

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32043

Kl. 12 o, 1/02

Universal Oil Products Co., Chicago, Illinois

COTc 3/06

Sposób hydropolimeryzowania węglowodorów olefinowych

Zgłoszono 8 kwietnia 1937

Udzielono 20 lipca 1943

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu traktowania węglowodorów olefinowych w celu wytworzenia z nich węglowodorów bardziej nasyconych o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce za pomocą hydropolimeryzacji, to znaczy przez jednoczesne polimeryzowanie i uwodornianie.

Grupa węglowodorów olefinowych jest łatwo reaktywną dzięki obecności podwójnego wiązania między atomami węgla. Dzięki tak zwanemu charakterowi nienasyconemu węglowodory te ulegają mniej lub bardziej łatwo utlenieniu, uwodornieniu i polimeryzacji oraz łączą się one bezpośrednio ze wszystkimi kwasami nieorganicznymi oraz większą ilością kwasów organicznych z wytwarzaniem związków addycyjnych, stanowiących produkty pośrednie, z których

otrzymuje się cenne pochodne. A więc np. niektóre węglowodory olefinowe mogą służyć jako materiał wyjściowy do wyrobu alkoholu o odpowiedniej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Osiąga się to przez wytwarzanie wpraw siarczanu i następnie hydrolizowanie tego związku. Reakcje te stosuje się przy wyrobie alkoholu etylowego z etylenu oraz przy wyrobie alkoholu izopropylowego z propylenem obecnym w mieszaninach gazów, otrzymywanych przy krakowaniu węglowodorów.

Olefiny mają duże znaczenie w przemyśle rafinacyjnym ropy naftowej. Jednoolefiny, które są ciekłe w zwykłej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, nadają gazolinom właściwości przeciwstukowe. Jednakże gazoliny krakowane zawierają

również olefiny o wyższym stopniu nienasyżenia, które dostatecznie łatwo reagują ze śladami tlenu, zwłaszcza w obecności światła, i tworzą związki o charakterze nad-tlenków, z których następnie tworzą się substancje żywicowate, powodujące pociemnienie lub zabarwienie gazoliny przy przechowywaniu oraz wytwarzające osad przy wyparowywaniu w przewodach doprowadzających oraz w gaźnikach silników spalinowych podczas ich normalnej pracy. Głównym celem traktowania destylatów, wrzących w granicach wrzenia gazoliny i otrzymany przy krakowaniu olejów, jest usunięcie łatwo reagujących związków mniej nasyconych, a pozostawienie jednoolefinów trwalszych.

Gazy otrzymywane ubocznie przy krakowaniu ropy naftowej zawierają również stosunkowo dużo olefinów, aczkolwiek ogólne stężenie olefinów i zawartość związków o różnym stopniu nasyżenia waha się znacznie w gazach otrzymywanych przy różnych procesach krakowania. Gazy, otrzymane przy krakowaniu w wysokiej temperaturze w fazie parowej oraz pod dużym

ciśnieniem i zawierające znacznie większe ilości związków o dużej wartości przeciwstukowej, zawierają w gazach stosunkowo więcej etylenu niż jego wyższych homologów, podczas gdy pracując w fazie ciec—para otrzymuje się znacznie większe zawartości propylenu, butylenów i ich homologów o większej cząsteczce. Ta ostatnio przytoczona grupa, którą zwykle określa się jako „olefiny wyższe“ w gazach otrzymywanych w urządzeniach do krakowania jest grupą, która najłatwiej ulega polimeryzacji katalitycznej w umiarkowanych temperaturach i pod umiarkowanym ciśnieniem z wytwarzaniem cieczy wrzących w granicach zbliżonych do granic wrzenia gazoliny.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się tylko do traktowania takich mieszanin gazowych, lecz stosuje się go również do traktowania olefinów, które w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia są cieczami. W załączonej tabelce podane są nazwy, wzory i temperatury wrzenia niektórych jednoolefinów o małej cząsteczce, zawierającej od 2 do 6 atomów węgla.

