

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66612

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IV.1969 (P 133 192)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 12o,1/06

MKP C07c 11/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Maria Jarzyńska, Józef Obłój, Halina Grynberg, Tadeusz Zawada

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania dimerów propylenu

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania dimerów propylenu, które stanowią mieszaninę izomerycznych heksenów znajdującą zastosowanie jako komponent płynnego paliwa silnikowego podwyższający liczbę oktanową. Z mieszaniny izomerów przez izomeryzację można również otrzymać surowiec do różnych syntez, np. do otrzymywania izoprenu.

Znany jest szereg metod dimeryzacji propylenu. Poszczególne metylopenteny, jak 4-metylopenten-1 otrzymuje się wobec anionowego układu katalitycznego opartego o metale alkaliczne lub ich alkilopochodne. 2-metylopenten-2 otrzymuje się metodą Zieglera wobec związków alkiloglinowych. Prowadzenie obu procesów wymaga stosowania ciśnienia rzędu 20—400 at.

Mieszaniny metylopentenów przeznaczone do izomeryzacji bądź jako dodatek do paliw otrzymuje się wobec kompleksowych katalizatorów metaloorganicznych pod ciśnieniem 1—20 at. Te układy katalityczne składają się np. ze związków halogenoalkiloglinowych, soli niklu i ligandów fosforowych, lub ze związków halogeno-*II*-allilowych metali przejściowych z dodatkiem związków halogenoalkiloglinowych i pochodnych organicznych fosforu, jako donorów elektronów.

Znany jest także sposób dimeryzacji propylenu wobec katalizatora stanowiącego połączenie niklowej soli kwasu organicznego i związków chloroalkiloglinowych. Jako kwasy organiczne stosuje się

2

kwasy alkilobenzenosulfonowe, alkilosalicylowe, kwasy tłuszczowe zwłaszcza olejowy. Proces dimeryzacji w obecności wymienionego układu katalitycznego prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym w temperaturze poniżej 0°C. W przypadku stosowania katalizatora stanowiącego połączenie oleinianu niklu i chloroalkiloglinu najlepszą wydajność uzyskuje się w temperaturze 0°C. Ze względu na egzotermiczność reakcji dimeryzacji przy takim sposobie konieczne jest intensywne chłodzenie przy użyciu specjalnych środków chłodzących.

Stwierdzono, że można uprościć proces dimeryzacji prowadząc go w temperaturze 20—80°C pod ciśnieniem 1—15 at przy zachowaniu optimum wydajności, jeżeli jako katalizator zastosuje się kompleksowy układ katalityczny stanowiący połączenie soli niklawych oleju talowego i związków chloroalkiloglinowych w roztworze węglowodorów aromatycznych lub produktów dimeryzacji propylenu.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku otrzymuje się z soli niklawych oleju talowego, które w roztworze węglowodoru aromatycznego poddaje się działaniu związkami chloroalkiloglinowymi w temperaturze —30 do —10°C. Surowcem do przygotowania katalizatora jest frakcja oleju talowego o liczbie kwasowej co najmniej 170 i liczbie hydroksylowej co najmniej 8. Zbyt niska liczba kwasowa oleju talowego świadczy o dużej zawartości części niezmydlających się, które należy usu-

nąć w trakcie przygotowywania katalizatora. Zawartość części niezmydlających się w stosowanej frakcji oleju nie może przekraczać 7%. Stwierdzono, że na układ katalityczny wywiera korzystny wpływ zawarta w wymienionej frakcji oleju talowego mieszanina kwasów żywiczych i hydroksykwasów, która powoduje przesunięcie optimum temperatury procesu dimeryzacji do temperatury powyżej pokojowej, co umożliwia z kolei zastosowanie chłodzenia reaktora wodą.

Proces dimeryzacji sposobem według wynalazku prowadzi się bądź przepuszczając gazowy propylen ewentualnie w mieszaninie z propanem o zawartości co najmniej 25% propylenu przez roztwór katalizatora, bądź dozując roztwór katalizatora do ciekłego surowca przy intensywnym mieszaniu. Produkt dimeryzacji sposobem według wynalazku zawiera 70–90% dimerów propylenu a ponadto zawiera niewielkie ilości oligomerów o temperaturze wrzenia do 200°C nadających się do zastosowania w mieszankach silnikowych.

