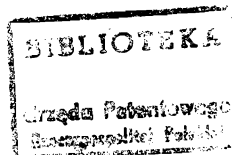


Warszawa, dnia 10 sierpnia 1954 roku.

C07c 3/00



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIIS PATENTOWY

Nr 35212

Kl. 12 o, 1/01

Universal Oil Products Company  
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki)

### Sposób wytwarzania węglowodorów parafinowych

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 31 grudnia 1938 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy katalitycznego sposobu wytwarzania węglowodorów z izomerycznych węglowodorów parafinowych oraz węglowodorów olefinowych, przy zastosowaniu ciekłego katalizatora, który oddziałuje na przebieg reakcji ze skutkiem maksymalnym.

Wytwarzanie węglowodorów wyżej cząsteczkowych o rozgałęzionych łańcuchach ze związków o łańcuchach prostych lub nieznacznie rozgałęzionych jest bardzo ważne ze względu na coraz większe zapotrzebowanie na węglowodory izoparafinowe wrzące w granicach wrzenia gazolin, a zwłaszcza na izooktany, np. 2, 2, 4-trójmetylopentan, który stanowi wzorzec przy określaniu wartości przeciwstukowych gazolin stosowanych jako paliwo do silników. Poważną ilość butanów i butenów otrzymuje się przez ekstrakcję rozpuszczalnikami i rozfrakcjonowanie jako uboczny produkt rozczepiania wyższych frakcji ropy naftowej przy wytwarzaniu gazolin. Syn-teza izooktanów z normalnych butanów i butenów w obecności katalizatorów udawała się tylko wtedy, gdy następowała przy tym izomeryzacja normalnych butanów na izobutany, co próbowa-

no osiągnąć stosując różne katalizatory np. kwas siarkowy, kwas fosforowy, chlorek glinu i fluorek boru. Jednak wszystkie te katalizatory posiadają wady, np. kwas siarkowy powoduje utlenianie węglowodorów z wytworzeniem dwutlenku siarki, tak iż katalizator traci się stopniowo przez redukcję, a produkty reakcji są zanieczyszczone związkami siarki i produktami utleniania.

Kwas fosforowy ma ograniczone zastosowanie, ponieważ reakcja przebiega zbyt powoli, o ile nie stosuje się niepożądanych wysokich temperatur. Chlorek glinu i podobne sole metali wielowartościowych posiadają wadę, polegającą na tym, że trzeba je stosować w postaci ziarnistej, tak iż skutek reakcji jest do pewnego stopnia zależny od stopnia rozdrobnienia katalizatora, a odzyskiwanie katalizatora z wytworzonych szlamów jest trudne i kosztowne. Stosowanie fluorku boru jest zbyt kosztowne.

Według wynalazku wytwarzanie węglowodorów izoparafinowych, zwłaszcza izooktanów, uskutecznia się w obecności fluorowodoru ciekłego, najlepiej w stanie bezwodnym, jako katalizatora.

Według wynalazku syntezę można przeprowadzać z węglowodorów izoparafinowych, monoolefin, które w warunkach normalnych są gazami.

Fluorowodor jest cieczą wrzącą w temperaturze około 20°C, tak że można stosować go w urządzeniach chłodzonych do temperatur leżących poniżej tej temperatury, albo można stosować go w wyższych temperaturach, o ile utrzymuje się w urządzeniu ciśnienie dostateczne do utrzymywania fluorowodoru w stanie ciekłym. Przez utrzymywanie stałego nadmiaru izoparafin zmniejsza się reakcje polimeryzacyjne olefin oraz tworzenie się fluorków alkylowych do minimum, tak że produkty reakcji składają się głównie z alkylowanych pochodnych izoparafin wyjściowych. Katalizator nie ulega zmianom przez utlenianie lub redukcję, a straty wskutek ulatniania się łatwo uzupełniać, ponieważ utworzone fluorki alkylowe można łatwo rozkładać i odzyskiwać fluorowodor.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku miesza się ciekły fluorowodor z izoparafinami, a następnie stopniowo wprowadza się mieszaninę olefin z izoparafinami pod powierzchnię wytworzonej mieszaniny fluorowodoru z izoparafinami. Na zakończenie procesu górną warstwę węglowodorów poddaje się frakcjonowaniu w celu odzyskiwania niezmiennych związków parafinowych oraz pożądaných produktów reakcji. Oczywiście, proces można prowadzić sposobem ciągłym, stosując strefę mieszania, w której masy reagujące pozostają wystarczająco długi okres czasu, niezbędny do zakończenia reakcji, oraz strefę rozdzielczą, z której górną warstwę węglowodoru usuwa się, a następnie frakcjonuje się w celu oddzielenia produktów alkylowania od węglowodorów izoparafinowych, które zawraca się do obiegu. Dolną warstwę fluorowodoru zawraca się również do obiegu do dalszego zużycia.

Rysunek przedstawia schematyczne urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Przewodem 1, zaopatrzonym w zawór 2, doprowadza się ciekłe węglowodory izoparafinowe do przewodu 3, do którego dopływa ciekły fluorowodor, wprowadzony przewodem 6, przez zawór 7. Pompa 5 tłoczy tę mieszaninę przewodem 8, zaopatrzonym w zawór 9, do przewodu 12, do którego dopływa też ciągły strumień węglowodorów olefinowych, zmieszanych z izoparafinami, wpływający przewodem 10 przez zawór 11. Otrzymana mieszanina przepływa po przez zawór 13, do chłodnicy 14, w której mieszaninę tę oziębia

się tak, aby utrzymywać temperaturę reakcji poniżej określonego poziomu, przy czym prędkość przepływu reguluje się tak, aby reakcja mogła przebiec do końca. Produkty reakcji przechodzą przewodem 15 przez zawór 16 do rozdzielacza 17, w którym oddziela się fluorowodor od węglowodorów. Fluorowodor odpływa przewodem 18, zaopatrzonym w zawór 19, i jest zawracany za pomocą pompy 20 przewodem 21, zaopatrzonym w zawór 22, i przewodem 23 do przewodu 3.

Warstwa węglowodorów z górnej części rozdzielacza 17 przechodzi przewodem 24 przez zawór 25 do kolumny frakcjonującej 26, posiadającej ogrzewacz 27, przy czym nieprzemienione, nisko wrzące węglowodory usuwa się jako destylat przewodem 30, podczas gdy wyżej wrzące alkylowane produkty reakcji odprowadza się z dna kolumny przewodem 28 przez zawór 29 do nie pokazanego na rysunku aparatu, gdzie traktuje się produkty alkylowania, przy czym z zawartych w nich fluorków alkylowych odzyskuje się fluorowodor.

Produkty niżej wrzące, odpływające przewodem 30 przez zawór 31, skrapla się w chłodnicy 32 i odprowadza przewodem 33 przez zawór 34 do odbieralnika 35, zaopatrzonego w przewód 36 do odprowadzania gazów przez zawór 37 oraz w przewód 38 do odprowadzania produktów ciekłych przez zawór 39 do pompy 40, która tłoczy je przewodem 41 przez zawór 42 do zbiornika zapasowego, o ile to pożądané, lub też zawraca przewodem 43 przez zawór 44 oraz przewodami 23 i 3 do obiegu.

Temperatury i ciśnienia, jakich należy używać do przeprowadzania sposobu według wynalazku zależą od aktywności i fizycznych właściwości węglowodorów reagujących i każdorazowo powinny być ustalone doświadczalnie. Zbyt wysokie temperatury nie są potrzebne ani pożądané, a ciśnienie stosuje się tylko takie, które zapobiegałoby nadmiernemu parowaniu katalizatora lub węglowodorów przerabianych.

Odzyskiwanie fluorowodoru, tworzącego z olefinami fluorki alkylowe, uskutecznia się przez przepuszczanie alkylowanych produktów zawierających te fluorki przez warstwę ziarnistych fluorków, np. fluorku wapnia lub glinu, które rozkładają je na fluorowodor i odpowiadające im olefiny. Mieszaninę olefinową i fluorowodoru prowadzi się następnie nad stałym granulowanym fluorkiem sodu lub potasu, które tworzą związki addycyjne typu  $NaF \cdot H_2F$ . Uwolnione olefiny można zawracać do przewodu 10 do dal-

szego użytku, a fluorowódor można odzyskiwać z podwójnej soli przez ogrzewanie i zawracanie go do przewodu 23.

Przykład. Wpływ stężenia fluorowodoru. W celu wykazania, czy można stosować fluorowódor bezwodny, czy też jego roztwory wodne z takim samym skutkiem, przeprowadzono próby ze 100%-owym bezwodnym fluorowodorem, 90%-owym oraz 75%-owym roztworem wodnym. Mieszanie, składającą się z równoważnych pod względem molarnym ilości izobutanu i izobutenu, prowadzono do tych kwasów o różnych stężeniach w temperaturze 20-30°C, przy czym proces prowadzono w autoklawie pod ciśnieniem przy stałym mieszaniu, stosując kwas w objętości zasadniczo równej całkowitej objętości stosowanego węglowodoru. Przy użyciu 100%-owego bezwodnego fluorowodoru otrzymano 50-60% izooktanów, przy czym prawie połowę stanowił 2, 2, 4-trójmetylopentan. Warstwa węglowodorów była całkowicie nasycona i zawierała tylko 0,1% fluoru. Przy 90%-owym wodnym roztworze i molarnym stosunku parafin do olefin 1,5:1, warstwa węglowodorowa składała się z 48% oktanów przy zawartości 1% fluoru. Przy stosowaniu 75%-owego wodnego roztworu fluorowodoru i stosunku molarnym węglowodorów parafinowych do olefin wynoszącym 1:1 reakcja nie przebiegała w temperaturze 12°C w pożądanym kierunku, lecz następowało tworzenie się fluorku butylowego, przy czym izobuteny tworzyły trzeciorzędowy fluorek butylu, a normalne buteny — drugorzędowy fluorek butylu.

Wpływ temperatury. Stosując mieszanie izobutanu z izobutenem w stosunku molarnym 1,5:1 oraz fluorowódor 100%-owy, otrzymano najlepsze wyniki w temperaturze pokojowej. W temperaturach leżących w granicach od -50 do -60°C reakcja nie przebiegała w pożądanym kierunku, lecz następowała znaczna polimeryzacja izobutenu. Warstwa węglowodorów wyprowadzona ze zbiornika produktów reakcji zawierała 2% fluoru. W temperaturze +90°C z zastosowaniem ciśnienia wystarczającego do utrzymania fazy ciekłej oraz pary przy stosunku molarnym parafin do olefin 1:3 produkty reakcji zawierały tylko 20% izooktanów i duże ilości węglowodorów wyższych. Można stosować temperaturę do 100°C, o ile to jest pożyteczne, regulując odpowiednio czas działania, stosunek olefinów do parafin oraz ilości użytego katalizatora.

Wpływ stosunku parafin do olefin. Przy stosunku molarnym parafin do olefin 3:1 w temperaturze 20 — 30°C oraz używając fluorowodoru 100%-owego, uzyskano 65% węglowodorów wrzących w granicach wrzenia oktanu, przy czym 50% produktu stanowił 2, 2, 4-trójmetylopentan. Zawartość procentowa fluoru w produktach węglowodorowych wynosiła 0,1%. Przy stosunku parafin do olefin 1:3 w tej samej temperaturze i takich samych pozostałych warunkach reakcji otrzymano 50% produktów węglowodorowych, wrzących w temperaturze około 200°C i zawierających 5—10% polimerów olefinowych, co wskazuje, że miały miejsce nadmierna alkylacja oraz polimeryzacja.

Wpływ czasu działania katalizatora. Węglowodory zawierające 71% wagowych izobutanu i 29% wagowych propyleny wprowadzano w zetknięcie z fluorowodorem w ilości 65% całkowitej wagi węglowodorów w temperaturze 5°C i przez okres czasu 2½ godzin i otrzymywano ciekły produkt parafinowy, zawierający 175% wagi ładunku propyleny, przy czym wrzał on w temperaturze powyżej 25°C, a jedynie 11% tego produktu wrzał w temperaturze powyżej 225°C. Prawie że identyczną wydajność uzyskano, gdy stosowano *n*-butylen jako składnik olefinowy w doświadczeniu przeprowadzonym w tym samym okresie czasu i pod innymi względami w podobnych warunkach reakcji. W innym doświadczeniu wprowadzano w reakcję węglowodory, zawierające 30% wagowych *n*-butylenu i 70% wagowych izobutanu, w obecności fluorowodoru, w ilości odpowiadającej 70% ogólnej wagi węglowodorów, przez okres czasu jedynie 1,7 minut, przy czym otrzymano ciekły produkt w ilości, odpowiadającej 180% wagowych w stosunku do wprowadzonego butylenu. Wynika stąd jasno, że reakcja zachodzi bardzo szybko i że wykazuje małą skłonność do zmiany przy stykaniu się z katalizatorem przez okres czasu w granicach ponad dwie minuty do ponad dwóch godzin.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania węglowodorów parafinowych z niższych węglowodorów parafinowych oraz olefin, znamieny tym, że związek ten poddaje się wzajemnemu działaniu w obecności fluorowodoru bezwodnego jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się fluorowodór w stanie ciekłym.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że stosuje się wodny roztwór fluorowodoru, zawierający nie więcej niż 10% wody.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w przypadku stosowania temperatury przeróbki wyższej od 20°C reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem zwiększonym.
5. Sposób według zastrz. 1-4, znamienny tym, że izoparafiny miesza się dokładnie z fluorowodorem i przez tę mieszaninę przepuszcza

się od dołu olefiny, ewentualnie zmieszane z izoparafinami, stosując nadmiar izoparafin.

6. Sposób według zastrz. 1-5, znamienny tym, że z mieszaniny reakcyjnej wydziela się pożądane węglowodory wyższe, a pozostałe produkty zwraca się do obiegu.
7. Sposób według zastrz. 1-6, znamienny tym, że wzajemnemu oddziaływaniu poddaje się izobutan i buten, tworzące izooktany.

Universal Oil Products Company

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