Węglowodory olefinowe.

związek	wzór	temp. wrzenia
etylen	$CH_2=CH_2$	—105°
propylen	$CH_3 \cdot CH=CH_2$	—48° gazowy
etyloetylen	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$	—5°
przestrzennie symetr. osiowo	{ dwumetyloetylen (buteny)	{ +1° +2,5°
nieśymetryczny dwumetyloetylen (izobutylen)		
n -propyloetylen (α-amylen)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$	+39°
izopropyloetylen (α-izoamylen)	$(CH_3)_2 CH \cdot CH=CH_2$	+21°
symetryczny metyloetyloetylen (β-amylen)	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_3$	+36°
nieśymetryczny metyloetylo-etylen (γ-amylen)	$ \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} $	+31°

związek
trójmetyloetylen
(izoamylen)
czterometyloetylen

wzór	temp. wrzenia
$(CH_3)_2 \cdot C=CH \cdot CH_3$	+36°
$(CH_3)_2 \cdot C=C(CH_3)_2$	+73°

Zwykle uwodornianie olefinów jest stosunkowo prostym procesem wymagającym stosowania katalizatorów względnie mało aktywnych, temperatur od 150 do 260°C oraz ciśnienia atmosferycznego albo nieco wyższego od atmosferycznego. A więc np. propylen łatwo uwodornia się przez przeprowadzanie go w mieszaninie z umiarkowanym nadmiarem wodoru albo nawet z gazem zawierającym wodór, jak gazem wodnym, ponad zredukowanym żelazem lub niklem. Pracując z olefinami ciekłymi, np. heksylenem, który znajduje się w znacznych ilościach w gazolinach krakowskich, uwodornianie przeprowadza się z łatwością przez ogrzewanie cieczy pod ciśnieniem w obecności małych ilości zredukowanego niklu lub tlenku niklu, przy czym podczas tego procesu wprowadza się wodór.

Na ogół reakcje polimeryzacji i uwodorniania mogą być przeciwstawione sobie pod względem chemicznym i z tego względu nie można było spodziewać się, że można będzie przeprowadzać obie reakcje jednocześnie. Powyższego wyniku nie można było również spodziewać się z uwagi na charakter katalizatorów użytych do polimeryzacji względnie do uwodorniania. Wiele znanych katalizatorów polimeryzujących nawet w małych śladach okazało się truciznami katalizatorów uwodorniających przy zwykłych reakcjach uwodorniających.

Według wynalazku niniejszego węglowodory olefinowe przemienia się w węglowodory zawierające większą liczbę atomów węgla w cząsteczce i posiadające charakter bardziej nasycony dzięki tak zwanej hydropolimeryzacji, to znaczy przez poddawanie węglowodorów olefinowych, szczególnie jednoolefinów zawierających 2—6 atomów węgla w cząsteczce, zmieszanych

z wodorem w temperaturach poniżej temperatur rozkładu, jednoczesnemu polimeryzowaniu i uwodornianiu w obecności katalizatora polimeryzującego, utworzonego z chloru metalu o właściwościach polimeryzujących, i katalizatora uwodorniającego, zawierającego tlenek lub siarczek jednego z metali takich, jak chrom, molibden, wolfram i uran, lub ich mieszaniny.

Jako katalizatory polimeryzujące stosować można chlorek glinu, chlorek cynku, chlorek magnezu, kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas nadchlorowy lub fluorek boru.

Proces hydropolimeryzowania przeprowadzać można w wysokich temperaturach, które nie przekraczają zwykle temperatury 300°C, przy czym stosować można ciśnienia 100 atm lub mniejsze. Dokładne warunki temperatury i ciśnienia, szybkość przepływu przy postępowaniu ciągłym i podobne warunki określać można zwykle próbnymi postępowaniami na małą skalę.

Doprowadzając mniejszą lub większą ilość wodoru można otrzymywać węglowodory nasycone, bardziej zbliżone do nasyconych lub zupełnie nasycone węglowodory parafinowe.

Wybór warunków przeróbki i katalizatorów zależy od reaktywności oraz fazy olefinu lub olefinów poddawanych traktowaniu oraz od żądanego stopnia polimeryzacji i uwodorniania. Przy traktowaniu olefinów gazowych oba katalizatory mogą być ciałami stałymi, np. w przypadku przeróbki etylenu można zastosować, jako katalizator polimeryzujący, chlorek glinu, a jako katalizator uwodorniający — siarczek molibdenu. Przy przeróbce sposobem nie ciągłym umieszcza się katalizatory w obrotowym naczyniu wytrzymałym na ciśnienie i wpro-