Przykład I. Z frakcji oleju talowego o liczbie zmydlenia 190 usunięto części niezmydlające się, olej talowy zmydlono roztworem wodorotlenku potasowego a następnie roztworem chlorku niklowego wytrącono sole niklowe kwasów zawartych w oleju talowym. Sole te wymyło, wysuszone, a następnie rozpuszczono w toluenie. 100 ml 8%-ego toluenowego roztworu soli niklawych oleju talowego poddano działaniu 170 ml 10%-ego roztworu dwuetylochloroglinu w dimerach propylenu w temperaturze –20°C.

Otrzymany katalizator wprowadzono do autoklawu z mieszadłem o pojemności 5 l i następnie rozpoczęto doprowadzanie propylenu. Autoklaw chłodzono tak, aby utrzymać temperaturę reakcji 48–52°C, ciśnienie propylenu 7 at. Po 5 godzinach otrzymano 2185 g produktu zawierającego 90% dimerów oraz wyższych oligomerów. Przereagowanie propylenu wynosiło 97,5%.

Skład izomerycznych dimerów był następujący: 45,1% 4-metylopentenu-2, 30,8% 2-metylopentenu-2, 19,1% heksanu-2 i 5% 2-metylopentenu-1.

Przy stosowaniu w procesie dimeryzacji propylenu znanego układu katalitycznego: dwuizobutylochloroglin z oleinianem niklu w roztworze III-rz. butylo-toluenu stopień przereagowania propylenu w zależności od temperatury procesu wynosił:

dla temperatury	–40°C	— 97%
„	0°C	— 94%
„	+40°C	— 78%

Przykład II. Frakcję oleju talowego o liczbie zmydlenia 174 i liczbie hydroksylowej 8 poddano zmydleniu i dalej reakcji z roztworem dwuetylochloroglinu sposobem jak w przykładzie I. 270 ml otrzymanego kompleksu katalitycznego wprowadzono do autoklawu, do którego następnie wprowadzono gazowy propylen. Temperaturę reakcji utrzymywano w granicach 28–30°C, a ciśnienie 6 at.

Po dwóch godzinach pochłanianie propylenu ustało. Otrzymano 1487 g dimerów propylenu o składzie zbliżonym jak w przykładzie I. Przereagowanie propylenu wynosiło 95%.

Przykład III. Do strumienia ciekłego propylenu płynącego z szybkością 4 l/godz. w autoklawie rurowym chłodzonym wodą wprowadzano 400 ml/godz. roztworu katalizatora otrzymywanego jak w przykładzie I. Temperaturę reakcji utrzymywano w granicach 70–75°C. W ciągu 2 godzin reakcji otrzymano 3795 g surowego produktu zawierającego 71% izomerycznych heksenów oraz 29% węglowodorów o temperaturze wrzenia 74–196°C. Przereagowanie propylenu wynosiło 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania dimerów propylenu przez katalityczną dimeryzację w obecności katalizatora stanowiącego połączenie soli organicznych niklu i pochodnych chloroalkiloglinowych pod ciśnieniem 1–15 at **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 20–80°C w obecności kompleksowego układu katalitycznego stanowiącego połączenie soli niklawych oleju talowego i związków chloroalkiloglinowych w roztworze węglowodoru aromatycznego lub produktów dimeryzacji propylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalityczny otrzymany przez działanie związków chloroalkiloglinowych na sole niklawe oleju talowego w temperaturze –30 do –10°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalityczny przygotowany z oleju talowego o liczbie kwasowej co najmniej 170, liczbie hydroksylowej co najmniej 8,0 oraz zawartości związków niezmydlających się nie wyższej od 7%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec do dimeryzacji stosuje się mieszaninę propylen-propan o zawartości nie mniej niż 25% propylenu.