

URZĄD PATENTOWY



C07c 5/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33464

Kl. 12 o, 1/02

N. V. Internationale Hydrogeneeringsoctröoien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy)

Sposób uwodorniania płynnych polimerów olefinowych

Zgłoszono 2 czerwca 1938 r.

Udzielono 12 czerwca 1948 r.

Pierwszeństwo: 11 czerwca 1937 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy uwodorniania płynnych polimerów olefinów, wrzających w granicach wrzenia benzyny.

Proponowano już przemianę olefinów na nasycone węglowodory przez traktowanie wodorem w obecności katalizatorów uwodorniających w temperaturze podwyższonej.

Obecnie stwierdzono, iż można przemieniać płynne polimery olefinów, wrzące w granicach wrzenia benzyny, w węglowodory nasycone w sposób szczególnie korzystny jeżeli uwodornianie przeprowadza się w obecności katalizatorów, zawierających siarczki molibdenu lub wolframu al-

bo oba te siarczki (składnik *a*) razem z siarczkiem niklu lub kobaltu albo obydwooma tymi siarczkami (składnik *b*). Najlepsze są mieszaniny zawierające siarczki wolframu i niklu.

Składniki *a* i *b* stosuje się w różnych stosunkach ilościowych, zwykle od 30% do 70% jednego ze składników.

W praktyce stosuje się katalizatory składające się całkowicie ze składników *a* i *b*. Jednakże, o ile to jest pożądane, można dodawać innych katalicznie aktywnych substancji lub aktywatorów, jak tlenek glinu, tlenek magnezu, węglan magnezu a zwłaszcza inne siarczki, jak siarczek cyn-

ku, wanadu lub żelaza albo materiały nośne jak ziemia krzemkowa.

Składniki katalityczne stosuje się najlepiej w stanie doskonale zmieszanym, przy czym do wyrobu mieszaniny katalitycznej można stosować dowolną nadającą się metodę, np. sposoby wytwarzania mieszanin katalitycznych opisane w patencie nr 31 684 albo sposoby podobne.

Uwodornianie przeprowadza się zwykle w temperaturach leżących między 150°C i 350°C , a zwłaszcza między 175°C i 275°C i pod ciśnieniem wyższym od 20 atm, najlepiej wyższym od 50 atm., np 100, 200, 250 atm. albo wyższym, stosując nadmiar wodoru. Przez aparaturę przepuszcza się co najmniej 0,4 kg materiału wyjściowego na 1 litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu godziny.

Sposób nadaje się zwłaszcza do przemiany dwuizobutenu na izooktan lub mieszaniny oktenów na mieszaninę oktanów albo do przemiany trójizobutenu na odpowiednio nasycone węglowodory. Ewentualnie można uwodorniać razem z płynnymi olefinami wrzącymi w granicach wrzenia benzyny jeszcze inne płynne węglowodory. Otrzymane produkty nadają się doskonale jako paliwo do silników o wysokiej liczbie oktanowej.

Sposób według wynalazku posiada liczne zalety. Przede wszystkim stosowany katalizator jest bardzo odporny na zatrucie, tak iż materiał wyjściowy i gazy uwodorniające nie muszą być bardzo czyste. Dzięki temu zachowuje katalizator swą aktywność, praktycznie licząc, przez nieograniczony czas i nie wymaga odnowienia ani regeneracji. Ponadto wydajność przy tym sposobie dla danej przestrzeni reakcyjnej jest bardzo duża i następuje zasadniczo tylko nasycenie polimerów bez krakingu.

W niżej podanych przykładach wykonywania sposobu według wynalazku, podane procenty oznaczają procenty wagowe o ile inaczej nie zaznaczono.

Przykład I. Dwuizobuten i wodór w stosunku 5 m^3 wodoru na 1 kg dwuizobutenu przeprowadza się w temperaturze 215°C i pod ciśnieniem 250 atm ponad katalizatorem, składającym się z 2 części cząsteczkowych dwusiarczku wolframu i 1 części cząsteczkowej siarczku niklowego. Przez aparaturę przeprowadza się 1 kg dwuizobutenu na 1 litr przestrzeni reakcyjnej w ciągu 1 godziny. W ten sposób otrzymuje się praktycznie czysty izooktan obok tylko 0,5% węglowodorów gazowych. Liczba bromowa produktu wynosi 0,2.

Jeżeli w tych samych warunkach zastępuje się jako katalizator sam dwusiarek wolframu otrzymuje się 8% gazowych węglowodorów.

Jeżeli zastosuje się katalizator, składający się z 2 części cząsteczkowych dwusiarczku molibdenu i 1 części cząsteczkowej siarczku miedzi w temperaturze 215°C i pod ciśnieniem 250 atm., przepuszczając tylko 0,5 kg materiału wyjściowego na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę, wówczas otrzymuje się produkt o liczbie bromowej większej niż 3. Jeżeli w tej mieszaninie katalitycznej zastąpi się siarek miedzi, siarczkiem srebra, otrzymuje się wyniki podobne.

Katalizator, złożony z wodorotlenku chromu i siarczku niklu, daje nawet w temperaturze 250°C przy zachowaniu innych warunków niezmiennych produkt niedostatecznie uwodorniony.

Przykład II. Surową frakcję trójizobutenu przeprowadza się w ilości 0,8 kg na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę razem z 5 m^3 wodoru na 1 kg materiału wyjściowego w temperaturze 235°C i pod ciśnieniem 250 atm ponad katalizatorem składającym się z 2 części cząsteczkowych dwusiarczku wolframu i 1 części cząsteczkowej siarczku niklu. Otrzymuje się produkt w liczbie bromowej 0,4.

Nie stosuje się według wynalazku katalizatorów zawierających jako nośnik lub

składnik katalizatora ziemie białe, które nie dają galaretkowatych mas przy traktowaniu w ciągu jednej godziny płynnym środkiem spęczniającym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodorniania płynnych polimerów olefinowych, wrzących w granicach wrzenia benzyny, znamienny tym, że uwodornianie przeprowadza się w obecności katalizatorów, zawierających siarczki molibdenu lub wolframu albo oba te siarczki razem z siarczkiem niklu lub kobaltu albo obydwoma tymi siarczками.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizatory zawierające od 30% do 70% jednego ze składników.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że stosuje się katalizator składający się z dwusiarczku wolframu i siarczku niklu.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się temperatury leżące między 175° C i 275° C.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się nadmiar wodoru pod ciśnieniem co najmniej 50 atm.

N. V. Internationale
Hydrogeneerings- en
Maatschappij
(International Hydrogenation Patents
Company)

Zastępca: Mgr. Andrzej Au-
rzejczak, inżynier patentowy