspomnianych węglowodorów parafinowych przeprowadza się za pomocą katalizatora, zawierającego granulki tlenku glinu, otrzymane przez odwodnienie naturalnego tlenku glinu w temperaturach powyżej 300°C, najlepiej powyżej 600 — 900°C, albo przez odwodnienie wytrąconego wodorotlenku glinu.

Universal
Oil Products Co.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

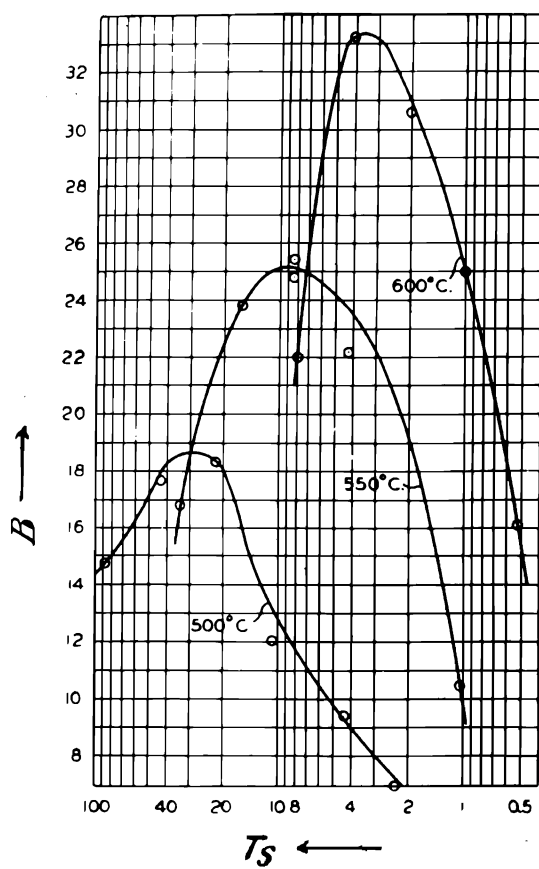


Fig. 2.

