

Warszawa, 26 września 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 3/06

KA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26973.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób katalitycznego uwodorniania produktów polimeryzacji nienasyconych węglowodorów alifatycznych oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu.

Zgłoszono 10 marca 1937 r.

Udzielono 27 lipca 1938 r.

Pierwszeństwo: 14 marca 1936 r. dla zastrz. 1—11, 13 i 14; 28 lipca 1936 r. dla zastrz. 12
(Stany Zjednoczone Ameryki).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu uwodorniania produktów polimeryzacji, otrzymywanych z węglowodorów nienasyconych, za pomocą którego unika się opóźnienia przebiegu reakcji i strat gospodarczych wskutek zatrucia katalizatorów uwodorniających.

Wynalazek niniejszy nadaje się zwłaszcza do uwodorniania produktów normalnej polimeryzacji nienasyconych węglowodorów alifatycznych oraz do uwodorniania produktów mieszanej polimeryzacji takich węglowodorów, jak również do uwodorniania mieszaniny produktów polimeryzacji normalnej i polimeryzacji mieszanej. Pro-

dukty polimeryzacji normalnej są to takie produkty, które otrzymuje się przez polimeryzację cząsteczek tego samego związku, podczas gdy produkty polimeryzacji mieszanej otrzymuje się przez polimeryzację cząsteczek dwóch lub większej liczby różnych związków.

Etylen oraz olefiny drugorzędowe albo olefiny drugorzędowe, jak propylen, α - i β - butylen, α - i β - amylen, izopropylo - etylen i podobne związki, oraz olefiny trzeciorzędowe albo olefiny trzeciorzędowe, zawierające izobutylen, trójmetylo - etylen, niesymetryczny metylo - etylo - etylen i podobne węglowodory alifatyczne, zawie-

rające trzeciorzędowy i nienasycony atom węgla, stosuje się jako materiał wyjściowy do wytwarzania polimerów, które poddaje się uwodornianiu.

Inne bardziej reaktywne węglowodory nienasycone, jak dwuolefiny, np. butadien, izopren i podobne związki, mogą być obecne w olefinowym materiale wyjściowym i mogą tworzyć część składową polimeru lub mieszaniny polimerów.

Do wytwarzania produktów polimeryzacji, które poddaje się uwodornianiu stosuje się dowolne znane i odpowiednie metody polimeryzacji. Wynalazek jest zwłaszcza korzystny przy zastosowaniu go do uwodorniania polimerów lub mieszanin polimerów wrzających w granicach wrzenia gazoliny, np. normalnych produktów polimeryzacji butylenów, które dają izooktyleny, np. dwuizobutylen, który jest dimerem otrzymywanym przy polimeryzacji izobutyleny, albo takich izooktylenów, które otrzymuje się przy polimeryzacji mieszanej izobutyleny lub butadienu z α - oraz β - butylenem albo tylko β - butylenem, albo izoheptylenów, które otrzymuje się np. przy polimeryzacji mieszanej izobutyleny z propylenem.

Polimery, otrzymywane z węglowodorów pochodzących z nafty, gazu ziemnego, węgla, smoły lub innych źródeł naturalnych, zwykle zawierają różne zanieczyszczenia, zwłaszcza związki zawierające siarkę, które można tylko z trudem usunąć całkowicie. Takie zanieczyszczenia szybko zatrują pewne katalizatory, zwłaszcza nikiel aktywowany, który posiada dostateczną do celów praktycznych aktywność przy uwodornianiu spolimeryzowanych olefin w tych granicach temperatur, do których można takie polimery ogrzewać bez obawy o depolimeryzację lub niepożądany rozkład. Przerwy w ruchu konieczne dla regeneracji lub odnowienia zatrutych katalizatorów znacznie podrażają proces uwodorniania produktów polimeryzacji. Jeśli jednak sto-

suje się katalizatory niewrażliwe na zatrucie siarką, to zanieczyszczenia obecne w polimerach mogą w pewnych warunkach spowodować podczas uwodorniania depolimeryzację, co zmniejsza wydajność procesu wytwarzania uwodornionych polimerów, oraz kondensację z wytworzeniem związków żywcowatych, osłabiających aktywność katalizatorów.

