

URZĄD PATENTOWY



BOIj 11/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26449.

Kl. 12 g, 4/01.

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

MRP BOIj 11/06

Sposób wytwarzania katalizatora.

Zgłoszono 21 października 1935 r.
Udzielono 5 kwietnia 1938 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy katalizatorów, wytwarzanych przez odwadnianie mieszaniny, składającej się z kwasu fosforowego i stałego czynnika adsorbującego, i nadających się do przeprowadzania reakcji chemicznych, zwłaszcza do traktowania olefinów, które w normalnej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu są gazami, w celu wytwarzania węglowodorów ciekłych.

Katalizatory według wynalazku niniejszego wytwarza się przez prasowanie mieszaniny, składającej się z kwasu fosforowego i stałego czynnika adsorbującego, i następnie odwadnianie w określonych temperaturach.

Odwodnione katalizatory w postaci prądliwych kształtek jednakowej wielkości

są w użyciu znacznie wydawniejsze i wygodniejsze od bryłek różnej wielkości otrzymywanych przez zmielenie i przesiewanie. Jeżeli katalizator, zawierający stały kwas fosforowy, wytwarza się przez zwykłe ogrzewanie masy wyjściowej, którą miele się i przesiewa, nie daje się uniknąć wytwarzania się bryłek o różnej wielkości na skutek skłonności materiału przerabianego do zbijania się i zlepiania.

Katalizatory, wytworzone przez prasowanie i wytłaczanie kształtek, przed odwadnianiem wykazują większą wytrzymałość na ścieranie się oraz na spadek aktywności w temperaturze i przy ciśnieniu panującym podczas ich zastosowania do przeprowadzania reakcji chemicznych, zwa-

szcza wtedy, gdy stosuje się stosunkowo niskie temperatury odwadniania.

Do zastosowania nadają się kształtki o najróżnorodniejszych kształtach. Najprostsze z nich posiadają postać cylindryczną lub pryzmatyczną albo postać rurek, ewentualnie rowkowanych na powierzchni. Kształtki prostokątne są niekorzystne, ponieważ mogą się zatykać i mają skłonność do tworzenia kanałów. Kształtka, która daje korzystne wyniki, posiada w przekroju postać czterolistnej koniczyny, wydrążonej w środku, albo ząbkowanej muszelki. Wymienione kształtki otrzymuje się przez prasowanie, wytłaczanie, wyciskanie i t. d.

Zasadniczym aktywnym składnikiem w katalizatorach według wynalazku są kwasy fosforowe, które stanowią 80% lub więcej zawartości mieszaniny pierwotnej, którą poddaje się odwadnianiu w określonych warunkach w celu wytworzenia stałej mieszaniny katalitycznej. Kwasy fosforowe przeważnie odpowiadają w przybliżeniu swym składem kwasowi pirofosforowemu,

aczkolwiek wytwarza się również katalizatory, zawierające, jako składnik zasadniczy, kwas ortofosforowy. Jak stwierdzono doświadczalnie, kwas metafosforowy posiada najsłabsze działanie polimeryzacyjne i katalityczne, wobec czego jego obecność w katalizatorach jest niepożądana. Przy wytwarzaniu pierwotnej mieszaniny stosuje się zwykle temperatury, w których kwasy te są dostatecznie ciekłe, w celu łatwego zmieszania kwasów fosforowych z drobno zmielonym czynnikiem adsorbującym. Nie należy jednak przypuszczać, że różne kwasy fosforowe, które znajdują się same albo w mieszaninie w ostatecznym produkcie — odwodnionym katalizatorze, posiadają jednakowe działanie katalityczne na olefiny lub mieszaniny olefinów albo w innych reakcjach organicznych, ponieważ każdy z kwasów posiada swoje charakterystyczne działanie. Poniżej przytacza się nazwy, wzory i zwykłe właściwości kwasów orto- i pirofosforowych:

	Punkt topnienia °C	Rozkład w temperaturze °C
Kwas pirofosforowy $H_4P_2O_7(P_2O_5 \cdot 2H_2O)$	61	
Kwas ortofosforowy $H_3PO_4(P_2O_5 \cdot 3H_2O)$	38.6	213° (strata $\frac{1}{2} H_2O$)

