

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

75 586

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.05.1972 (P. 155412)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1975

Kl. 39b³,3/06

MKP C08d 3/06

CZYTLIWOŚĆ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Chowaniec, Zdzisław Czarny, Bogumiła Malinowska, Władysław Maroszek, Karol Rembiesa, Andrzej Skupiński, Ewa Stec, Jan Stec, Edward Świderski, Jadwiga Tatarska, Jerzy Wójcik, Jan Żak.

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

Sposób usuwania połączeń acetylenowych z butadienu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania połączeń acetylenowych z butadienu przeznaczonego do procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji.

W procesie wytwarzania butadienu, przy stosowanych zwykle metodach rozdzielania, pozostają we frakcji dwuolefinowej połączenia acetylenowe, ze względu na zbliżone ich własności fizyko-chemiczne. Połączenia acetylenowe zawarte we frakcjach węglowodorowych są niepożądane przy dalszym ich przerobieniu, na przykład przy procesach polimeryzacji i kopolimeryzacji. Aby je wydzielić, konieczne jest stosowanie specjalnych metod.

Na skalę przemysłową prowadzi się usuwanie połączeń acetylenowych z butadienu w fazie ciekłej lub gazowej wyłącznie drogą katalitycznego uwodornienia.

Według znanego sposobu, selektywne uwodornienie butadienu w fazie ciekłej prowadzi się w temperaturze 10 do 20°C, przy ciśnieniu 2,5 do 8 atn i szybkościach objętościowych substratu 20 h⁻¹. Jako katalizator stosuje się najczęściej pallad osadzony na tlenku glinu. Czynnikiem uwodorniającym jest gaz, zawierający przynajmniej 50% wodoru. Sелеktywne uwodornienie butadienu w fazie gazowej, według znanych sposobów, prowadzi się w temperaturze 70 do 200°C, korzystnie w temperaturze 110 do 120°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym do 30 atn, przy szybkości objętościowej substratu 400 do 500 h⁻¹. Jako katalizatory stosuje się najczęściej związki zawiera-

2

jące miedź i chrom, z dodatkiem metali I i lub II grupy układu okresowego, zwłaszcza litu, sodu, baru lub magnezu. Nośnikiem katalizatorów jest pumeks lub żel krzemionkowy. Czynnikiem uwodorniającym jest wodór dodawany do butadienu w ilości 1 do 2% molowych.

Wadą znanego sposobu usuwania połączeń acetylenowych z butadienu poprzez selektywne uwodornienie, są duże straty butadienu, które wynoszą średnio 4 do 6% a w przypadku pracy z butadienem w fazie ciekłej, konieczność stosowania drogich katalizatorów.

Celem wynalazku jest uproszczenie procesu technologicznego usuwania połączeń acetylenowych z butadienu, z równoczesnym wyeliminowaniem wodoru ze strefy reakcyjnej i obniżeniem strat butadienu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu do usuwania połączeń acetylenowych z butadienu metody katalitycznej polimeryzacji, prowadzonej w fazie gazowej. W tym celu, gazowy butadien zawierający 300—2500 części na milion połączeń acetylenowych i pozbawiony inicjatorów polimeryzacji, przepuszcza się przez reaktor wypełniony katalizatorem, w którym prowadzi się proces polimeryzacji połączeń acetylenowych w temperaturze 40—150°C, korzystnie w temperaturze 70—130°C pod ciśnieniem 1—5 atn, z szybkością objętościową przepływu w granicach 400—4000 h⁻¹, korzystnie 700—2000 h⁻¹.

W zależności od czystości butadienu, a w szczególności od zawartości w nim substancji utleniających, względnie inicjujących, jako katalizatory polimeryzacji połączeń acetylenowych stosuje się związki miedzi, chromu i magnezu osadzone na żelu krzemionkowym lub związki miedzi i chromu stabilizowane związkami baru lub też związki miedzi i niklu osadzone na krzemionce. Katalizator, przed procesem polimeryzacji, może być poddany redukcji w temperaturze 160–200°C, w strumieniu wodoru rozcieńczonego azotem w stosunku objętościowym 1:10 lub też może być stosowany w stanie niezredukowanym. Butadien, po przejściu przez reaktor, jest pozbawiony połączeń acetylenowych praktycznie w 100%, przy czym stosowane metody pomiaru nie wykazują jego strat. Ciekłe produkty polimeryzacji połączeń acetylenowych są unoszone wraz z gazowym butadienem i w dalszym procesie oczyszczania, usuwane znanymi sposobami, na przykład przez adsorpcję na węglu aktywnym lub drogą destylacji.