Obecnie stwierdzono, że powyższych wad można uniknąć przeprowadzając uwodornianie katalityczne produktów polimeryzacji nienasyconych węglowodorów alifatycznych co najmniej w dwóch okresach, a mianowicie przeprowadza się w pierwszej częściowo uwodornienie albo rafinację w jednym naczyniu lub najlepiej w kilku naczyniach, połączonych ze sobą i umieszczonych równolegle, a następnie uzupełnia się uwodornianie w drugim naczyniu, połączonym szeregowo z pierwszym naczyniem, albo w szeregu równolegle połączonych naczyń.

Pierwsze częściowo uwodornianie albo oczyszczanie przeprowadza się za pomocą katalizatora, który nie powoduje zasadniczo depolimeryzacji oraz kondensacji na produkty żywcowate, np. metalu grupy 8 układu okresowego, ewentualnie aktywowanego za pomocą środków przyspieszających, jak np. tlenków ulegających trudno redukcji, i który jest w stanie przeprowadzić zanieczyszczenia w postać nieszkodliwą. Uzupełniający proces uwodorniania przeprowadza się następnie za pomocą aktywnego katalizatora, który jest wrażliwy na trujące działanie zanieczyszczeń zawierających organiczne związki siarki, bez obawy o zatrucie katalizatora, zwłaszcza jeśli usunie się te zanieczyszczenia z urządzenia między tymi dwoma okresami uwodorniania.

Zakończenie procesu uwodorniania można jednakże uskutecznić również za pomocą katalizatorów niewrażliwych na działanie siarki, jak siarczku wolframu lub siarczku molibdenu.

Na przykład początkowe niezupełne u-

wodornianie lub oczyszczanie przeprowadza się w ten sposób, iż organiczny związek siarki przemienia się głównie na siarkowodor bez przeprowadzania daleko posuniętego uwodorniania produktów polimeryzacji, przy czym całkowite uwodornianie osiąga się w temperaturach niższych, niż to było by możliwe, gdyby materiał wyjściowy zawierał pierwotną ilość zanieczyszczeń. Wskutek tak przeprowadzanego procesu uwodorniania unika się niepożądanych depolimeryzacji oraz szkodliwych reakcji ubocznych i osiąga się znacznie zwiększoną wydajność procesu otrzymywania pożądanego produktu końcowego.

Stosowanie katalizatora, który ulega zatruciu zanieczyszczeniami, zawierającymi siarkę, w obu okresach uwodorniania jest możliwe, ponieważ pewne katalizatory uwodorniające, jak nikiel, który został tak zatruty, iż nie działa uwodorniająco w pewnych granicach temperatur leżących poniżej temperatur, w których odbywa się proces uwodorniania, są pomimo to jeszcze zdolne do usuwania głównej ilości składników, zatrzymujących katalizator, przez absorpcję dalszych znacznych ilości tych trucizn oraz przez przemianę albo przez samą przemianę tych trucizn na związki, dające się łatwo usunąć przed dalszym uwodornianiem, jak również są zdolne do przemiany tych trucizn na związki słabiej działające na katalizator w następnym okresie uwodorniania. Stosując kilka równolegle połączonych naczyń w pierwszym okresie postępowania, w którym uskutecznia się uwodornienie częściowe, wyłącza się jedno lub większą liczbę naczyń, w których katalizator poddaje się regeneracji lub wymianie, przy czym w razie potrzeby nie przerywa się pracy pozostałych naczyń służących do wstępnego uwodorniania. Ostateczne uwodornienie przeprowadza się w jednym lub kilku naczyniach, które łączy się szeregowo, równolegle lub w sposób kombinowany — równolegle i szeregowo.

Zwłaszcza w przypadku, gdy stosuje się usuwanie zanieczyszczeń pomiędzy wymienionymi dwoma okresami uwodorniania, zapobiega się zatruciu katalizatora w końcowym okresie uwodorniania, nawet przy stosowaniu katalizatorów, ulegających w innych warunkach szybkiemu zatruciu; w tych warunkach można żywotność katalizatora w postępowaniu końcowym przedłużyć bez ograniczeń.

Takie traktowanie, mające na celu usunięcie trucizn działających na katalizator, może polegać np. na przemywaniu traktowanego materiału wodą oraz środkami zasadowymi lub tylko środkami zasadowymi albo na innym traktowaniu zależnie od rodzaju i ilości zanieczyszczeń, które należy usunąć.

Sposób według wynalazku niniejszego można przeprowadzać z produktami polimeryzacji w fazie ciekłej, parowej lub w układzie faz ciec-para.

Stosować można dowolne katalizatory uwodorniające, np. metale 8-mej grupy układu okresowego pierwiastków, jak metale grupy żelaza, np. aktywowany oraz dokładnie rozdrobniony lub tylko dokładnie rozdrobniony nikiel, kobalt, żelazo, rod, pallad, osm, iryd, platynę, następnie metale grupy 6-tej układu okresowego pierwiastków, jak chrom, molibden, wolfram lub uran, poza tym metale 7 grupy układu okresowego, jak wanad. Zamiast stosować powyższe metale jako takie można stosować odpowiednie ich związki, jak tlenki, siarczki lub fosforany, zależnie od przypadku, albo też mieszaniny kilku metali i związków tychże metali lub tylko związków tychże metali. Wspomniane katalizatory stosuje się razem z środkami aktywującymi albo bez nich. Do takich środków należą tlenki metali ziem rzadkich, jak toru, ceru i podobne.

Katalizator taki stosuje się najlepiej na nośniku, jak np. na pumeksie, porcelanie, węglu aktywnym, ziemi bielącej, jak bento-

nicie, żeluz krzemionkowym, tlenku glinu, magnezji i materiałach podobnych.

Katalizatory umieszcza się na stałe w naczyniu reakcyjnym albo zawiesza się je w roztworach obojętnych, jak nasyconych węglowodorach wrzących powyżej temperatury reakcji. Można również zawiesić katalizator w cieczach, posiadających punkt wrzenia poniżej temperatury reakcji, pod warunkiem, że mieszanina reakcyjna albo produkt reakcji stopniowo zajmie miejsce cieczy użytej do wytworzenia zawiesiny katalizatora.

Cisnienie stosuje się atmosferyczne lub wyższe. W przypadku uwodorniania polimerów korzystnie jest stosować ciśnienie wyższe, ponieważ wyższe ciśnienia zmniejszają skłonność do depolimeryzacji, jak np. 10, 50, 100, 200, 300 atm. Zwykle korzystnie jest stosować ciśnienie od 30 — 150 atm. lub wyższe przy uwodornianiu za pomocą takich katalizatorów, jak siarczki lub tlenki molibdenu i wolframu, podczas gdy ciśnienie atmosferyczne albo ciśnienie do 30 atm jest korzystne, jeśli stosuje się metaliczny nikiel lub platynę. W wyjątkowych przypadkach można stosować ciśnienia mniejsze od ciśnienia atmosferycznego.

Warunki pracy zależą od rodzaju danego materiału wyjściowego. W niskich temperaturach i przy dużych przeładunkach lub przy dużych przeładunkach, czyli przy krótkim czasie styku, niebezpieczeństwo rozkładu jest mniejsze w przypadku produktów polimeryzacji, lecz warunki takie wpływają również na słabszą przemianę. Na ogół temperatury korzystne przy przeprowadzaniu procesu uwodorniania produktów polimeryzacji wynoszą 170° — 350°C , można jednakże proces ten przeprowadzać i w niższych temperaturach — aż do temperatury pokojowej — przy stosowaniu bardzo aktywnych katalizatorów.

Poniższe przykłady objaśniają sposób według wynalazku niniejszego.

Przykład I. Na rysunku przedstawiono

schematycznie urządzenie do uwodorniania dwu - izobutylenu w fazie parowej.

