

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28824

Kl. 12 o, 1/03

Universal Oil Products Co., Chicago

C07c 3/52

Sposób wytwarzania niskowrzących alkylowanych węglowodorów parafinowych

Zgłoszono 1 czerwca 1937

Udzielono 7 lipca 1939

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania ciekłych w normalnych warunkach i nisko wrzących węglowodorów parafinowych za pomocą alkylowania olefinami węglowodorów zawierających 3 lub 4 atomy węgla w cząsteczce, które w normalnych warunkach pod względem temperatury i ciśnienia są gazami w celu otrzymania nasyconych ciekłych węglowodorów o większym ciężarze cząsteczkowym, które można stosować jako składniki paliw do samochodów i samolotów. Produkty alkylowania, które posiadają dużą wartość przeciwstukową oraz charakter nasycony wykazują na ogół budowę izozwiązków. Alkylując w ten sposób izobutan mieszaną butenów otrzymuje się mieszaninę po reakcyjną zawierającą izooktany.

Przy wytwarzaniu i rafinacji produktów naftowych otrzymuje się duże ilości trwałych gazów. Duże ilości gazów parafinowych występują w przyrodzie jako gazy ziemne, a poza tym otrzymuje się je przy procesie krakowania cięższych frakcji naftowych jako produkty uboczne przy wytwarzaniu gazoliny. Gazy te, zwykle stosowane jako paliwo oraz w przemyśle rafinacyjnym w celu otrzymywania gazolin i olejów smarnych, stanowią poniekąd nieużyteczny materiał, tak iż przeprowadzono liczne doświadczenia w celu wyszukania sposobu przemiany tych gazów na ciekłe produkty.

Te produkty gazowe usiłowano wykorzystać przez zastosowanie zwykłego traktowania cieplnego bez katalizatorów, któ-

re wymaga stosunkowo wysokich temperatur i ciśnień wyższych niż w procesach krakowania oleju i w procesach katalitycznych, przy przeprowadzaniu których stosuje się łagodniejsze warunki.

Niniejszy wynalazek dotyczy alkylowania węglowodorów parafinowych, które w normalnych warunkach są gazami, za pomocą węglowodorów olefinowych również w postaci gazów w celu otrzymania ciekłych węglowodorów parafinowych, stosując temperatury minus 50° — plus 10°C, w obecności katalizatorów jak np. fluorku boru, niklu i fluorowodoru lub wody, albo fluorowodoru i wody.

Zaletę niniejszego wynalazku stanowi to, iż do przeprowadzenia wspomnianej reakcji stosuje się niskie temperatury, tak iż zwykle gwałtowne działanie katalizatorów sprzyjających kondensacji węglowodorów jest łagodzone, wskutek czego reakcje alkylowania parafin przebiegają tak, iż przeważają nad zwykłą polimeryzacją olefinów. Innymi słowy przy określonych niskich temperaturach zmniejsza się stopień polimeryzacji, podczas gdy reakcje alkylowania nie zostają zmniejszone w tym samym stopniu, tak iż alkylowanie parafin przeważa nad zwykłą polimeryzacją olefinów. Pod nazwą alkylowania rozumie się według niniejszego wynalazku reakcje, w których węglowódz olefinowy doczepia się do atomu węgla w łańcuchu węglowodoru parafinowego w sposób, polegający prawdopodobnie na tym, że atom wodoru węglowodoru parafinowego przyłącza się do olefinu tworząc rodnik parafinowy, po czym rodnik ten zostaje przyłączony za pomocą wolnej wartościowości utworzonej przez wydzielenie się wodoru z węglowodoru parafinowego. A zatem rodnik etylowy tworzy się przez przyłączenie się wodoru węglowodoru parafinowego do etylenu i tak wytworzony rodnik etylowy wprowadzony zostaje w tym miejscu, w którym został wydzielony wo-

dór. Ponieważ reakcje powyższe, w których pierwotnie tworzą się różne zespolone produkty pośrednie z katalizatorem, trudne są do śledzenia, nie stanowi wyżej opisane wytłumaczenie dokładnego przebiegu reakcji. Na ogół następuje alkylowanie parafin łatwiej przy trzeciorzędnym węglu jak w przypadku izo-butanu, który łatwiej ulega alkylowaniu, niż odpowiadający mu *n*-butan.

W myśl niniejszego wynalazku stosuje się do alkylowania węglowodorów parafinowych za pomocą węglowodorów olefinowych katalizatory złożone, składające się zasadniczo z fluorku boru i doskonale rozdrobnionego aktywnego niklu, zawierające małe, lecz zasadniczo dokładnie określone ilości fluorowodoru lub wody względnie fluorowodoru i wody. Prawdopodobnie jest fluorowódz tym materiałem, który nadaje potrzebną aktywność połączeniom fluorku boru i niklu, ponieważ reakcja następuje również w nieobecności wilgoci. Jednakże działanie katalityczne zostaje osiągnięte również w obecności wilgoci bez dodatku fluorowodoru, tak iż jest rzeczą możliwą, iż przy użyciu fluorowodoru następuje częściowa hydroliza z wytworzeniem wolnego fluorowodoru. Możliwe jest również, że pewne związki wytworzone przez działanie katalityczne fluorku boru, niklu i fluorowodoru działają jako właściwy katalizator, aczkolwiek trudno jest wyodrębnić takie związki, ponieważ znane są różne kwasy hydroborofluorowe z odpowiednimi solami niklu, które powodują zaobserwowane działanie katalityczne przy zastosowaniu wyżej wspomnianych mieszanin. Fluorek boru o wzorze BF_3 jest bezbarwnym gazem o ciężarze właściwym 2,3 w stosunku do powietrza i bardzo dobrze się rozpuszcza w zimnej wodzie. Sposób zastosowania jego do niniejszego procesu opisany jest niżej. Fluorek boru można otrzymywać przez ogrzewanie mieszaniny trójtlenku boru B_2O_3 i fluorku wapnia z

kwasem siarkowym albo mieszaniny fluoru potasowoborowego i trójtlenku boru z kwasem siarkowym.

Sposób według wynalazku niniejszego nadaje się zwłaszcza do alkylowania propanu i butanów za pomocą odpowiednich olefinów jak propylenu i butylenów oraz etylenu. Powyższe reakcje posiadają doniosłe znaczenie w przemyśle przeróbki olejów węglowodorowych na drodze krakowania, przy którym uzyskuje się gazy trwałe, zawierające zwykle duże ilości węglowodorów, zawierających 3 i 4 atomy węgla zarówno o charakterze olefinowym jak i nasyconym. Obecnie stosuje się w przemyśle sposoby, które na drodze cieplnej albo katalitycznej przy zastosowaniu temperatur niższych, aniżeli w przypadku traktowania na drodze cieplnej, polimeryzują olefiny zawierające 3 i 4 atomy węgla, w celu otrzymania ciekłych produktów, nadających się jako paliwo do silników, lecz w obu tych postępowaniach zostają węglowodory parafinowe w wyodrębnionych frakcjach mieszanin całkowicie nienaruszone, tak iż zdolność otrzymywania gazolin z tych gazów nie jest całkowicie wykorzystana. Dzięki niniejszemu wynalazkowi łączy się olefiny w znacznym stopniu z odpowiednimi parafinami z wytworzeniem cieczy wrzących w granicach wrzenia gazoliny, które są nasycone i posiadają dużą wartość przeciwstukową, tak iż ostateczna wydajność lekkich węglowodorów ciekłych z mieszanin gazów otrzymywanych w procesie krakowania jak np. gazów uchodzących ze stabilizatorów, jest znacznie zwiększona.

Przy przeprowadzaniu sposobu według niniejszego wynalazku można zmieniać warunki zależnie od fazy składników reakcyjnych w danych warunkach. W celu przeprowadzania procesu alkylowania np. izobutanu izobutylenem wytwarza się z tych produktów mieszaninę, dodaje małą ilość fluorku boru i fluorowodoru i całą tę

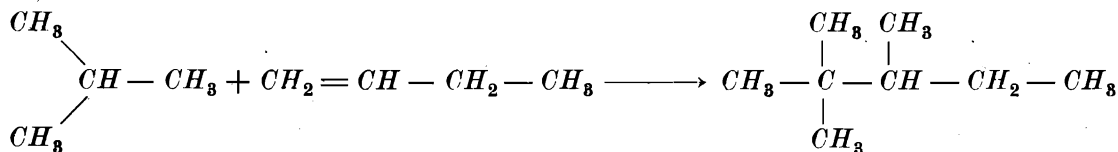
masę wprowadza się w zetknięcie z rozdrobnionym niklem, który ewentualnie umieszcza się na materiale nośnym lub wypełniającym, wskutek czego następuje alkylowanie z wytworzeniem mieszaniny składającej się głównie z izomerycznych oktanów. Po ukończeniu reakcji oddziela się ciekłe produkty i pary poddaje chłodzeniu lub pochłania w oleju w celu skroplenia albo odzyskania produktów reakcji, a pozostały fluorek boru i fluorowodór oddziela się i wprowadza ponownie do urządzenia. Przy powyższym postępowaniu wprowadza się zwykle mieszaninę węglowodorów w określonym stosunku z góry na dół poprzez wieżę zawierającą warstwę katalizatora, zawierającego nikiel, przy czym oddziela się i odprowadza cięższe produkty reakcji z dna wieży i wprowadza pary w celu dalszego chłodzenia i skraplania bocznym przewodem umieszczonym w pośrednim miejscu wieży. Aczkolwiek powyższe postępowanie można przeprowadzić zasadniczo sposobem ciągłym, to jednak nikiel zostaje po pewnym czasie zanieczyszczony i musi być regenerowany.

Mechanizm reakcji jest podobny do innych reakcji alkylowania i widocznie zależy od pierwotnie wytworzonych fluorków boru o skomplikowanej budowie, działających na katalizator, które tworzą pośrednie addycyjne związki z węglowodorami, wydzielając następnie reaktywny rodnik i przedstawiając wodór oraz wolną wartość w celu wytworzenia alkylowanych węglowodorów parafinowych. Okresy w powyższym procesie dają się z trudem śledzić na drodze analitycznej zarówno wskutek trudności pobierania prób, jak i analizowania, tak iż przebieg reakcji nie jest dostatecznie wyjaśniony.

W przypadku alkylowania propanu lub butanów za pomocą propylenu albo butylenów otrzymuje się najlepsze produkty, gdy chodzi o paliwa do silników kondensujących równoważne ilości materiałów wyjścio-

wych. Alkylowanie jednej cząsteczki parafiny za pomocą jednej cząsteczki olefinu osiąga się zwykle przez utrzymywanie nadmiaru węglowodoru parafinowego w stosunku do olefinu, najlepiej w stosunku cząsteczkowym 3:1. Przy większych ilościach olefinów przesuwają się reakcje w taki sposób, iż polimeryzacja przeważa nad procesem alkylowania. Własności przeciwstawkowe produktów alkylowania wskazują na to, że główna część wytworzonych produktów składa się z izomerycznych produktów związków o rozgałęzionych łańcuchach. Wprowadzanie grup alkylowych następuje głównie przy środkowych atomach węgla.

Aczkolwiek niniejszy sposób nadaje się zwłaszcza do produktów gazowych, otrzymywanych w urządzeniach do krakowania,



W tym celu umieszcza się 100 części wagowych izobutanu oraz 5 części wagowych doskonale rozdrobnionego niklu w wyłożonym niklem autoklawie, po czym doprowadza się pod ciśnieniem 25 części wagowych bezwodnego fluorowodoru oraz 35 części wagowych fluorku boru. W ciągu czterech do pięciu godzin utrzymuje się temperaturę reakcji przy 0°, i stopniowo dodaje się ciekłą mieszaninę złożoną z 300 części wagowych izobutanu i 300 części wagowych butenów mieszając stale mechanicznie zawartość autoklawu.

Pod koniec postępowania zasadniczo cała ilość butenów przereagowała z izobutanem na produkt ciekły, bezbarwny jak woda, który w ilości 98% wrze poniżej 205°C, a który w 80% składa się z mieszaniny izooktanów. 70% produktu tego wrze w granicach od 110° — 112°C i posiada współczynnik załamania 1, co wskazuje iż

można go również zastosować do innych procesów. Polega on zasadniczo na działaniu olefinów gazowych, które normalnie są gazami, na parafiny albo mieszaniny tychże w temperaturach wyżej wymienionych, przy czym reakcję alkylowania przyspiesza się za pomocą odpowiednich katalizatorów, tak iż proces alkylowania jest reakcją przeważającą nad zwykłą polimeryzacją olefinów.

Poniższe przykłady służą do wyjaśnienia sposobu przeprowadzania procesu oraz przedstawiania wyników uzyskanych przy tym postępowaniu.

Przykład I. Izobutan alkyluje się mniej więcej równocząsteczkową mieszaniną 1 - i 2 - n - butenów. Alkylowanie izobutanu za pomocą np. 1 - n - butanu przebiegać może następująco:

prawdopodobnie jest to głównie 2,2,3 - trójmetylopentan.

Przykład II. Alkylowano izobutan za pomocą izobutenów, stosując zasadniczo te same ilości składników reakcyjnych i katalizatorów, jak w przykładzie I. W tym przypadku wrze jednakże 85% produktu normalnie ciekłego w granicach wrzenia oktanów, a destylacja i inne analityczne dane wskazują, że głównym produktem jest mieszanina 2,2,4 - trójmetylopentanu i 2,2,3 - trójmetylopentanu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania niskowrzących alkylowanych węglowodorów parafinowych ciekłych w normalnych warunkach za pomocą alkylowania węglowodorów parafinowych, które normalnie są gazami, węglowodorami olefinowymi, które w nor-

malnych warunkach są gazami, znamien-ny tym, że wymienione węglowodory zawierające 3 lub 4 atomy węgla w cząsteczce traktuje się wspomnianymi węglowodora-rami olefinowymi w granicach temperatur mniej więcej od minus 50°C do plus 10°C w obecności fluorku boru, niklu i mniej-szych ilości fluorowodoru lub wody wzglę-dnie fluorowodoru i wody.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że izobutan alkyluje się etylenem, propylenem, izobutylenem lub normalnymi butylenami w granicach temperatur od mi-nus 50° do plus 10°C w obecności fluor-ku boru, niklu i mniejszych ilości fluoro-wodoru lub wody względnie fluorowodoru i wody.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tym, że produkty ciekłe otrzymane za pomocą alkylowania poddaje się frak-cjonowaniu w celu uzyskania frakcji wrzą-cych w granicach wrzenia gazoliny.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-mienny tym, że wspomniane węglowodory parafinowe traktuje się mniejszą ilością niż różnocząsteczkową wspomnianych wę-głowodórów olefinowych, najlepiej w sto-sunku cząsteczkowym wynoszącym mniej więcej 3:1.

U n i v e r s a l O i l P r o d u c t s C o.

Zastępca: inż. F. Winnicki

rzecznik patentowy