wadza mieszaninę etylenu i wodoru, aż do osiągnięcia żadanego ciśnienia, po czym naczynie ogrzewa się i obraca, aż reakcja przebiegnie z wytworzeniem związków takich, jak butany, heksany, oksany itd. Wprowadzanie mieszaniny etylenu i wodoru powtarza się bezpośrednio po opadnięciu ciśnienia w danych warunkach temperatury i powtarza tak długo, aż spadnie znacznie aktywność katalizatorów, albo gdy nagromadzi się duża ilość wytworzonych cieczy, co zmusza do usunięcia ich. Reakcje między etylenem i wodorem można przeprowadzać sposobem ciągłym, przeprowadzając mieszaninę gazu pod ciśnieniem w odpowiednio podwyższonej temperaturze ponad stałą masą zawierającą katalizator uwodorniający w stanie doskonale rozdrobnionym i wprowadzając określone ilości katalizatora polimeryzującego, np. chlorek glinu.

Pracując z olefinami ciekłymi w normalnych warunkach, np. z amylenem, wprowadza się go do naczynia reakcyjnego, wytrzymałego na duże ciśnienie, i styka z mieszaniną katalizatora polimeryzującego i katalizatora uwodorniającego. Reakcję wywołuje się przez ogrzewanie i jednocześnie wprowadzanie wodoru pod ciśnieniem, najlepiej przez płyty dziurkowane, które rozprawdają wodór, dzięki czemu katalizator utrzymuje się w zawieszinie i zapewnia się dostateczne zetknięcie potrzebne do przeprowadzenia reakcji z minimalną ilością wodoru. Usuwanie uwodornianych polimerów uskutecznia się tak, jak podano w poprzednim przykładzie.

Sposób według wynalazku niniejszego nada się zwłaszcza do wytwarzania izozwiązków parafinowych, wrzających w granicach wrzenia paliwa do silników, z jednoolefinów, zawierających 2—6 atomów węgla w cząsteczce i zawartych zwykle w mieszaninach, otrzymywanych ubocznie przy krakowaniu ropy naftowej. Izozwiązki parafinowe są bardzo cenne dzięki temu, iż

posiadają znacznie lepsze właściwości przeciwstukowe niż ich homologi o prostym łańcuchu. Na przykład z olefinów uzyskiwanych ze stabilizatora urządzenia do krakowania i zawierających 30—50% propylenu i butylenów otrzymuje się z dużą wydajnością izoheksany, izoheptany oraz izooktany, które są cennymi składnikami mieszanek gazolinowych.

Przykład I. 100 części izobutyleny ogrzewa się w zamkniętym naczyniu, wytrzymałym na ciśnienie, w obecności 2,5 części wagowych tlenku molibdenu i 2,5 części wagowych chlorku cynku w ciągu 12 godzin w temperaturze 275°C pod maksymalnym ciśnieniem wodoru 100 atm. Przez frakcjonowanie produktu reakcji uzyskuje się 36% czystego izooktanu (2,2,4 trójmetylopentanu).

Przykład II. Izobutylen traktuje się w warunkach według przykładu I stosując zamiast chlorku cynku w tej samej ilości wagowej chlorek glinu. W tym przypadku granica wrzenia ciekłych produktów jest nieco wyższa, przy czym 50% produktu stanowią izozwiązki parafinowe, wrzące w temperaturach 130—325°C, a mieszanina katalizatorów wykazała bardzo długotrwałą aktywność.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób hydropolimeryzowania węglowodorów olefinowych, znamienny tym, że węglowodory olefinowe, szczególnie jednoolefiny zawierające 2—6 atomów węgla w cząsteczce, zmieszane z wodorem, poddaje się w temperaturach poniżej temperatur rozkładu jednoczesnemu polimeryzowaniu i uwodornianiu w obecności chlorku metalu, posiadającego właściwości polimeryzujące, i katalizatora uwodorniającego, zawierającego tlenek lub siarczek jednego z metali, jak chromu, molibdenu, wolframu i uranu, lub ich mieszaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny

tym, że jako katalizator polimeryzujący stosuje się chlorek glinu, chlorek cynku, chlorek magnezu, kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas nadchlorowy lub fluorek boru.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że stosuje się temperaturę około 300°C lub niższą oraz ciśnienie około 100 atm lub niższe.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się izo-butylen sam albo w postaci skroplin uzyskanych z urządzeń służących do stabilizowania gazolin krakowanych.

U n i v e r s a l O i l P r o d u c t s C o.

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy