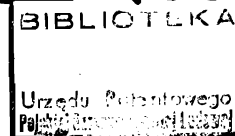


Warszawa, 31 stycznia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27651.

Kl. 12 o, 19/01.

Les Usines de Melle, Société Anonyme
(Melle, Francja).

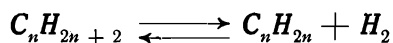
Sposób odwodorniania węglowodorów nasyconych.

Zgłoszono 19 grudnia 1935 r.

Udzielono 30 listopada 1938 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1934 r. (Francja).

Wiadomo już, że ogrzewając do wysokiej temperatury węglowodory parafinowe, ewentualnie w obecności katalizatorów, można je przetwarzać w odpowiednie węglowodory etylenowe z jednoczesnym wytwarzaniem wodoru według reakcji przebiegającej następująco:



Odpowiednio do każdej temperatury reakcji istnieje stan równowagi; ilość %-owa wytworzonego węglowodoru etylenowego wzrasta wraz z temperaturą, co najmniej w pewnych granicach, np. w temperaturach 350° — 500°C. Lecz wiadomo również, że obok tej reakcji właściwego

odwodorniania mogą zachodzić inne reakcje wtórne, powodowane rozpadem wiązań atomów węgla w samej cząsteczce węglowodoru.

Te reakcje wtórne są wywoływane stosowaniem najrozmaitszych katalizatorów, np. metali, z których wytwarzane są ścianki pieców, i trudno jest znaleźć katalizatory, które by mogły skierować reakcję na drogę wyłącznego wytwarzania węglowodorów etylenowych o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co obrabiany węglowódór nasycony. Tak więc w przypadku pirogenacji butanu opróczżądanego butylenu otrzymuje się metan, etan, etylen, propan, propylen, a nawet węgiel.

Jako katalizatory do reakcji odwodorniania węglowodorów parafinowych proponowano już takie produkty, jak wysuszony w powietrzu żel kwasu chromowego. Niestety jego aktywność jest krótkotrwała już nawet przy pracy w temperaturach wynoszących 450 — 500°C, tj. w jedynych temperaturach, pozwalających na osiągnięcie znacznego współczynnika przemiany; aktywność ta trwa mianowicie niecałe 4 godziny (Ind. Eng. Chem. 1933, str. 54).

Proponowano już — w celu przetwarzania węglowodorów nasyconych w węglowodory nienasycone na drodze odciągania wodoru — stosowanie katalizatorów zawierających tlenki metali, między innymi i chromu. Katalizatory te jednak były katalizatorami złożonymi, zawierającymi ponadto inne metale lub związki metali, i przygotowywanie ich było bardzo skomplikowane. Na zasadzie powyższego nie można było wywnioskować, aby tak proste katalizatory, nie wymagające specjalnego traktowania uprzedniego, jakimi są katalizatory stosowane według wynalazku niniejszego, mogły wykazywać tak dużą aktywność. Stwierdzenie więc tego faktu było rzeczą nadspodziewaną, zwłaszcza że proponowano stosowanie jako katalizatorów kobaltu lub żelaza albo metali należących do 5 — 7 grup układu okresowego lub związków tych metali, szczególnie tlenków, zmieszanych ze sobą lub z innymi materiałami, jak ołowiem, cyną, cynkiem, kadmem lub związkami tych metali, albo tlenków metaloidów należących do 5 grupy układu okresowego względnie odpowiadających im kwasów, po uprzednim traktowaniu tych katalizatorów w temperaturze powyżej 200°C w fazie gazowej lub parowej związkami metaloidów należących do 5 — 7 grup układu okresowego lub zawierającymi je mieszaninami.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób nie wykazujący wad dawniejszych procesów, za pomocą którego prze-

prowadza się odwodornianie węglowodorów nasyconych z wydajnością, praktycznie biorąc, ilościową — otrzymując odpowiednie olefiny albo ich pochodne — i który polega na właściwym doborze katalizatorów. Stwierdzono, że tlenki chromu dwuwartościowego i trójwartościowego, użyte każdy oddzielnie albo w mieszaninie z sobą oraz na podłożu lub bez niego, stanowią katalizatory nadzwyczaj czynne i trwałe.

Zwłaszcza katalizatory, których podstawą jest tlenek chromu dwuwartościowego, można stosować aż do temperatury 500 — 525°C. Kierują one reakcję jedynie ku wytwarzaniu węglowodorów etylenowych, odpowiadających obrabianemu węglowodorowi nasyconemu. Ich aktywność pozostaje bez zmiany w ciągu przeszło setki godzin, a następnie maleje bardzo powoli, lecz można jej przywrócić wartość początkową poddając katalizator kilkogodzinnemu ogrzewaniu w temperaturze 550°C w obecności wodoru.