Kwas pirofosforowy łatwo miesza się z nośnikami krzemionkowymi albo z materiałami wypełniającymi w temperaturach 120 — 180°C, w których posiada największą płynność. Czas potrzebny do otrzymywania jednolitej masy mieszaniny kwasu pirofosforowego z nośnikiem jest znacznie krótszy, niż przy użyciu kwasu ortofosforowego, a czas potrzebny do odwadniania jest również krótszy i zwykle nie przekracza 20 godzin, podczas gdy przy użyciu kwasu ortofosforowego czas ten wynosi 40 — 60 godzin.

Ważną cechą wynalazku niniejszego jest stosowanie katalizatorów zasadniczo stałych, nie ciekłych, zawierających kwasy

fosforowe, które w zwykłych warunkach ich zastosowania są ciekłe lub stopione, co osiąga się przez użycie, jako nośników, najróżnorodniejszych substancji adsorbujących, które posiadają różny stopień zdolności adsorpcyjnej oraz różne właściwości chemiczne i fizyczne. Materiały stosowane jako nośniki można podzielić z grubsza na dwie grupy. Do pierwszej grupy należą materiały o charakterze wybitnie krzemionkowym, np. ziemie okrzemkowe oraz sztucznie otrzymywane krzemionki porowate, np. znane pod nazwą „Sil-O-Cel”. W przypadku stosowania naturalnych okrzemków (diatomee) jest rzeczą korzystną, jeżeli zawierają one małe ilości silnie aktywnych

tlenków glinu, których obecność potęguje działanie katalityczne katalizatorów. Sztucznie otrzymane krzemionki nie zawierają tych materiałów aktywnych.

Druga grupa materiałów, które można stosować oddzielnie albo razem z materiałami grupy pierwszej (oraz z pewnymi dodatkami, które są wymienione poniżej), obejmuje krzemiany glinu, jak ziemię folar-ską, glinki, np. bentonit, montmorillonit. Grupa ta obejmuje również pewne sztucznie wytworzone glinokrzemiany, z pomiędzy których można wymienić znane pod nazwą „Tonsil” lub „Filtrol”. Produkty powyższe są do pewnego stopnia oczyszczonymi krzemianami glinu, otrzymanymi przez traktowanie gliniek, zwykle bentonitu lub montmorillonitu, za pomocą kwasu solnego lub innego kwasu mineralnego i przepłukanie tych produktów. Materiały występujące w przyrodzie wyróżniają się przy wytwarzaniu katalizatorów, zawierających kwas fosforowy, dużą zdolnością absorpcyjną. Materiały te mogą zawierać również małe ilości składników, które potęgują polimeryzacyjne działanie katalizatora. Każdy z tych czynników adsorbujących, użyty oddzielnie, posiada swoisty wpływ na ogólne właściwości katalizatora.

Do wytwarzania pierwotnej mieszaniny stosuje się kwas orto- albo pirofosforowy. Dalsze odwadnianie w celu wytworzenia na powierzchni oraz w porach substancji adsorbującej kwasu fosforowego o największej skuteczności polimeryzacyjnej daje w wyniku kwas o składzie pośrednim pomiędzy składem kwasu piro- a metafosforowym, lecz bardziej zbliżonym do pierwszego z nich. Jeżeli do wytwarzania pierwotnej mieszaniny użyje się kwasu ortofosforowego, to należy ją dłużej ogrzewać w celu otrzymania potrzebnego składu. Kwas ortofosforowy 75 — 100% -owy w temperaturze zwykłej jest gęstą cieczą, lecz za pomocą mieszadeł mechanicznych można go z łatwością mieszać z miazgą rozdrob-

nionym czynnikiem adsorbującym i otrzymać jednolitą pastę. Po zmieszaniu i prasowaniu lub wytłoczeniu masę ogrzewa się do temperatury 180 — 300°C lub wyżej, np. do około 400°C. W pewnych przypadkach jest rzeczą korzystną przegrzewanie do temperatur około 500°C albo wyższych, a następnie uwadnianie katalizatora za pomocą pary wodnej w temperaturze 250°C, aż do osiągnięciażądanego składu i aktywności.

