

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

CO 70 3/16

Nr 31081

Kl. 23 b, 4/01

Universal Oil Products Co, Chicago, Illinois

Sposób wytwarzania ciekłego paliwa silnikowego przez katalityczną polimeryzację olefinów gazowych

Zgłoszono 21 października 1936

Udzielono 2 listopada 1942

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznej polimeryzacji olefinowych węglowodorów gazowych, zawierających więcej niż 2 atomy węgla w cząsteczce, w celu wytworzenia z nich cennych ciekłych paliw silnikowych.

Węglowodory olefinowe, które stosuje się do polimeryzacji sposobem według wynalazku niniejszego występują w zwykłych mieszaninach węglowodorów, które otrzymuje się przy przeróbce gazu oraz jako produkty uboczne w przemyśle, a zwłaszcza w gazach otrzymanych przy krakowaniu olejów węglowodorowych.

Ciekłe produkty polimeryzacji zawierają dimery tworzące się przy selektywnej polimeryzacji butylenów oraz dimery i tri-

mery otrzymywane przy polimeryzacji propylenu i stanowią doskonale ciekłe paliwo do silników o wysokiej wartości przeciwstukowej.

Polimery o wyższym ciężarze cząsteczkowym od związków dwu- i trójcząsteczkowych posiadają zwykle zbyt wysoki punkt wrzenia i nie nadają się do użytku jako paliwo silnikowe.

Znany jest sposób wytwarzania węglowodorów ciekłych, wrzących w granicach wrzenia gazoliny, z olefinów gazowych, które zawierają więcej niż dwa atomy węgla w cząsteczce, przez polimeryzację w temperaturach 50—200°C w obecności środka polimeryzacyjnego, zawierającego kwas fosforowy, a zwłaszcza w obecności stałe-

go katalizatora otrzymanego przez ogrzewanie mieszaniny kwasu fosforowego, najlepiej ortofosforowego, oraz stałego czynnika adsorbującego, jak ziemi okrzemkowej, w temperaturach od 180—300°C.

Obecnie stwierdzono, iż polimeryzacja węglowodorów monoolefinów zawierających trzy i cztery atomy węgla w cząsteczce mianowicie propylenu i butylenów, może być przeprowadzana tak, iż otrzymuje się ciekłe produkty polimeryzacji o mniej więcej jednolitym składzie, o ile polimeryzację przeprowadza się selektywnie w regulowanej temperaturze w celu usuwania poszczególnych olefinów w różnych warunkach i wytwarzania wpraw dimerów z większych cząsteczek olefinowych, jak butylenów, i dimerów oraz trimerów z mniejszych cząsteczek, zwłaszcza z propylenu.

Przy polimeryzacji mieszaniny olefinów gazowych następuje polimeryzacja nie tylko prosta, ale i mieszana, przy czym przy polimeryzacji mieszanej następuje łączenie się niejednakowych cząsteczek olefinów. Na przykład etylen przy mieszanej polimeryzacji z propylenem i butylenem tworzy amyleny, heksyleny i wyżej wrzące monoolefiny. Podobnie propylen ulega w pewnym stopniu mieszanej polimeryzacji z butylenami, a różne butyleny ulegają mieszanej polimeryzacji między sobą. Przedmiotem wynalazku niniejszego jest selektywna polimeryzacja olefinów zawierających cztery atomy węgla w cząsteczce w taki sposób, iż tworzą się monoolefiny o ośmiu atomach węgla w cząsteczce, tj. izookteny, które nadają się do uwodorniania ich na izooktany łatwiej aniżeli normalne okteny, przy czym ciekłe węglowodory, otrzymywane przy polimeryzacji, są produktem o dużej wartości handlowej; otrzymuje się je w znacznie większych ilościach aniżeli przy polimeryzacji nie selektywnej mieszanin węglowodorowych zawierających olefiny o więcej niż dwóch ato-

mach węgla w cząsteczce.

Produkty selektywnej polimeryzacji, otrzymane sposobem według wynalazku niniejszego, wyróżniają się dużą wartością przeciwstukową, dzięki czemu nadają się nie tylko jako paliwo do silników, lecz również jako dodatki do podwyższenia wartości przeciwstukowej innych paliw do silników.