Komora do odparowywania 1 posiada odpowiedni narząd grzejny, jak węzownicę 2, przez którą przepływa środek ogrzewający o odpowiedniej temperaturze i z szybkością wystarczającą do odparowywania produktu polimeryzacji, w danym razie dwuizobutylenu, doprowadzanego przewodem 3, a mieszaninę gazów zawierających wodór wprowadza się do przewodu 4, najlepiej w ilości nie wystarczającej do całkowitej reakcji z polimerem, i utrzymuje pary dwuizobutylenu w żądanej temperaturze reakcji, najlepiej około 185°C , pod ciśnieniem około 14 atm. Rozumie się, że odparowywanie produktu polimeryzacji i ogrzewanie do temperatury reakcji, które w celu uproszczenia osiąga się w komorze 1, można przeprowadzać w odpowiednich oddzielnych ogrzewaczach, które korzystnie jest zbudować tak, aby umożliwić wymianę ciepła z pośrednimi lub końcowymi produktami reakcji, które zostaną opisane poniżej. Mieszaninę reakcyjną dwuizobutylenu i wodoru razem z środkiem rozcieńczającym lub bez tego środka, którym może być gaz jak np. azot lub metan lub produkty podobne, albo produkty ciekłe w normalnych warunkach, jak izooktan lub wyższe albo niższe parafiny oraz węglowodory nasycone lub nienasycone, wprowadza się przewodem 5 do przewodu 6, połączonego z przewodami 7 i 8, zaopatrzonymi w zawory 14, 16, a stąd do naczyń 9 i 10, które posiadają dowolną odpowiednią budowę. Jak uwidoczniono na rysunku, każde z tych naczyń posiada rury katalityczne 11, zawierające w danym przykładzie aktywowany nikiel, umieszczony na porcelanie, oraz posiada urządzenie do regulowania temperatury, np. przez krążenie odpowiedniego środka ogrzewającego i chłodzącego lub tylko chłodzącego, który dopływa przez wlot 12 i wypływa przez wylot 13. Za pomocą zaworów 14 i 15 można wyłączyć na-

czynie 9 wraz z katalizatorem zawartym w tym naczyniu (konwertor), regenerowanym, czyli odnowionym za pomocą odpowiednich połączeń, nie przedstawionych na rysunku, bez przerywania pracy w naczyniu 10. Podobnie przez otwarcie zaworów 14 i 15 oraz zamknięcie zaworów 16 i 17 można wyłączyć naczynie 10 nie przeszkadzając działaniu naczynia 9. Częściowo uwodorniony dwuizobutylen prowadzi się osobno z każdego naczynia lub razem z obu naczyń 9 i 10 łącznie z innymi produktami reakcji do chłodnicy 18, zaopatrzonej w przewód wejściowy 19 i wyjściowy 20 do krążenia odpowiedniego środka chłodzącego. Skroploną mieszaninę izooktanu i dwu - izobutylenu wprowadza się przewodem 21 do rozdzielacza 22, w którym nieskroplone gazy odprowadza się przewodem 23, a niecałkowicie uwodornioną ciecz wprowadza się przewodem 24 i miesza ponownie z gazem, zawierającym wodór, w miejscu 25. Gazy, odprowadzone przewodem 23, wyprowadza się z urządzenia albo ponownie wprowadza do obiegu do przewodu 4 albo 25 przewodami nie uwidocznionymi na rysunku. Jeśli gazy te zawierają tyle wodoru, iż nadają się do ponownego wprowadzenia w obieg, traktuje się je w odpowiedni sposób przed ponownym wprowadzeniem do urządzenia w celu usunięcia związków zatruwających katalizatory, ponieważ gazy te zawierają część albo całą ilość przemienionych truczyn katalitycznych, np. siarkowodór, utworzony ze związków zawierających siarkę i obecnych w pierwotnym polimerze olefinowym. Gaz dodany w miejscu 25 powinien zawierać nadmiar wodoru, to znaczy więcej wodoru niż potrzeba do uwodornienia pozostałego dwuizobutylenu do pożądanego stopnia. Nową mieszaninę reakcyjną wprowadza się następnie poprzez przyrząd do wyparowywania 26 z węzownicą ogrzewającą 27, podobny do komory 1 i wprowadza mieszaninę gazową przewodem 28 do na-

czynia 29, w którym uskutecznia się przemianę ostateczną. Naczynie 29 podobne jest do naczyń 9 i 10 i jest zaopatrzone w rury katalizatorowe 30 i przewód wejściowy 31 oraz wylot 32 do krążenia odpowiedniego środka regulującego temperaturę reakcji, która jest mniej więcej taka sama, jak w pierwszym stopniu uwodorniania, jeżeli stosuje się ten sam katalizator w obu stopniach uwodorniania.

