



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.06.79 (P. 227979)

Pierwszeństwo: 15.12.78 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1985

Int. Cl.³ C07C 2/58

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marco Taramasso, Orfeo Forlani, Giovanni Manara,
Bruno Natari

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób alkilowania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania węglowodorów prowadzony w obecności katalizatorów między nasyconymi węglowodorami izo-C₄ i węglowodorami olefinowymi C₄ dla wytworzenia węglowodorów o wysokiej liczbie oktanowej.

Znanych jest wiele sposobów alkilowania, w których alkilowanie izo-parafin mono-olefinami katalizowane jest kwasami protonowymi, jak kwas siarkowy, fluoro-wodór, katalizatory typu Friedel-Crafts'a, fluorek boru, chlorek cyrkonu i inne. Spośród powyższych katalizatorów za najkorzystniejsze uważano dotychczas kwas siarkowy i fluorowodór ze względu na ich dostępność, łatwość stosowania oraz selektywność i łatwość regulowania katalitycznej aktywności, jak i brak korodującego działania na aparaturę.

Katalizator stosowany w reakcji alkilowania katalizuje również i polimeryzację olefin, co prowadzi do spadku wydajności i powstawaniu produktów o złej jakości. Dlatego też dla ograniczenia reakcji polimeryzacji, należy utrzymywać w strefie reakcji nadmiar izo-parafin. Wszystkie te katalizatory tworzą dalszą warstwę lub szlamowaty osad, składający się ze związku kompleksowego katalizatora z wytworzonymi w ubocznej reakcji węglowodorami o wysokim stopniu nasycenia, utrzymujący się w katalitycznej fazie. Fluorowodór w porównaniu z kwasem siarkowym wykazuje pewne zalety, jak stabilność, umożliwiającą odzyskanie go przez oddestylowanie z warstwy katalizatora, oraz

2

selektywność utrzymującą się w szerokim zakresie temperatur reakcji co umożliwia wyeliminowanie procesu wymrażania, koniecznego w przypadku alkilowania kwasem siarkowym.

Istotną wadą stosowania fluorowodoru jako katalizatora, jest to, że ze względów bezpieczeństwa stosuje się go w postaci pasty, przy czym oddzielanie go wymaga dodatkowego procesu destylacji. Dalszą wadą stosowania fluorowodoru jest stosunkowo niska wydajność procesu alkilowania wynosząca, np. przy alkilowaniu izo-butanu za pomocą izo-butyleny zaledwie 50% zalkilowanego produktu stanowiącego w 78% 2,2,4-trójmetylopentan, 4% 2,3,3- i 9%-trójmetylopentany + 8% 2,4- 2,5 i 2,3-dwumetyloheksan (patrz Advances in Petroleum Chemistry and Refining red. Kenneth i in., 1958 r. tom 1 str. 371, wyd. Interscience Publisher, New York). Dalszą niedogodnością jest konieczność prowadzenia tej reakcji w temperaturze -25°C.

Celem wynalazku było wyeliminowanie powyższych wad, jak i zwiększenie wydajności procesu.

Cel ten osiągnięto przez alkilowanie w obecności nowego katalizatora o stałej postaci, nie zawierającego substancji toksycznych, umożliwiającego łatwe oddzielenie go od produktu alkilowania węglowodorów, otrzymanego tym nowym sposobem w reakcji przebiegającej ze 100% wydajnością.

Sposób alkilowania węglowodorów według wynalazku polega na tym, że jako katalizator stosuje się

modyfikowaną glinem krzemionkę, o porowatej, krystalicznej strukturze i powierzchni właściwej ponad 150 m²/g, o składzie odpowiadającym wzorowi 1 Si·(0,0012—0,0050) Al, Oy, w którym y wynosi od 2,0018 do 2,0075, tzn. o składzie określonym proporcją molową Si do Al do O, jak 1:(0,0012 do 0,0050):(2,0018 do 2,0075). Ilość wody w takiej krzemionce zależy od temperatury prażenia materiału.