Powyższą polimeryzację selektywną skutecznia się za pomocą stałych katalizatorów wytworzonych z kwasu orto- lub pirofosforowego oraz stałego czynnika adsorbującego, zwłaszcza odwodnionego katalizatora zawierającego głównie kwas fosforowy, zbliżony składem do kwasu pirofosforowego, oraz mniejszą ilość ziemi okrzemkowej. Sposób otrzymywania tych katalizatorów jest opisany w patencie nr 26449.

Polimeryzację można przeprowadzić również pod ciśnieniem zwiększonym, wystarczającym do utrzymania wspomnianej mieszaniny węglowodorów w fazie ciekłej.

Ciekłe węglowodory według wynalazku niniejszego otrzymuje się przez poddanie mieszaniny węglowodorów, zawierającej jako składniki olefinowe jedynie izobutyleny i normalne butyleny, zetknięciu z katalizatorem z kwasu fosforowego w temperaturze powyżej 20°C i pod ciśnieniem wystarczającym do utrzymania tej mieszaniny węglowodorów zasadniczo w fazie ciekłej. Polimeryzacja może się odbywać w temperaturach od 20°—121°C, najlepiej w temperaturach od 20°—100°C.

W takich warunkach przeprowadzać można selektywną polimeryzację w taki sposób, że jedna część izobutyleny polimeryzuje w jego dimery, a druga część łączy się z normalnymi butylenami i tworzy dimery mieszane. Produkt tej selektywnej polimeryzacji składa się zasadniczo z wę-

glowodorów monoolefinowych o ośmiu atomach węgla w cząsteczce, mianowicie z izooktenów oraz oktenów o podobnym charakterze, które można uwodorniać w celu wytwarzania izooktanów jak trójmetylopentanów, szczególnie, 2, 2, 4 - trójmetylopentanu i 2, 2, 3 - trójmetylopentanu.

Wytwarzanie „uwodornionych” produktów z wyjściowej mieszaniny gazowej uskutecznia się przez uwodornianie spolimeryzowanych i ustabilizowanych ciekłych produktów polimeryzacji.

Według jednej z odmian wykonania sposobu według wynalazku przeprowadza się selektywną polimeryzację butylenów w dwóch okresach poddając i polimeryzując wpierw mieszaninę węglowodorów, zawierającą normalne butyleny oraz izobutylen, w obecności katalizatora pod ciśnieniem większym niż atmosferyczne w fazie ciekłej w warunkach stosunkowo łagodnych w temperaturach około 20—66°C, np. w temperaturze około 38°, wskutek czego większa część izobutyleny ulega selektywnej polimeryzacji i oddzielając nieprzereagowane olefiny o czterech atomach węgla w cząsteczce przez odparowanie z ciekłego dwuizobutyleny względnie izomerycznych izooktenów, a następnie poddając pod ciśnieniem wyparowane składniki w fazie parowej dalszej polimeryzacji w obecności katalizatorów w temperaturze odpowiedniej do polimeryzacji zasadniczo całej ilości pozostałych olefinów o czterech atomach węgla w cząsteczce, np. w temperaturze, przy której uskuteczniło się odparowanie, a najlepiej w temperaturze od około 66—121°C, dzięki czemu otrzymuje się mieszaninę oktenów.

W celu wytwarzania dimerów monoolefinowych o ośmiu atomach węgla w cząsteczce i wysokiej wartości przeciwstłukowej korzystnie jest poddawać selektywnej polimeryzacji mieszaninę węglowodorów

zawierającą jako składniki olefinowe zasadniczo tylko izobutylen i normalne butyleny.

Stwierdzono jednakże, że selektywna polimeryzacja może być z powodzeniem stosowana do mieszanin węglowodorów zawierających węglowodory jednoolefinowe zarówno o trzech, jak i czterech atomach węgla w cząsteczce; w tym przypadku butyleny oddziela się wpierw od propylenu przez selektywną polimeryzację w sposób wyżej opisany, przy czym pozostałe nieprzereagowane węglowodory zawierają zasadniczo całą ilość propylenu poprzednio obecną w mieszaninie węglowodorów.