Według jednej z odmian sposobu według wynalazku niniejszego można wytwarzać odwodnione katalizatory przez zmieszanie kwasu orto- lub pirofosforowego ze stałym czynnikiem adsorbującym, odwadnianie mieszaniny bez uprzedniego prasowania w temperaturach powyżej 300°C oraz następne rozdrabnianie i przesiewanie albo nadawanie odwodnionemu materiałowi kształtu kuleczek, poddając następnie mielone, przesiewane lub ziarnowane odwodnione cząsteczki uwadnianiu za pomocą pary w temperaturze podwyższonej, najlepiej od 240 do 260°C, zwłaszcza w tych przypadkach, gdy odwodnienie uskutecz-niono w temperaturze powyżej 400°C, w pobliżu temperatury 500°C. Tak otrzymane bryłki katalizatora stosuje się do wypełniania naczyń reakcyjnych, przy czym wielkość oczek odpowiada 8 oczkom na 1 cm².

W pewnych przypadkach można polepszyć ostateczną strukturę katalizatorów przez dodanie do mieszaniny kwasu z substancją adsorbującą materiałów organicznych, które rozkładają się i wydzielają węgiel przy ogrzewaniu. Takimi materiałami są np.: błonnik, skrobia, cukier, klej, żelatyna, mąka, melasa, mączka drzewna, agar-agar i t. d. Materiałów tych, które podczas odwadniania mieszaniny pierwotnej ulegają całkowitemu lub częściowemu zwęgleniu i spaleni, dodaje się w tym celu, aby wytworzyć bardziej porowatą strukturę w bryłkach katalizatora. Stwierdzono, że ka-

talizatory takie, użyte do procesów przeróbki węglowodorów, posiadają często aktywność katalityczną większą po regeneracji przez wypalanie za pomocą powietrza lub tlenu i następne ewentualne uwodnienie, niż świeża mieszanina. Tak np. w pewnych przypadkach okazało się rzeczą korzystną wypalanie węgla w temperaturze około 500°C, co prawdopodobnie powoduje tworzenie się kwasów zbliżonych składem do kwasu metafosforowego i następne przepuszczanie przez warstwę katalizatora pary wodnej, aż do przyłączenia dostatecznej ilości wody i przywrócenia kwasowi składu kwasu pirofosforowego, przy czym korzystnymi temperaturami w okresie uwadniania okazały się temperatury od 240 do 260°C.

Jeżeli stosuje się małe ilości materiałów węglowych jako lepszycze do mieszanin składających się z kwasu i stałego czynnika adsorbującego, można stosować do rozkładu tych materiałów wyższe temperatury, dzięki czemu otrzymuje się katalizatory twarde i mechanicznie wytrzymałe, to znaczy o mocniejszej strukturze. Stwierdzono, iż otrzymuje się katalizatory o doskonałych właściwościach przez ogrzewanie pierwotnie wytworzonej mieszaniny do temperatury znacznie wyższej, niż to jest potrzebne do wytworzenia kwasu o najodpowiedniejszym składzie, i następne uwodnienie kwasów parą wodną. Te korzyści uwidoczniają się zwłaszcza wówczas, gdy do pierwotnych mieszanin dodaje się materiałów węglowych, a regenerację uskutecznia się powietrzem lub innymi gazami utleniającymi.

Wodne roztwory kwasu ortofosforowego miesza się z czynnikiem adsorbującym w temperaturze zwykłej lub nieco podwyższonej (punkt topliwości kwasu 100%-owego — 38,6°C). W przypadku stosowania kwasu pirofosforowego korzystne są temperatury od 120 do 180°C, a na początku mieszania nawet 200°C. Czas mieszania, potrzebny do otrzymania mieszaniny jedno-

litej, zależy od stopnia płynności kwasu, absorpcyjnej właściwości użytego materiału, ilościowego stosunku kwasu do czynnika adsorbującego oraz skuteczności działania mieszań mechanicznego. Znamienną cechą wynalazku jest ogrzewanie pierwotnych mieszanin w czasie uwadniania użytych kwasów.

Katalizatory według wynalazku są do pewnego stopnia higroskopijne i należy je przechowywać (najlepiej) bez dostępu powietrza.

Katalizatory według wynalazku można stosować do polimeryzacji olefinów; alkylowania węglowodorów aromatycznych za pomocą węglowodorów olefinowych przy wytwarzaniu związków alkyloarylowych; do kondensacji węglowodorów aromatycznych z eterami lub alkoholami, z których przez odszczepianie wody wytwarza się olefiny, reagujące w obecności katalizatorów według wynalazku z węglowodorami aromatycznymi.

Katalizatory według wynalazku można również stosować do alkylowania za pomocą olefinów albo związków, wytwarzających olefiny, przy odwadnianiu związków pierścieniowych zawierających podstawniki, np. fenoli lub amin. Przez alkylowanie fenoli zostaje ich zdolność stabilizacyjna (inhibicyjna) często znacznie zwiększona, a ich rozpuszczalność w wodzie na ogół zmniejsza się tak, iż jest mało prawdopodobieństwa usunięcia ich z gazoliny przy późniejszym zetknięciu się utrwalonej gazoliny z wilgocią podczas stosowania lub przechowywania.

Katalizatory według wynalazku można również stosować do kondensacji fenoli z aldehydami lub ketonami lub też do kondensacji ketonów, aldehydów oraz ich mieszanin.

Katalizatory według wynalazku stosuje się z osiągnięciem niezwykle dużej wydajności do bezpośredniego przyłączania chlorowców kwasów do olefinów oraz do izo-

meryzacji węglowodorów oraz pochodnych węglowodorów, jak np. izomeryzacji eterów fenolowych na odpowiednie fenole alkiłowane.

Katalizatory według wynalazku można stosować do otrzymywania kwaśnych estrów z olefinów i alifatycznych kwasów karboksylowych; do odwadniania alifatycznych hydroksywiązków, np. glikolu etylowego otrzymując przy tym dwuoksan lub alkoholu etylowego wytwarzając przy tym etylen, lecz można również zastosować katalizatory według wynalazku do uwadniania etylenu na alkohol etylowy.

Katalizatory według wynalazku stosuje się skutecznie do traktowania par gazolin, otrzymywanych przy rozszczepianiu olejów węglowodorowych, w celu usunięcia z gazoliny składników powodujących żywiczenie, albo do traktowania mieszanin składających się z olefinów gazowych i par gazoliny, przy czym składniki olefinowe tej mieszaniny, składającej się z par i gazów, zostają selektywnie spolimeryzowane w taki sposób, iż olefiny, powodujące tworzenie się żywicy, zostają przemienione na wyżej wrzące składniki, a równocześnie jednoolefiny, które w normalnych warunkach są gazami, zostają spolimeryzowane z wytworzeniem dodatkowych składników wrzących w granicach wrzenia gazoliny, które posiadają doskonałe właściwości przeciwstukowe, tak iż polepszona zostaje zarówno wydajność, jak również jakość gazoliny z procesu krakingowego.

Spadek aktywności katalizatorów, zwłaszcza przy polimeryzacji olefinów gazowych, jest powodowany stopniowym odwodnieniem kwasu fosforowego, co następuje, jeżeli przez katalizator przechodzą suche mieszaniny gazów. W celu uniknięcia tego do mieszaniny gazów poddawanych polimeryzacji albo do innych składników reakcyjnych dodaje się pewne ilości pary wodnej albo wody. Postępując w ten sposób można zwiększyć znacznie czas działa-

nia katalizatora oraz zmniejszyć ilość węgla, osadzającego się na katalizatorze, dzięki czemu można stosować wyższe temperatury, przez co zwiększa się stopień polimeryzacji oraz zwiększa w rezultacie sprawność urządzenia. Przy polimeryzacji olefinów gazowych ilość dodawanej pary wodnej waha się od 1 do 6% objętościowych w stosunku do mieszaniny gazów.

Polimeryzację olefinów gazowych za pomocą katalizatorów według wynalazku można przeprowadzać w bardzo prostych urządzeniach, np. rurach lub wieżach, które wypełnia się materiałem katalitycznym. Gazy spręża się do pewnego ciśnienia i podgrzewa do odpowiedniej temperatury przed wprowadzeniem ich do masy katalitycznej albo przestrzeni katalityczną ogrzewa się od zewnątrz. Na podstawie prób można określić najlepsze warunki postępowania. Na przykład, jeżeli użyte temperatury i ciśnienia są takie, iż produkty polimeryzacyjne otrzymuje się w postaci par, to strumień gazów prowadzi się przez katalizator z dołu do góry, natomiast przy otrzymywaniu ciekłych produktów polimeryzacji najlepsze wyniki otrzymuje się, jeżeli stosuje się strumień skierowany z góry na dół, tak iż ciecz nie gromadzi się na powierzchni katalizatora.

Katalizatory według wynalazku wyróżniają się tym, iż polimeryzują olefiny z łatwością wytwarzając stosunkowo nisko wrzące węglowodory łatwiej, aniżeli ciężkie smoły lub żywice, oraz długotrwałością działania, dzięki nieobecności ciężkich produktów reakcji, jak również dzięki brakowi skłonności do utleniania kwasu fosforowego. W przeciwstawieniu do tego należy podkreślić, iż przy użyciu katalizatorów znanych należy zachowywać specjalne ostrożności w celu uniknięcia tworzenia się smoły, utleniania się katalizatorów oraz występowania niepożądanych reakcji ubocznych, np. tworzenia się estrów.

Dalszą korzyścią przy użyciu kataliza-

torów według wynalazku jest to, że katalizatory te nie powodują korozji w porównaniu z wybitnym działaniem korozyjnym ciekłego kwasu fosforowego i wielu innych środków polimeryzacyjnych.

Zamiast stosowania powietrza do wypalania materiałów zwęglonych lub skoksowanych, osadzających się na masie katalitycznej, jest rzeczą korzystną stosowanie, podczas procesu regeneracji, mieszaniny gazowej o małej zawartości tlenu w pierwszym okresie wypalania. W każdym razie wypalanie materiałów węglowych musi być poprzedzone działaniem pary wodnej w celu oddestylowania olejów, dzięki czemu ułatwia się działanie gazów utleniających. Po traktowaniu parą w temperaturze około 300 — 350° masę katalityczną traktuje się mieszaniną gazową zawierającą poniżej 1% tlenu. W przeciwnym razie zdarza się często, iż nie udaje się utrzymać temperatury na poziomie poniżej przepisanego maksimum, lecz często wzrasta ona nadmiernie nawet wtedy, gdy szybkość gazu utleniającego jest bardzo nieznaczna. Stosowanie powietrza powoduje również podnoszenie się temperatury.

Przy wypalaniu należy utrzymywać temperaturę poniżej 500°C, a najlepsze wyniki przy uwadnianiu parą wodną osiąga się w temperaturach między 200 a 250°C.

Poniżej przytacza się kilka przykładów zastosowania katalizatorów według wynalazku do polimeryzacji olefinów gazowych.

Przykład I. Traktowano mieszaninę węglowodorów o następującym składzie:

izobutyleny	16,8%,
<i>n</i> - butylenów	36% i
<i>n</i> - butanu	47,2%.

Ciekłą mieszaninę węglowodorów przeprowadzano przez warstwę katalizatora, zawierającego 72% wagowych kwasu fosforowego, zbliżonego swym składem do kwasu pirofosforowego, oraz 28% ziemi

okrzemkowej. Średnia temperatura w masie katalitycznej wynosiła 38°C. Ciśnienie wynosiło 6.8 atm, a mieszaninę węglowodorów ciekłych prowadzono z szybkością 250 litrów węglowodorów, mierzonych jako gazy w warunkach normalnych, na godzinę na 1 kg katalizatora. Analiza ciekłego produktu spolimeryzowanego wykazała, że po jednorazowym przejściu uległo polimeryzacji 64% izobutyleny, co wskazuje na wyraźną selektywność w tych warunkach. Ciekły polimer odpowiada 0,348 litrów na 1000 litrów mieszaniny gazów, z czego otrzymuje się 0,254 litrów (czyli 73% cieczy) oktanu, który z łatwością ulega uwodornieniu na izooktan.

Przykład II. Przykład ten przedstawia zastosowanie katalizatora według wynalazku do stopniowego wytwarzania polimerów z różnych olefinów, obecnych w mieszaninie rozszczepionych węglowodorów. Gaz zawierał olefiny, zdatne do polimeryzacji, w ilościach następujących:

izobutyleny	5%
<i>n</i> - butylenów	10%
propyleny	25%

Stosowano katalizator, wytworzony przez dodanie około 65% wagowych kwasu pirofosforowego do ziemi okrzemkowej i następnie dokładne wymieszanie w temperaturze 160° oraz ogrzewanie do 320°. Masę katalityczną zmielono i przesiano w celu wytworzenia katalizatora w postaci ziarenek o wielkości odpowiadającej 2,4 — 8 oczek na jeden centymetr. Masą tą w postaci ziarn wypełniono szereg pionowych wież reakcyjnych, z których usuwa się kolejno po spolimeryzowaniu najpierw większe ilości izobutyleny, następnie buteny i wreszcie propyleny.

W celu stopniowej polimeryzacji izobutyleny prowadzono skroplinę ze stabilizatora, znajdującą się zasadniczo w fazie ciekłej, z góry na dół przez pierwszą wieżę w

temperaturze zwykłej (w przybliżeniu 21°C) pod ciśnieniem około 13 atm. Ciecz otrzymaną w tym okresie polimeryzacji utrwalono przez podniesienie temperatury do około 66°C, przy czym ulotniły się zasadniczo wszystkie pozostałe niespolimeryzowane olefiny o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce, a pozostały głównie polimery dwuizobutylenów. Pary prowadzono przez drugą wieżę reakcyjną w temperaturze około 66°C, przy czym uległy polimeryzacji zasadniczo wszystkie pozostałe olefiny, zawierające cztery atomy węgla w cząsteczce, wytwarzając mieszaninę oktenów.

Następnie oddzielono polimery ciekłe, a gazową mieszaninę, która zawierała tylko głównie propylen jako składnik olefinowy, ogrzewano do temperatury 232°C i przepuszczano przez trzecią wieżę reakcyjną w celu spolimeryzowania i otrzymania propylenu w postaci dwumeru i trójmeru.

Przykład III. W celu wykazania korzyści, jakie osiąga się przez dodanie określonych ilości pary wodnej do mieszanin gazowych poddawanych polimeryzacji, włączono równolegle cztery wieże, zawierające ten sam świeżo przyrządzony katalizator, i wprowadzono ze stabilizatora urządzenia krakingowego gaz, który zawierał około 30% objętościowych propylenu i wyższych olefinów. Do wież wprowadzano strumień gazu z góry na dół i pracowano w temperaturze 232°C pod ciśnieniem 6,8 atm i przy jednakowej szybkości przepływu gazu.

Do wieży nr 1 wprowadzano gaz bez dodatku pary. Do wieży nr 2 wprowadzano dodatkowo 1% pary. Do wieży nr 3 dodawano 3% i do wieży nr 4 dodawano 6% pary. Początkowo we wszystkich wieżach ulegało spolimeryzowaniu 80% propylenu i wyżej wrzących olefinów, co zostało stwierdzone na podstawie analiz gazów wejściowych oraz wyjściowych. Po siedmiu dniach nieprzerwanej pracy stwierdzono,

że ilość usuwanych olefinów spadła w pierwszej wieży do 40%, podczas gdy w wieży 2, 3 i 4 nie stwierdzono zmian.

Po dalszych siedmiu dniach ilość usuwanych olefinów w wieży nr 1 spadła do 20%, co stanowi granicę opłacalności przeróbki, w wieży nr 2 spadła do 70%, podczas gdy wieże nr 3 i 4 pracowały z wydajnością początkową. Po dalszym tygodniu ilość usuwanych olefinów w wieży nr 2 spadła do 60%, a w wieży nr 3 stwierdzono pogorszenie, prawdopodobnie wskutek stopniowego nagromadzenia się węglowych osadów na ziarnach katalizatora. Wieża nr 4 pracowała jeszcze dobrze i nie wykazała spadku po dalszych jeszcze 25 dniach pracy.

Z powyższego wynika, że zawartość pary, przy której otrzymano wyniki najlepsze, wynosi od 3 do 6% objętościowych. Odsetek ten może się oczywiście wahać w zależności od zawartości procentowej wyższych olefinów w mieszaninach gazowych i zależy również od temperatury i ciśnienia, które okazały się najodpowiedniejszymi do przeróbki różnych krakowych mieszanin gazowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania katalizatora, służącego do przeprowadzania reakcji chemicznych, zwłaszcza do polimeryzacji węglowodorów nienasyconych, przez odwadnianie mieszaniny, składającej się z kwasu fosforowego i stałego czynnika adsorbującego, znamienny tym, że kwas fosforowy albo mieszaninę kwasów fosforowych miesza się dokładnie z stałym czynnikiem adsorbującym w odpowiedniej temperaturze, najlepiej w temperaturze około 120 — 200°C, prasuje mieszaninę i odwadnia sprasowany materiał przez ogrzanie najlepiej do temperatury nie przekraczającej 400°C.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1,

znamienna tym, że mieszaninę katalizatora odwadnia się najpierw przez ogrzewanie do temperatur powyżej 400°C , mniej więcej około 500°C , i odwodniony materiał uwadnia się następnie przez traktowanie go parą wodną w temperaturze podwyższonej, najlepiej około $240 - 260^{\circ}\text{C}$.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że mieszaninę kwasu fosforowego i stałego czynnika adsorbującego przepuszcza się przez urządzenie do wyciskania pasm o określonym przekroju i dziełi się otrzymane pasma na kawałki.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że mieszaninę katalityczną odwadnia się najpierw w temperaturach powyżej 300°C bez uprzedniego prasowania i następnie po uwodnieniu rozdrabnia i przesiewa albo ziarnuje.

5. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamienny tym, że katalizator uwadnia się tak długo, aż zawartość wody wzrośnie powyżej zawartości wody w kwasie metafosforowym.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że do wyrobu katalizatora stosuje się jako główny składnik kwas orto- lub pirofosforowy i mniejszą ilość dobrze rozdrobnionego materiału krzemionkowego, np. ziemi okrzemkowej.

7. Sposób regeneracji katalizatora otrzymanego według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że odwodniony katalizator traktuje się parą wodną w temperaturze

podwyższonej, najlepiej około $300 - 350^{\circ}\text{C}$, po czym substancje węglowe spala się, najlepiej w temperaturze nie wyższej niż 500°C , za pomocą powietrza lub gazu o mniejszej zawartości tlenu niż powietrze, a najlepiej za pomocą mieszaniny powietrza i pary, po czym katalizator poddaje się uwodnieniu parą w temperaturze $200 - 260^{\circ}\text{C}$.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że katalizator po pierwszym traktowaniu parą, a przed wypalaniem, traktuje się gazami spalinowymi, zawierającymi mniej niż 1% tlenu.

9. Sposób prowadzenia reakcji chemicznych z zastosowaniem katalizatora według zastrz. 1, znamienny tym, że odwodniony katalizator utrzymuje się w stanie aktywnym podczas używania, zwłaszcza podczas polimeryzacji olefinów gazowych na węglowodory ciekłe, przez traktowanie go parą wodną w mieszaninie z gazami reakcyjnymi w ilości dostatecznej do wyrównania straty wody wywoływanej wysoką temperaturą reakcji chemicznej.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że pary wodnej dodaje się w ilości 1 — 6% objętościowych w stosunku do objętości olefinów poddawanych polimeryzacji.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