Katalizatory, otrzymywane przy użyciu chromu trójwartościowego, jako materiału wyjściowego, wykazują właściwości podobne. Jednakże ich aktywność trwa krócej i regeneruje się nieco gorzej przez ogrzewanie w obecności wodoru.

Poza tym sposób według wynalazku niniejszego polega na całkowitym odzyskaniu nie zmienionego węglowodoru nasyconego i na nieprzerwanym skierowywaniu go do obiegu po częściowym lub całkowitym oddzieleniu wodoru, z którym jest on zmieszany.

Oba te sposoby można stosować osobno lub w skojarzeniu ze sobą. Kojarzenie ich ze sobą jest szczególnie korzystne, gdyż pozwala na osiągnięcie, praktycznie biorąc, całkowitej przemiany danego węglowodoru nasyconego na węglowodór olefinowy o takiej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce albo na pochodne tych olefinów.

Następujące przykłady wyjaśniają sposób wykonywania wynalazku.

Przykład I. W piecu ze stopionej krzemionki *A* (fig. 1) o pojemności 10 l umieszcza się pastylki katalizatora, złożonego z 50% tlenku chromu dwuwartościowego i 50% ziemi okrzemkowej. Utrzymując w piecu temperaturę 500°C wprowadza się propan z szybkością 100 l/godz przewodem *G*. Gazy, uchodzące z pieca przewodem *M*, zawierają 11% propylenu. Kieruje się je przewodem *M* do aparatu absorpcyjnego *B* o postaci np. kolumny, zaopatrzonej we wlew, lub kadzi, zaopatrzonej w mieszadło, i traktuje roztworem kwasu propylenowego.

Pozostały gaz składa się z mieszaniny nie zmienionego propanu oraz wodoru, której bezpośrednio wprowadzanie w całości do pieca odwodorniającego jest niewskazane z tego powodu, że chodzi tu o reakcję równowagi, oraz z tego powodu, że obecność znacznej ilości wodoru jest niepożądana.

Należy więc najpierw oddzielić propan od wodoru. Osiąga się to przez rozpuszczanie propanu w rozpuszczalniku o średnim punkcie wrzenia, który można wprowadzać, np. przewodem *O*, u wierzchołka wieży płucznej *C* doprowadzając u podstawy tej wieży przewodem *N* mieszaninę propanu i wodoru. Wodór, nie rozpuszczający się w rozpuszczalniku, usuwa się przewodem *D*, a rozpuszczalnik, obciążony propanem, kieruje się przewodem *P* do przyrządu *Q*, w którym propan odpędza się z rozpuszczalnika przez słabe ogrzewanie w miejscu *E* i odprowadza do pieca odwodorniającego przez przewód *F*. Odzyskany rozpuszczalnik odprowadza się przewodem *R* przy użyciu pompy *S*, do której można od czasu do czasu wprowadzać świeży rozpuszczalnik w celu wyrównania strat, oraz przewodem *O* do wieży *C*.

Przykład II. W piecu katalitycznym *A* (fig. 1) o pojemności 10 l umieszcza się

pastylki katalizatora, zawierające tę samą mieszaninę, co w przykładzie I. Po ogrzaniu pieca do temperatury 475°C wprowadza się butan z szybkością 800 l/godz. Gazy, uchodzące z pieca, zawierają 16% butylenu; nie powstaje ani propan, ani propylen, ilość zaś etylenu, znaleziona w gazie, nie osiąga 0,18%.

Należy zaznaczyć, że tak znaleziona ilość butylenu odpowiada prawie ilości odpowiadającej teoretycznie stanowi równowagi w tej temperaturze.

Gazy, uchodzące z pieca, przeprowadza się do aparatu *B*, w którym pochłania się butylen za pomocą jakiegokolwiek odczynnika, mającego za zadanie uwodornienie związku o podwójnym wiązaniu i wytworzenie odpowiedniego butanolu drugorzędowego. Tym odczynnikiem może być np. rozcieńczony kwas siarkowy.

Zamiast poddawać obróbce całą ilość gazów, uchodzących z zbiornika *B*, jak w przykładzie I, można poddawać obróbce jedynie ich część i w rzeczy samej, pod warunkiem, że ilość wodoru nie jest zbyt duża w mieszaninie doprowadzanej, węglowodór nasycony może być jeszcze odwodorniony z dostatecznym współczynnikiem przemiany przy każdym przejściu przez piec *A*. Tak więc w razie stosowania butanu, podanego w niniejszym przykładzie, otrzymuje się przy stosowaniu czystego węglowodoru nasyconego 16% przemiany na butylen w temperaturze 475°C, podczas gdy z gazu doprowadzanego, zawierającego 17,6% węglowodoru, otrzymuje się w tej samej temperaturze przemianę 10,5% gazu na butylen, a z gazu doprowadzanego, zawierającego 50% wodoru, przemianę jeszcze 4,5% węglowodoru na butylen przy każdym przejściu.