O ile pożądane jest również spolimeryzowanie propylenu, to selektywną polimeryzację przeprowadzać można korzystnie w trzech okresach, przeprowadzając w stanie ciekłym mieszaninę węglowodorową, służącą jako materiał wyjściowy i zawierającą węglowodory olefinowe zarówno o trzech, jak i czterech atomach węgla w cząsteczce w temperaturze zasadniczo poniżej 66°C, lepiej w temperaturze około 20°C—38°C, poprzez warstwę stałego wyprążonego katalizatora z kwasu fosforowego i stabilizując otrzymaną ciecz przez ogrzewanie do temperatur wystarczających do odparowania zasadniczo całej ilości pozostałych niespolimeryzowanych olefinów zawierających trzy i cztery atomy węgla w cząsteczce, przeprowadzając następnie otrzymane pary przez drugą warstwę katalizatora w temperaturze 66°C, a najlepiej poniżej 100°C, i wreszcie — po oddzieleniu ciekłych polimerów — przepuszczając nieprzereagowany gaz zawierający zasadniczo jedynie propylen jako jego składnik olefinowy w temperaturze 200—260°C przez trzecią warstwę katalizatora.

Środkami polimeryzującymi, stosowanymi z korzyścią w sposobie według wynalazku, są katalizatory stałe, które odwodnią przed ich użyciem ogrzewając mieszaninę kwasu fosforowego ze stałym adsorben-

tem w określonych temperaturach. Mieszanina ta zawiera 80% lub więcej kwasu fosforowego. Aktywnym składnikiem katalizatora jest zasadniczo kwas zbliżony składem do kwasu pirofosforowego, aczkolwiek wytwarza się pewne mieszaniny zawierające kwas ortofosforowy jako składnik zasadniczy.

Stosując ten katalizator polimeryzację przeprowadzać można w tak wysokich temperaturach, jak np. 250°C, i pod ciśnieniem podwyższonym, jak np. 5—20 atm lub większym, przy czym nie następuje zbyt daleko posunięta polimeryzacja, której wynikiem jest tworzenie się ciężkich, podobnych do smoły polimerów zamiast cieczy wrzących w granicach wrzenia gazoliny.

Zanik aktywności tych katalizatorów podczas używania ich do polimeryzacji olefinów gazowych przypisać należy stopniowemu odwadnianiu się kwasu fosforowego, co następuje w razie przepuszczania przez katalizator suchej mieszaniny gazów. W celu uniknięcia tego dodaje się określonych ilości pary lub wody do mieszanin olefinowych poddawanych polimeryzacji, aby utrzymać skład tego kwasu w stanie niezmienionym. Polimeryzując olefiny gazowe stosuje się parę wodną w zależności od warunków od 1 do 6% objętościowych w stosunku do mieszaniny gazów.

Do wykonywania sposobu według wynalazku stosuje się proste urządzenie, np. rury albo wieże, w których umieszcza się katalizator jako środek wypełniający. Gazy tłoczy się pod małym ciśnieniem i ogrzewa do żądanej temperatury, zanim wejdą do urządzenia katalitycznego, albo wprowadza się gazy nieogrzone i urządzenie do katalizy ogrzewa się od zewnątrz. Wstępne próby określają najlepsze warunki pracy w odniesieniu do każdego okresu selektywnej polimeryzacji, np. jeżeli temperatury i ciśnienia są użyte takie, iż produkty polimeryzacji znajdują się w stanie par, to

strumień gazów prowadzi się przez urządzenie katalityczne z dołu do góry, natomiast przy zastosowaniu wyższego ciśnienia, które powoduje skraplanie się gazów, najlepsze wyniki otrzymuje się, jeżeli ciecz prowadzi się z góry na dół, tak iż ciecz ta nie gromadzi się na powierzchniach katalizatorów.