W celu wytworzenia krzemionki modyfikowanej glinem można korzystnie postępować jak opisano poniżej.

Pochodną krzemu i pochodną glinu poddaje się reakcji w roztworze alkoholowym lub wodnoalkoholowym, z substancją o działaniu klatratującym lub działaniu typu tworzenia archiwolt, (produktów kontrolujących krystalizację), ewentualnie w obecności co najmniej jednego środka mineralizującego ułatwiającego krystalizację i zasady nieorganicznej, po czym uzyskaną tak mieszaninę krystalizuje się w ciągu od kilku godzin do wielu dni w temperaturze 100—220°C, korzystnie w ciągu tygodnia w temperaturze 150—200°C, pozostawia do ochłodzenia, sączy, suszy i praży osad w temperaturze 300—700°C, korzystnie 550°C, w ciągu 2—24 godzin. Następnie materiał przemywa się w celu usunięcia ewentualnie wymieniających zanieczyszczeń kationowych stosując wrzącą wodę destylowaną zawierającą rozpuszczoną w niej sól amonową, korzystnie azotan amonowy lub octan amonowy i ewentualnie praży się w wyżej podanych warunkach.

Jako pochodną krzemu można stosować żel krzemionkowy, bez względu na sposób jego wytwarzania lub ortokrzemian czteroalkilowy, taki jak ortokrzemian czteroetylowy i ortokrzemian czterometylowy. Jako pochodną glinu korzystnie jest stosować sole glinowe, takie jak azotany i octany.

Do substancji wykazujących działanie klatratujące lub działanie typu tworzenia archiwolt należą aminy trzeciorzędowe, aminoalkohole, aminokwasy, alkohole wielowodorotlenowe i czwartorzędowe zasady amoniowe, takie jak wodorotlenek czteroalkiloamoniowy o wzorze NR₄OH, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—5 atomów węgla lub czteroaryloamoniowy o wzorze NA₄OH, w którym A oznacza rodnik fenyłowy lub alkilofenyłowy.

Substancje wykazujące działanie typu tworzenia archiwolt (wzornika) spełniają funkcję zapoczątkowania budowy struktury krystalicznej z porami o określonych rozmiarach. Mają więc one odpowiednio duże cząsteczki.

Środki mineralizujące można wybrać z wodorotlenków i halogenków metali alkalicznych lub metali, takich jak LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, KBr, NaBr, NaJ, CaJ₂, CaBr₂.

Jako zasadę nieorganiczną można stosować wodorotlenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, korzystnie NaOH, KOH, Ca(OH)₂ i amoniak. Ilość zasady nieorganicznej i/lub środka klatratującego jest na ogół mniejsza, stechiometrycznie, od ilości krzemionki i wynosi, korzystnie, 0,05—0,50 mola na mol krzemionki.

Tak otrzymany produkt wykazuje kwasowość protonową, którą można regulować ilością wprowadzanego kationu zastępującego Si. Dla czystej

krzemionki liczba milirównoważników R⁺ w 1 g próbki wynosi 1·10⁻². Kwasowość tę można zwiększyć aż do 1·10⁻¹ milirównoważników H⁺ na 1 g przez wprowadzenie glinu.

Otrzymane materiały charakteryzują się dobrze zdefiniowaną strukturą krystaliczną, co zilustrowane jest widmami dyfrakcyjnymi promieni rentgenowskich przedstawionymi na fig. 1 i 2, i odznaczają się dużą powierzchnią właściwą ponad 150 m²/g, zazwyczaj 300—500 m²/g.

Obecność glinu, tak silnie modyfikującego kwasowość krzemionki, przyczynia się do utworzenia krystalicznych materiałów, których widma bardzo przypominają widma przedstawione w literaturze dla krystalicznej krzemionki zwanej krzemianem (Nature, 271, 512 (1978)) lub przeciwnie, są zupełnie od nich różne.

Krzemionkę modyfikowaną glinem można zastosować jako katalizator samą lub rozpuszczoną na, w pewnym stopniu obojętnym nośniku o dużej lub małej powierzchni właściwej lub porowatości.

Zadaniem nośnika jest poprawienie fizycznej i mechanicznej stabilności, a być może również własności katalitycznych rozważanego materiału. Można stosować znane sposoby nanoszenia na nośnik. Zawartość nośnika może wynosić 1—90%, korzystnie 5—80%.

Spośród korzystnych nośników można wymienić glinki, krzemionkę, tlenek glinowy, ziemię okrzemkową, glinokrzemiany i wiele innych.

Przykład I. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania porowatej, krystalicznej krzemionki TRS-22, do sieci krystalicznej, której wprowadzono glin jako pierwiastek zastępujący krzem.

W szklanym (Pyrex) naczyniu, w którym stale utrzymuje się atmosferę azotu, umieszcza się 80 g ortokrzemianu czteroetylowego (TEOS) i ogrzewa się, mieszając, do temperatury 80°C. Następnie dodaje się roztwór 20 g wodorotlenków czteropropyloamoniowego (otrzymanego z bromku czteropropyloamoniowego i wilgotnego tlenku srebra, a to w celu uzyskania produktu pozbawionego zasad nieorganicznych) w 80 ml wody destylowanej i dalej miesza utrzymując temperaturę 80°C, aż mieszanina stanie się jednorodna i klarowna, co zabiera około 1 godziny.

Potem dodaje się 80 mg Al(NO₃)₃·9H₂O rozpuszczonego w 50 ml absolutnego etanolu.

Niemal natychmiast tworzy się zbitý żel. Do mieszaniny dodaje się wodę destylowaną do osiągnięcia objętości 200 ml, w razie potrzeby mieszając i doprowadza się ją do wrzenia w celu zakończenia hydrolizy i odpędzenia całego etanolu, uprzednio dodanego i uwolnionego podczas hydrolizy.

Czas trwania tych etapów wynosi 2—3 godziny. Żel ulega powolnej i stopniowej przemianie w biały proszek będący prekursorem modyfikowanej krzemionki krystalicznej.

Mieszaninę uzupełnia się 150 ml wody destylowanej po czym szklane (Pyrex) naczynie umieszcza się w autoklawie i utrzymuje w nim temperaturę 155°C w ciągu 7 dni. Po ochłodzeniu odwirowuje się utworzone ciało stałe przez 15 minut przy 10000 obrotów na minutę, osad miesza się z wodą destylowaną i ponownie wiruje się. Operację prze-

mywania wykonuje się czterokrotnie. Produkt suszy się w piecu w temperaturze 120°C. Badania za pomocą promieni rentgenowskich wskazują na jego krystaliczną strukturę.

Analiza chemiczna próbki wysuszonej w temperaturze 120°C dała następujące wyniki (w % wagowych): SiO_2 — 83,0; Al_2O_3 — 0,2%; Na_2O — 0,18%; K_2O — 0,02%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 16,6%; stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 704$.

Metale alkaliczne znajdujące się w próbce pochodzą z reagentów i szkła, bowiem nie dodawano ich osobno.

W celu zupełnego usunięcia alkalicznych zanieczyszczeń z produktu praży się go w ciągu 16 godzin w temperaturze 550°C w strumieniu powietrza, przemywa wodą destylowaną zawierającą octan amonowy i ponownie praży w ciągu 6 godzin w tej samej temperaturze. Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 444 m²/g.

Kwasowość wyrażona w ilości milirównoważników H^+ na 1 g próbki wynosi $1,5 \cdot 10^{-1}$.

Przykład II. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania porowatej krzemionki krystalicznej zwanej TRS-20, w sieci krystalicznej, której znajdują się atomy glinu jako modyfikującego pierwiastka zastępującego krzem. Produkt ten otrzymuje się bez użycia jakiegokolwiek zasady nieorganicznej. Jedynie kationy metali alkalicznych mogą pochodzić ze śladowych zanieczyszczeń zastosowanych reagentów.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, poddaje się reakcji 40 g ortokrzemianu czteroeowego, roztwór 100 mg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w 50 ml absolutnego etanolu, 50 ml 40% (wag.) wodnego roztworu wodorotlenku czteropropyloamoniowego (otrzymanego z bromku czteropropyloamoniowego i wilgotnego tlenku srebra) i w celu uzyskania produktu wolnego od zasad nieorganicznych mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 155°C w ciągu 10 dni.

Próbka wysuszona w temperaturze 120°C ma budowę krystaliczną, co wykazano za pomocą badań rentgenowskich.

W celu zastosowania produktu jako katalizatora praży się go w temperaturze 550°C w ciągu 16 godzin, po czym przemywa się wodą destylowaną z octanem amonowym i ponownie praży w temperaturze 550°C w ciągu 6 godzin.

Poniżej podano wyniki analizy chemicznej tak otrzymanego produktu (w % wagowych): SiO_2 — 98,1%; Al_2O_3 — 0,3%; Na_2O — 0,01%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,59%; stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 544$. Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 500 m²/g.

Stężenie jonów H^+ w próbce wynosi $4,7 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników/gram.

Przykład III. W reakcji alkilowania izobutanu n-butanami jako katalizator stosuje się porowatą, krystaliczną krzemionkę, otrzymaną sposobem opisanym w przykładzie II w sieci krystalicznej, której znajdują się atomy glinu, zastępujące atomy krzemu, o składzie molowym $1 \text{ Si} \cdot 0,0244 \text{ Al} \cdot (2,00416) \text{ O}$, zawierającą Na w ilości 0,001M pochodzący z zanieczyszczeń.

W elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym o średnicy 8 mm umieszczono 3 ml (1,9 g) katalizatora o uziarnieniu 30—50 mesh (590—297 μm). Warunki doświadczeń i wyniki zestawiono w poniższej tabeli.

Tabela

Ciśnienie: 1,96 MPa

Stosunek molowy izobutanu do n-butenów = 15

Temperatura °C	Szybkość przes- trzen- na LHSV h ⁻¹	Stopień zalkilowa- nia w od- niesieniu do bute- nów %	Skład produktu
250	1,3	100	około 90% izoparafin i około 10% węglowodorów aromatycznych
350	1,3	100	około 50% izoparafin i około 50% węglowodorów aromatycznych
350	5,0	90	około 70% izoparafin i około 30% węglowodorów aromatycznych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania węglowodorów prowadzony w obecności katalizatora między nasyconymi węglowodorami izo- C_4 i węglowodorami olefinowymi C_4 dla wytworzenia węglowodorów o wysokiej liczbie oktanowej, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się krzemionkę modyfikowaną glinem, o porowatej krystalicznej strukturze i powierzchni właściwej ponad 150 m²/g, o składzie odpowiadającym wzorowi $1 \text{ Si} \cdot (0,0012 - 0,0050) \text{ Al} \cdot \text{O}_y$, w którym y wynosi od 2,0018 do 2,0075.

Fig.1

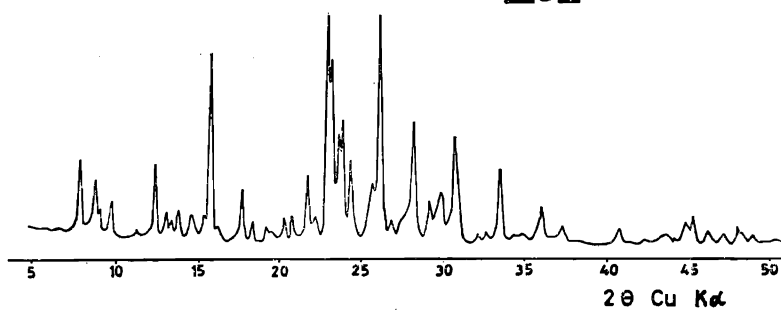


Fig.2