Przereagowaną mieszaninę wprowadza się z naczynia 29 przewodem 33 do skraplacza 34, chłodzonego za pomocą wody lub innego odpowiedniego środka, wprowadzanego przewodem 35 i wyprowadzanego przewodem 36. Skroplony izooktan wprowadza się przewodem 37 do rozdzielacza 38, skąd odbiera się go przewodem 39, a pozostałe gazy, zawierające wodór, wprowadza się przewodem 40 do przewodu 4 w celu zastosowania go przy pierwotnym uwodornianiu, z dodatkiem lub bez dodatku świeżego gazu zawierającego wodór, który wprowadza się przewodem 41.

Dzięki niniejszemu wynalazkowi proces powyższy przeprowadza się nie tylko w sposób ciągły, lecz ponadto trwałość katalizatorów ulegających zatruciu zostaje w ostatnim naczyniu reakcyjnym znacznie przedłużona. Przy starannym przeprowadzaniu sposobu i unikaniu przegrzania oraz rozkładu lub rozkładu oraz polimeryzacji, które to procesy powodują tworzenie się osadów węgla lub smoły pokrywających aktywną powierzchnię katalizatora, nie stwierdzono osłabiania się działania aktywnego w ostatnim naczyniu reakcyjnym po dłuższym okresie pracy. Ponadto okres trwałości katalizatorów, ulegających zatruciu, mierzony w litrach uwodornionego polimeru na 1 kg katalizatora jest średnio biorąc znacznie dłuższy, niż w sposobach dotychczasowych. Proces, uskuteczniiony np. z dwuizobutylenem, dał jako średni wynik po miesiącach pracy, prowadzonej

na skalę techniczną, więcej niż 800 litrów izooktanu o czystości wynoszącej przeszło 95%, na 1 kg niklu bez regeneracji.

Urządzenie opisane powyżej może być zmodyfikowane przez umieszczenie skrubera przed chłodnicą 18, jeżeli pracuje się z fazą parową, albo przed rozdzielaczem 22, jeżeli pracuje się z fazą ciekłą; w ten sposób wymywa się związek siarki, który nie został zatrzymany w naczyniu 9 i 10 albo tylko 9 lub tylko 10 z niecałkowicie uwodornionych polimerów przed ich przejściem do następnego naczynia oraz z gazów uwodorniających, które wówczas można wprowadza ponownie do obiegu bez specjalnego przemycania.

Zużycie katalizatorów ulegających zatruciu zależy od ilości siarki lub innych trucizn zawartych w materiale wyjściowym, mianowicie w gazie uwodorniającym oraz w materiale uwodornianym. Przy uwodornianiu dwuizobutyleny do izooktanu zużycie katalizatora wynosiło od 0,005 — 0,015 kg katalizatora na 1 litr produktu przy przeprowadzaniu uwodorniania jako procesu jednookresowego. Przy użyciu tych samych środków i tych samych katalizatorów, lecz przy zastosowaniu 3 ustawionych w jednym szeregu naczyń uwodorniających, stwierdzono, że zużycie katalizatora wynosiło $\frac{1}{10}$ tej ilości, jaką zużyto przy tym samym materiale przy zastosowaniu tylko jednego okresu. Wynik ten jest powodowany widocznie tym, że część katalizatora, zatrutego pod względem działania uwodorniającego nazywanego „katalizatorem wyczerpanym”, posiada zdolność dalszego usuwania trucizny katalizatora z materiału stykającego się z nim. Tak więc gdy katalizator w pierwszym naczyniu reakcyjnym nie uwodornia dwuizobutyleny wprowadzanego do tego naczynia, usuwa on jednak zanieczyszczenia zawarte w tym materiale i w ten sposób chroni katalizator, znajdujący się w drugim naczyniu reakcyjnym. Praktycznie biorąc wyłącza się pierwsze naczy-

nie reakcyjne wówczas, gdy katalizator w nim zawarty nie jest zdolny ani do uwodorniania, ani też do oczyszczania materiału wprowadzanego. Naczynie 2 włącza się wówczas jako naczynie pierwsze, a świeże naczynie włącza się jako naczynie ostatnie. Podobne wyniki można oczywiście otrzymać, jeśli katalizator z pierwszego naczynia po utraceniu zdolności usuwania trucizn wyładowuje się i przeniesie się katalizator z naczynia 2 do naczynia 1. Drugie naczynie wypełnia się wówczas świeżym katalizatorem, albo katalizatorem z trzeciego naczynia, do którego w tym przypadku wprowadza się świeży katalizator, jeśli stosuje się więcej, niż dwa naczynia reakcyjne, co zresztą jest korzystne. W przypadku gdy katalizator stosuje się w postaci zawiesiny wprowadzanie katalizatora można uskutecznić za pomocą przewodu, specjalnie zainstalowanego do tego celu, a opróżnienie urządzenia jest wówczas proste.

Przykład II. Znaczne zwiększenie sprawności na jednostkę przestrzeni komory uwodorniającej w porównaniu do sprawności w jednym okresie uzyskuje się stosując zawiesiny katalizatora jak opisano poniżej. Przy uwodornianiu dwuizobutyleny otrzymuje się w urządzeniu o jednym naczyniu o objętości 5,4 m³, wypełnionym do $\frac{3}{4}$ objętości, około 4 770 litrów 97%-owego izooktanu na godzinę, podczas gdy urządzenie posiadające 2 naczynia reakcyjne, każde o objętości 2,7 m³, daje 11 925 litrów izooktanu tego samego gatunku na godzinę pod warunkiem, ażeby pierwsze naczynie pracowało tak, iż uzyskiwało by się około 80% przemiany doprowadzanego dwuizobutyleny.

Wydajności te otrzymuje się sposobem następującym.

Nikiel w stanie doskonale rozdrobnionym zawiesza się w obojętnym oleju węglowodorowym, jak np. w oleju znanym pod nazwą „hydrol” albo „rosyjski biały olej mineralny”. Wodór i dwuizobutylen

wprowadza się do pierwszego naczynia uwodorniającego, zawierającego masę katalityczną, najlepiej po podgrzaniu jednego i drugiego czynnika, najlepiej zaś dwuizobutyleny. Oczyszczony dwuizobutylen wprowadza się z pierwszego naczynia do drugiego, w którym się go przynajmniej częściowo uwodornia. Produkt pośredni odprowadza się następnie z dna naczynia reakcyjnego i wprowadza do trzeciego naczynia reakcyjnego w celu ostatecznego uwodornienia. Jeśli aktywność katalizatora w drugim naczyniu zaczyna się zmniejszać albo gdy produkt końcowy, uchodzący z trzeciego naczynia reakcyjnego, zawiera największą dopuszczalną zawartość nieprzemienionego dwuizobutyleny, proces zatrzymuje się. Wówczas wyłącza się pierwsze naczynie reakcyjne, opróżnia je i napełnia świeżym katalizatorem oraz włącza jako trzecie naczynie reakcyjne. Drugie naczynie włącza się zamiast pierwszego, a trzecie zamiast drugiego. Gdyby były jeszcze czwarte naczynie reakcyjne, nie byłoby konieczne przerywanie procesu, ponieważ naczynie czwarte byłoby włączane w chwili wyłączenia pierwszego naczynia. Strumień wodoru lub gazu, zawierającego wodór, i polimer alifatyczny wprowadza się najlepiej w kierunku zgodnym z kolejnym ustawieniem różnych naczyń reakcyjnych w celu oczyszczenia zarówno gazu, jak i polimeru, za pomocą zawieszonego katalizatora. Jednakże gdy gaz zawierający wodór jest zasadniczo wolny od substancji zatruwającej katalizator, lepiej jest zastosować strumień gazu płynący w przeciwnym kierunku do strumienia cieczy, zwłaszcza jeśli stosuje się gaz obojętny lub gazy obojętne razem z wodorem wolnym od substancji zatruwających katalizator.

Korzystnie jest stosować w tej odmianie sposobu według wynalazku wyższą temperaturę w pierwszym naczyniu, aniżeli w naczyniach następnych; najlepiej jest zastosować stopniowy spadek temperatury

tak, aby najniższa temperatura panowała w ostatnim naczyniu, w którym znajduje się katalizator najaktywniejszy. W ten sposób osiąga się największą ekonomię zużycia katalizatora i największą wydajność. Przy zastosowaniu ciśnienia około 21 atm oraz temperatury 250 do 260°C w pierwszym naczyniu reakcyjnym, a 195 — 200°C w drugim i trzecim naczyniu, zużycie katalizatora wynosi 0,0012 kg niklu na 1 litr izooktanu (z dwuizobutyleny).

Rozumie się samo przez się, że poszczególne granice temperatury zależą będą od rodzaju i stężenia katalizatora, od ciśnienia panującego w urządzeniu, od przeładunku i t. d. lecz dopóki w pierwszym naczyniu reakcyjnym utrzymuje się dostatecznie wysoką temperaturę w warunkach reakcji, aby spowodować zasadnicze usunięcie trucizna katalizatora z dwuizobutyleny bez wytworzenia siarkowodoru, oraz dopóki temperatura jest niższa w następnych jednostkach reakcyjnych, dopóty katalizator pracuje ekonomicznie.

Atmosferę redukującą utrzymuje się w pierwszym naczyniu dzięki obecności wodoru, jednakże zasadniczo nie następuje uwodornianie polimerów. Uwodornieniu przeszkadzają zanieczyszczenia, jak tlen i t. d., powodując spadek aktywności katalizatora wskutek usuwania siarki. Praktycznie biorąc najniższą granicę temperatur w przypadku odsiarkowywania dwuizobutyleny w pierwszym naczyniu wynosi około 150°C, a najlepiej około 240°C lub wyżej, np. aż do krytycznej temperatury cieczy, to jest 279°C w przypadku dwuizobutyleny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego uwodorniania produktów polimeryzacji nienasyconych węglowodorów alifatycznych, znamienny tym, że uwodornianie wspomnianych węglowodorów przeprowadza się co najmniej w dwóch okresach, przy czym w pierwszym

okresie skutecznie się uwodornianie lub rafinację w jednym lub kilku naczyniach reakcyjnych, a w drugim okresie przeprowadza się uwodornianie uzupełniające w jednym lub kilku naczyniach reakcyjnych, połączonym lub połączonych w jeden szereg z naczyniem stosowanym do uwodorniania w pierwszym okresie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pierwsze częściowe uwodornianie lub oczyszczanie wspomnianych węglowodorów skutecznie się za pomocą katalizatora, który nie powoduje zasadniczo depolimeryzacji oraz kondensacji albo samej kondensacji na produkty żywcowate.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że pierwsze częściowe uwodornianie lub oczyszczanie skutecznie się za pomocą katalizatora, zawierającego metal 8-mej grupy układu okresowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że uwodornianie uzupełniające skutecznie się za pomocą katalizatora nie ulegającego zatruciu siarką.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że uwodornianie uzupełniające skutecznie się za pomocą katalizatora, zawierającego siarczek metalu, należącego do grupy 6-tej układu okresowego pierwiastków.

6. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że uwodornianie uzupełniające przeprowadza się za pomocą katalizatorów, które mogą ulec zatruciu siarką.

7. Sposób według zastrz. 3 i 6, zna-

mienny tym, że uwodornianie uzupełniające skutecznie się za pomocą katalizatora zawierającego nikiel.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że zanieczyszczenia usuwa się między pierwszym a drugim okresem uwodorniania.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że truciznę katalizatora usuwa się między obu okresami uwodorniania przez przemycanie wodą oraz środkami zasadowymi albo tylko środkami zasadowymi.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamienny tym, że uwodornianie przeprowadza się za pomocą katalizatorów umieszczonych na nośnikach.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamienny tym, że katalizator umieszcza się na stałe w naczyniu reakcyjnym.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamienny tym, że stosuje się katalizator zawieszony w cieczy obojętnej.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że proces uwodorniania przeprowadza się pod ciśnieniem zwiększonym.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamienny tym, że proces uwodorniania przeprowadza się w temperaturach 170 — 300°C.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