W praktyce stosuje się do polimeryzacji szereg wież reakcyjnych, które włącza się szeregowo i równolegle w celu osiągnięcia maksymalnej wydajności. Korzyść stosowania wież połączonych równolegle polega na tym, iż można pracować w sposób ciągły, ponieważ strumień gazów można odprowadzać z wieży zawierającej katalizator świeży lub regenerowany, podczas gdy w pierwszej wieży przeprowadza się regenerację. Stosowanie wież połączonych szeregowo umożliwia stosowanie temperatur stopniowo coraz wyższych, potrzebnych do polimeryzacji selektywnej, oraz ewentualnie chłodzenie i frakcjonowanie produktów polimeryzacji między wieżami w różnych okresach przeróbki. Selektywną polimeryzację poszczególnych olefinów można skutecznie stosować stosując masy katalityczne o coraz wzrastającej aktywności katalitycznej. W pierwszej wieży stosuje się katalizator mało aktywny albo częściowo zużyty, podczas gdy w następnych wieżach katalitycznych stosuje się katalizator o większej zawartości kwasu fosforowego. Przy chłodzeniu i oddzielaniu produktów polimeryzacji między wieżami złączonymi szeregowo należy zwrócić uwagę na to, że 1) reakcje polimeryzacji są egzotermiczne, tak iż przy przejściu przez masę katalityczną wzrasta temperatura, czemu należy zapobiegać przez pośrednie chłodzenie mas reagujących, 2) pośrednie oddzielanie stosunkowo wysokowrzących polimerów zapobiega zbyt daleko posuniętej polimeryzacji lub alkylowaniu takich polimerów i równocześnie zapobiega zanieczyszczeniu powierzch-

ni dalszych cząstek katalizatora przez skraplanie się na niej w fazie ciekłej wysokowrzących polimerów i tworzenia się powłok węglowych.

Stałe katalizatory zawierające kwas fosforowy odznaczają się tym, że tworzą łatwiej polimery olefinów wrzających w stosunkowo niskich wąskich granicach, aniżeli ciężkie smoły lub osady, oraz tym, że działają długo dzięki nieobecności takich wyżej wrzających materiałów oraz dzięki brakowi skłonności do utleniania kwasu fosforowego, który stanowi znaczną część zawartości tych katalizatorów.

Katalizatory te dają się łatwo regenerować po zanieczyszczeniu ich powierzchni osadami węglowymi po dłuższej pracy przez wypalanie tych osadów za pomocą powietrza lub innych gazów utleniających w podwyższonych temperaturach i następne uwadnianie w przypadkach, gdy kwas ogrzano do zbyt wysokich temperatur podczas wypalania.

Inna korzyść, jaką daje stosowanie katalizatorów zawierających stały kwas fosforowy, polega na tym, iż nie działają one nadżerająco w porównaniu do działającego wybitnie nadżerająco ciekłego kwasu fosforowego oraz wielu innych środków polimeryzacyjnych.

Produkty polimeryzacji otrzymane sposobem według wynalazku i składające się przeważnie z monocolefinów są wobec tego produktem trwałym.

Przykład I. Do polimeryzacji użyto mieszaniny węglowodorów o następującym składzie w procentach wagowych:

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

Ciekłą mieszaninę prowadzono przez warstwę stałego materiału katalitycznego, zawierającego 72% kwasu fosforowego, zbliżonego składem do kwasu pirofosforowego, oraz 28% ziemi okrzemkowej. Śred-

nia temperatura w masie katalitycznej wynosiła 38°C, ciśnienie — 6,8 atm, a mieszaninę węglowodorów prowadzono przez katalizator z szybkością 250 l na godzinę na 1 kg katalizatora (węglowodory liczono w odniesieniu do mieszaniny gazowej w warunkach normalnych pod względem temperatury i ciśnienia, czyli przy ciśnieniu 760 mm i w temperaturze 15,6°C). Badanie produktu ciekłego wskazuje, że przy tym jednym przejściu uległo polimeryzacji 64% izobutyleny oraz 10% n-butylenów, co wskazuje na wyraźny stopień selektywności w tych warunkach. Ciekłe polimery tworzą 0,348 litrów cieczy na 1000 litrów gazu zmierzonego przy ciśnieniu 760 mm i w temperaturze 15,6°C, przy czym stwierdzono, że 0,254 litrów albo 73% stabilizowanego polimeru ciekłego stanowi okten, który z łatwością można uwodornić na izo-oktan.