W tych warunkach aparaturę można uzupełnić, jak wskazano na schemacie według fig. 2. Działanie tego aparatu jest następujące: przy wylocie z aparatu *B* odbie-

ra się jedynie część gazu pozostałego, którą traktuje się odpowiednim rozpuszczalnikiem, np. olejem wazelinowym w kolumnie C, dokąd część tę skierowano przez przewód N. Wodór uchodzi przewodem D, a odzyskany butan — po lekkim ogrzaniu w przyrządzie Q — skierowuje się przewodem F do pieca uwodorniającego; jednocześnie odpowiednią ilość świeżego butanu wprowadza się do obiegu przewodem G.

Drugą część gazu, uchodzącego z aparatu B, wraz z zawartym w niej wodorem odprowadza się bezpośrednio z powrotem do pieca przewodem K. W tej odmianie sposobu gaz, obrabiany w wieży płucznej C, jest bogatszy w wodór, co upraszcza pracę odzyskiwania butanu; natomiast w tym samym piecu katalizacyjnym ilość wytwarzanego butylenu przy każdym przejściu jest mniejsza.

Wskutek takiego odzyskiwania nie zmienionego butanu oraz wskutek tego, że wybrany katalizator nie powoduje rozpadu cząsteczki obrabianego węglowodoru nasyconego, można osiągnąć w ten sposób całkowitą przemianę węglowodoru nasyconego na alkohol o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, czego dotychczas nigdy jeszcze nie osiągnięto.

Przykład III. W piecu podobnym do tych, jakie stosowano w przykładach poprzednich, umieszcza się 10 l katalizatora, złożonego z pastylek, wytworzonych z 50% tlenku chromu dwuwartościowego i 50% tlenku chromu trójwartościowego bez podłoża. Utrzymując w piecu temperaturę 500°C wprowadza się 3 kg na godzinę izoheksanu (dwumetylo-propylo-metanu) o punkcie wrzenia 60°C (pod ciśnieniem zwykłym) oraz o gęstości 0,65. Przy wylocie z pieca zbiera się mieszaninę, zawierającą 30% heksenów. Punkt wrzenia produktu skroplonego wynosi 57 — 61°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Stwierdzono, że węglowodory o czterech i pięciu atomach węgla w cząsteczce nie powstają, a całkowita

ilość wytworzonego etylenu, propylenu i propanu wynosi mniej niż 0,7% wagowych izo-heksanu wyjściowego.

Jeśli się uwzględni, że trwałość węglowodorów maleje wraz z ciężarem cząsteczkowym, to reakcja czystego odwodorniania izo-heksanu, osiągnięta w ten sposób, jest bardzo godna uwagi.

Również i tutaj korzystne jest odzyskiwanie nie zmienionego izo-heksanu w celu wprowadzenia go z powrotem do obiegu. Ponieważ ma się tu do czynienia z węglowodorem ciekłym w temperaturze zwykłej, więc najlepiej jest to uskutecznić przez skraplanie go i oddzielanie od wodoru.

Proces według wynalazku niniejszego można przeprowadzać pod ciśnieniem większym lub mniejszym od atmosferycznego, np. umieszczając przewietrznik V, który służy do wytwarzania niezbyt znacznej próżni w piecu uwodorniającym A, oraz do wytwarzania pewnego nadciśnienia w dalszym ciągu obiegu. To nadciśnienie ułatwia uwodornianie wytworzonego węglowodoru olefinowego oraz późniejsze oddzielanie węglowodoru nasyconego od wodoru.

Rozumie się również, że otrzymywany węglowódor olefinowy można stosować do przeróbki na produkty, różne od alkoholi i chlorohydrin, podanych w powyższych przykładach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odwodorniania węglowodorów nasyconych, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się tylko tlenek chromawy (CrO), ewentualnie w mieszaninie z tlenkiem chromowym (Cr_2O_3).

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że z mieszaniny gazowej, opuszczającej piec kontaktowy, wydziela się węglowodory etylenowe za pomocą odpowiedniego odczynnika.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że nie zmienione węglowodory nasycone oddziela się od wodoru przez skraplanie albo rozpuszczanie w średnio ciężkim albo ciężkim (wysoko wrzącym) rozpuszczalniku obojętnym wobec wodoru.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że tak oddzielone węglowodory odprowadza się z powrotem do pieca odwodorniającego, a wydzielony wodór bez przerwy się usuwa.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że węglowodór nasycony przemienia się w odpowiedni alkohol o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Les Usines de Melle,
Société Anonyme.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