Sposób według wynalazku jest pozbawiony wad sposobów znanych, a jego stosowanie umożliwia prawie całkowite oczyszczenie butadienu od połączeń acetylenowych.

Sposób według wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach postępowania.

Przykład I. Gaz zawierający 96% butadienu i zmienne ilości połączeń acetylenowych w granicach 300–2000 części na milion nie zawierający inicjatorów polimeryzacji butadienu, o zawartości tlenu cząsteczkowego poniżej 0,1% objętościowych, przepuszczano przez reaktor stalowy o wymiarach: średnica — 100 mm i wysokość — 1000 mm, wypełniony katalizatorem złożonym ze związków miedzi, chromu i magnezu osadzonych na żelu krzemionkowym w ilości 5 l. Katalizator przed reakcją poddano redukcji, ogrzewając go w okresie 3 godzin w temperaturze 160–200°C w strumieniu wodoru rozcieńczonego azotem w stosunku objętościowym 1:10. Oczyszczanie butadienu prowadzono w temperaturze 80°C przy szybkości objętościowej przepływu 700 h⁻¹, pod ciśnieniem 4 kg/cm². Stopień oczyszczenia butadienu od połączeń acetylenowych wyniósł w tych warunkach 100%.

Przykład II. Gaz zawierający 96% butadienu i 300–2000 części na milion połączeń acetylenowych, nie zawierający inicjatorów polimeryzacji butadienu, o zawartości tlenu cząsteczkowego po-

niżej 1% objętościowych, przepuszczano przez reaktor stalowy o średnicy 220 mm i wysokości 300 mm, wypełniony katalizatorem miedziowo-chromowym stabilizowanym związkami baru, w ilości 5 l. Katalizator poddano redukcji jak w przykładzie I. Oczyszczanie butadienu prowadzono w temperaturze 80–90°C, przy szybkości objętościowej butadienu 1200 h⁻¹, pod ciśnieniem 3,5 kg/cm². Stopień oczyszczenia butadienu od połączeń acetylenowych wyniósł w tych warunkach również 100%.

Przykład III. Gaz zawierający 96% butadienu i 300–2500 części na milion połączeń acetylenowych, zawierający tlen cząsteczkowy w granicach do 2% objętościowych, przepuszczano przez reaktor stalowy o wymiarach jak w przykładzie II, wypełniony katalizatorem miedziowo-niklowym osadzonym na krzemionce w ilości 5 l. Katalizator stosowano w formie niezredukowanej. Proces oczyszczania prowadzono w temperaturze 130°C przy szybkości objętościowej butadienu 2000 h⁻¹, przy ciśnieniu 3 kg/cm². Stopień oczyszczenia butadienu od połączeń acetylenowych wyniósł w tych warunkach powyżej 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania połączeń acetylenowych z butadienu, przeznaczonego do procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji, **znamienny tym**, że gazowy butadien, zawierający 300–2500 części na milion połączeń acetylenowych, przepuszcza się przez reaktor wypełniony katalizatorem, w którym prowadzi się proces polimeryzacji połączeń acetylenowych w temperaturze 40–150°C, korzystnie w temperaturze 70–130°C, pod ciśnieniem 1–5 atm, przy czym szybkość objętościową butadienu utrzymuje się w granicach 400–4000 h⁻¹, korzystnie 700–2000 h⁻¹.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory procesu polimeryzacji połączeń acetylenowych stosuje się, związki miedzi, chromu i magnezu osadzone na żelu krzemionkowym lub związki miedzi i chromu stabilizowane związkami baru lub związki miedzi i niklu osadzone na krzemionce.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator poddany redukcji przed polimeryzacją w temperaturze 160–200°C w strumieniu wodoru rozcieńczonego azotem w stosunku objętościowym 1:10