Przykład II. Przykład ten przedstawia zastosowanie sposobu selektywnego odzyskiwania polimerów z różnych olefinów obecnych w mieszaninie węglowodorów, otrzymanej jako skropliny w stabilizatorze zastosowanym w urządzeniu do krakowania. Skład gazu w odniesieniu do olefinów nadających się do polimeryzacji był następujący (w procentach wagowych):

izobutyleny	5%,
n-butylenów	10% i
propyleny	25%.

Zastosowano katalizator, który otrzymano przez dodanie około 65% wagowych kwasu pirofosforowego do ziemi okrzemkowej, dokładne wymieszanie w temperaturze 160°C i następne ogrzewanie do 320°C w celu wytworzenia placka; po zmieleniu i przesianiu otrzymano ziarna przechodzące przez sito o wielkości 2,4 do 8 oczek na 1 cm². Otrzymany produkt użyto jako środek do wypełnienia pionowych wież, które zastosowano szeregowo w celu spolimeryzowania wprawdzie większej części izobutyle-

nu, następnie butenów i wreszcie propylenu.

Do selektywnej polimeryzacji izobutylenu prowadzono mieszaninę węglowodorów w fazie ciekłej z góry na dół przez pierwszą wieżę reakcyjną w normalnej temperaturze wynoszącej około 21°C oraz pod ciśnieniem 13 atm. Ciecz, otrzymana w tym okresie polimeryzacji, poddano stabilizacji przez ogrzewanie do temperatury 66°C, przy czym ulotniły się zasadniczo olefiny, które nie uległy polimeryzacji, zawierające trzy i cztery atomy węgla w cząsteczce. Pary prowadzono przez drugą wieżę reakcyjną w temperaturze około 66°C, przy czym w drugim okresie spolimeryzowały się zasadniczo wszystkie pozostałe olefiny o czterech atomach węgla w cząsteczce z wytworzeniem mieszaniny oktenów. Następnie polimery ciekłe oddzielono, a pozostałą mieszaninę gazową, zawierającą jako składnik olefinowy głównie propylen, ogrzano do temperatury 232°C i przepuszczono przez trzecią warstwę katalizatora w celu polimeryzacji propylenu na dimery i trimery.

Ciekłe polimery, otrzymane w poszczególnych okresach, można stosować do silników jako takie lub zmieszane ze sobą względnie z innym paliwem silnikowym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ciekłego paliwa silnikowego przez katalityczną polimeryzację olefinów gazowych w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem większym od atmosferycznego, znamieny tym, że mieszaninę węglowodorów zawierającą znaczne ilości izobutyleny i normalnych butylenów, lecz praktycznie wolną od olefinów zawierających więcej aniżeli 4 atomy

węgla w cząsteczce, poddaje się działaniu katalizatora polimeryzującego, zawierającego kwas fosforowy, zwłaszcza katalizatora stałego, zawierającego kwas orto- i pirofosforowy i stały materiał adsorbujący, najlepiej katalizatora odwodnionego w temperaturach powyżej 180°C, składającego się z większej ilości kwasu zbliżonego swym składem do kwasu pirofosforowego i z mniejszej ilości krzemowego materiału adsorbującego, np. ziemi okrzemkowej, wpraw pod ciśnieniem utrzymującym wymienioną mieszaninę węglowodorową w fazie ciekłej w temperaturach 20°—60°C, po czym niespolimeryzowane olefiny oddziela się odparowując je z ciekłych izooktenów, a produkty oddzielone poddaje się ponownie działaniu takiegoż katalizatora w temperaturze 66°—121°C, najlepiej poniżej 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzacji poddaje się mieszaninę węglowodorową zawierającą jako składniki olefinowe jedynie izobutylen i normalne butyleny.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że propylen, zawarty w wyjściowej mieszaninie węglowodorów po polimeryzacji butylenów, polimeryzuje się w trzecim okresie polimeryzacji za pomocą katalizatora z kwasu fosforowego w temperaturach 200°—260°C.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ciekłe w normalnych warunkach monoolefiny, utworzone przez selektywną polimeryzację i będące zasadniczo w większej części izooktenami, poddaje się uwodornieniu w celu wytworzenia izooktanów.

Universal Oil Products Co.
Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy