

Warszawa, 22 czerwca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 13/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21539.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób rozszczepiającego uwodorniania olejów.

Zgłoszono 25 października 1933 r.

Udzielono 18 maja 1935 r.

Pierwszeństwo: 12 listopada 1932 r. (Niemcy).

Wiadomo już, że można oleje średnie lub benzyny przez rozszczepianie albo uwodornianie rozszczepiające pod ciśnieniem przeprowadzić w paliwo do silników, niepowodujące stukania. Przy powyższem postępowaniu tworzą się łatwo wysokowrzące produkty polimeryzacji, osadzające się na katalizatorze i osłabiające jego skuteczność.

Obecnie stwierdzono, że można uniknąć powyższej przeszkody, jeśli oleje średnie lub benzyny prowadzi się przez strefę reakcyjną sposobem ciągłym z dodatkiem małych ilości drobno rozdzielonych katalizatorów pod wysokim ciśnieniem w fazie ciekłej lub powyżej temperatury krytycznej produktów wyjściowych.

Jako katalizatory wchodzą w rachubę

metale lub związki metali, jak tlenki, siarczki, siarczany, fosforany, azotany i podobne. Zwłaszcza nadają się metale grupy 5 i 6 układu okresowego oraz ren lub jego związki. Ponadto można stosować również chlorowce, jak jod, chlor lub brom, lub ich związki z wodorem, metalem albo metaloidem, np. organiczne związki chlorowca, najlepiej w połączeniu ze związkami metali. Tak samo wchodzi w rachubę również kwasy, jak kwas siarkowy, azotowy, organiczne kwasy sulfonowe i podobne, które utrudniają tworzenie się asfaltów. Okazało się bardzo korzystnem umieszczanie katalizatora na mialko rozdrobnionych nośnikach, np. na węglu aktywnym, koksie z węgla brunatnego, koksie z węgla kamiennego, aktywnym

kwasic krzemowym, bauksycie, czerepach z wypalanej glinki, kwarcu, azbeście, ziemi folarskiej, magnezji i t. d. Nośnik można uprzednio potraktować kwasem.

Drobno zmielone katalizatory dodaje się do materiału wyjściowego w ilościach np. $0.1 \div 3\%$ lub nieco większych.

W celu przeprowadzenia procesu można produkt wyjściowy, zadany katalizatorem, podgrzać w podgrzewaczu elektrycznie lub płomieniem do temperatury reakcji i następnie prowadzić przez naczynie reakcyjne, np. węzownice. Produkty reakcyjne prowadzi się następnie najlepiej do drugiego naczynia, w którym następuje oddzielenie uszlachetnionego oleju średniego i benzyny od katalizatora i wysokocząsteczkowych składników. Następuje to np. w ten sposób, że niskowrzące składniki, jak benzyna i olej średni, przeprowadza się w parę i odbiera w górnej części naczynia, podczas gdy katalizator razem z produktami polimeryzacji, utworzonymi w czasie reakcji, odprowadza się z dołu naczynia. Katalizator, który stracił swą aktywność wskutek osadzenia się na nim produktów polimeryzacji można regenerować, jednakże przeważnie nie jest to konieczne, ponieważ stosuje się go tylko w nieznacznej ilości. Natomiast dobrze jest dodawać katalizatora dopiero po podgrzaniu albo stopniowo. Oddzielenie katalizatora można uskutecznić również w samym naczyniu reakcyjnym.

Temperatura reakcji wynosi np. $400^{\circ} \div 600^{\circ}\text{C}$, najlepiej $450^{\circ} \div 550^{\circ}\text{C}$. Ciśnienie stosuje się ponad 30 atm, najlepiej 80 atm lub więcej, na przykład 150, 200, 500 lub 1000 atm. W celu zachowania ciekłej fazy korzystnie jest dodać do traktowanego oleju średniego lub benzyny innych wyżej wrzających węglowodorów, najlepiej cyklicznych (np. olejów smoły pogazowej) w małych ilościach.

Przemiana benzyn i olejów średnich w paliwo do silników, niepowodujące stukania, następuje stale w obecności świeżego

katalizatora, ponieważ utworzone produkty polimeryzacji odprowadza się stale łącznie z zużytym katalizatorem.

Benzyny, otrzymane według niniejszego sposobu, można stosować jako paliwo do silników, niepowodujące stukania; gorsze benzyny można poddać całkowicie lub częściowo ponownemu działaniu ciepła. Otrzymane oleje średnie nadają się znakomicie dzięki małej zawartości wodoru do wytwarzania dobrych paliw do silników przez rozszczepianie lub uwodornianie katalityczne pod ciśnieniem, najlepiej w temperaturach 500°C i powyżej.

Otrzymane przytem produkty oraz wyżej wymienione oleje średnie nadają się również do innych celów, np. jako rozpuszczalniki.

Można również ubogie w wodór oleje średnie (oprócz benzyny), otrzymane według niniejszego sposobu, przeprowadzić przez uwodornianie pod ciśnieniem w warunkach, sprzyjających uwodornianiu, np. w obecności siarczków metali lub pod silnie zwiększonym ciśnieniem albo w obecności siarczków metali oraz pod silnie zwiększonym ciśnieniem, z dużą wydajnością w benzynę, którą można przeprowadzić całkowicie lub częściowo znanym sposobem, najlepiej przez katalityczne uwodornienie pod ciśnieniem, w paliwo, niepowodujące stukania.

Okazało się ponadto, że niniejszy sposób nadaje się również do uwodorniania pod ciśnieniem w celach rafinacji węglowodorów, jak olejów średnich, benzyn, benzolu i innych olejów aromatycznych, w których wielokrotnie nienasycone związki oraz inne zanieczyszczenia powodują również wytwarzanie się szkodliwych osadów.

Jako surowce wchodzi w rachubę benzyna surowa, surowy benzol, surowa nafta, surowy olej gazowy i t. d. Powyższe surowce mogą pochodzić z olejów mineralnych lub mazi różnego pochodzenia, np. z suchej destylacji. Również benzyny lub oleje średnie, otrzymane przez uwodornianie pod ciśnie-

niem bez użycia katalizatorów albo przez krakowanie w fazie ciekłej lub gazowej pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, można z korzyścią rafinować podanym sposobem.

Produkty wyjściowe zadaje się np. mialko zmielonym katalizatorem w ilości $0.1 \div 3\%$ lub większej, ogrzewa w obecności wodoru do temperatury reakcji i następnie prowadzi w temperaturach od 300° do 450°C przez przestrzeń reakcyjną, przyczem czas działania w tej przestrzeni obiera się tak, aby nie tworzyły się znaczniejsze ilości niskowrzących składników. Przy postępowaniu z wodorem używa się najlepiej mniej niż 300 l wodoru na 1 kg oleju. Jako katalizatory wchodzi w rachubę wyżej wymienione związki. Użyte ciśnienie wynosi więcej niż 30 atm, np. 50 albo 100 i więcej atmosfer. Benzyny lub oleje średnie, traktowane sposobem opisanym, są praktycznie wolne od siarki, posiadają dobry zapach i barwę oraz nie posiadają takich składników, które są skłonne do żywiczenia, ponadto posiadają korzystne własności pod względem stukania. Produkty wytworzone można poddać następnie działaniu ciepła, jak krakowaniu lub uwodornianiu pod ciśnieniem w stanie pary lub w postaci cieczy w temperaturach $250^{\circ} \div 500^{\circ}\text{C}$ lub powyżej, np. $500^{\circ}\text{C} \div 700^{\circ}\text{C}$. Można w ten sposób wytwarzać z dobrą wydajnością z oleju średniego benzynę albo polepszyć własności benzyny pod względem stukania.

Przykład I. Olej średni z niemieckiego oleju skalnego o punkcie anilinowym 59°C , zawierający 8% składników, wrzących powyżej 325°C , ogrzewa się razem z wodorem przy 200 atm ciśnienia ogólnego w węzownicy podgrzewacza do 500°C . Oddzielna pompa doprowadza się do produktu wyjściowego do węzownicy podgrzewacza 1% 30%-owej zawiesiny drobno zmielonego katalizatora we frakcji tego samego oleju, wrzącej powyżej 275°C . Katalizator jest utworzony z węgla aktywnego, nasyconego

2% kwasu molibdenowego i 2% bromku cyanowego. Produkt wyjściowy z dodatkiem katalizatora prowadzi się razem z wodorem do przyległej komory reakcyjnej, w której następuje przemiana w temperaturze 500°C . Produkty, wychodzące z komory reakcyjnej, chłodzi się i rozpręża. Ilości wymierza się tak, aby na 1 litr objętości pieca przypadało około 1 kg ciekłych produktów na 1 godzinę, a wodoru dodaje się tyle, aby na 1 kg produktu końcowego przypadało 30 litrów wodoru. Produkt końcowy zawiera 43% wagowych benzyny oraz 50% oleju średniego o punkcie anilinowym 20°C , wrzącego do 325°C , który przedstawia świetny materiał wyjściowy do wytwarzania benzyn, niepowodujących stukania, przez uwodornianie pod ciśnieniem.

Jeśli zamiast wymienionego oleju średniego stosuje się olej o mniej więcej jednakowej krzywej wrzenia i o punkcie anilinowym 40°C , otrzymuje się produkt, zawierający 33% benzyny oraz 60% oleju średniego o punkcie anilinowym — 4°C .

Jeśli na wstępie wymieniony produkt wyjściowy traktuje się przy 40 atm i w temperaturze 480°C tak, aby około 1,5 kg ciekłego produktu otrzymać na 1 litr objętości pieca w ciągu 1 godziny, a ilość całkowita wodoru wynosi 10 litrów na 1 kg otrzymanego produktu, otrzymuje się produkt końcowy, zawierający 24% benzyny i 68% oleju średniego o punkcie anilinowym 28°C , wrzącego do 325°C . Zamiast wyżej wymienionego katalizatora można z równym skutkiem stosować katalizator, składający się z aktywnego koksu z węgla brunatnego, nasyconego 20% siarczanu żelaza lub 10% siarczanu niklu i traktowanego siarkowodorem.

Przykład II. Olej średni o punkcie anilinowym 59°C miesza się z 1% węgla aktywnego, nasyconego 15% siarczanu żelaza w roztworze wodnym, i prowadzi w temperaturze 480°C i pod ciśnieniem 50 atm bez dodatku wodoru przez naczynie reakcyjne. Ła-

dunek wynosi 2,5 kg oleju średniego na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę. Otrzymuje się 21% benzyny i 66% oleju średniego o punkcie anilinowym 24°C.

Przykład III. Surowy benzol ciężki o ciężarze właściwym 0.964, granicach wrzenia 180° — 216°C, liczbie jodowej 107 i próbie żywiczności 1,1 g na 100 cm³ (przez benzol przedmuchuje się w temperaturze 100°C 3 godziny tlen i pozostałość po odparowaniu waży się) oraz zawartości siarki 0.19% zadaje się 10% mieszaniny, składającej się z 10% koloidalnego katalizatora i 90% ciężkiego oleju z mazi pogazowej. Jako katalizator stosuje się węgiel aktywny, nasycony 2% kwasu molibdenowego. Ilość katalizatora wynosi zatem 1%, licząc na benzol ciężki. Materiał wyjściowy ogrzewa się razem z wodorem przy 200 atm do 410°C i prowadzi przez przestrzeń reakcyjną. Produkt reakcji chłodzi się następnie i oddziela od gazów. Ilość zawartego w produkcie wodoru wynosi, w przeliczeniu na 1 atm, 40 litrów na 1 kg benzolu ciężkiego. Od produktu reakcji oddziela się katalizator, np. przez osadzenie i odwirowanie, benzol ciężki zaś oddestylowuje się od oleju ciężkiego. Rafinowany benzol ciężki posiada ciężar właściwy 0.934, granice wrzenia 175° — 216°C, liczbę jodową 9, próbę żywiczności 0.012 g/100 cm³ i zawartość siarki 0.0015%. Przy użyciu w silniku zesmalanie nie następuje. Dzięki wysokiej liczbie oktanowej (113) stanowi ten produkt nadzwyczaj cenne paliwo do silników, mogące być zastosowane jako dodatek przeciw stukaniu.

Przykład IV. Nierafinowaną benzynę krakową prowadzi się z dodatkiem katalizatora, zmieszanego z olejem ciężkim z mazi pogazowej, opisanego w poprzednim przykładzie, razem z wodorem pod ciśnieniem 200 atm i w temperaturze 450°C, to jest powyżej temperatury krytycznej, przez przestrzeń reakcyjną. W celu uniknięcia osadzenia się katalizatora utrzymuje się zawartość przestrzeni reakcyjnej w ruchu przez pompowanie lub mieszanie. Otrzymuje się rafinowaną benzynę, niepowodującą stukania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozszczepiającego uwodorniania olejów średnich i benzyn przez ogrzewanie, ewentualnie w obecności gazów, zwłaszcza wodoru, znamienny tem, że produkty wyjściowe w fazie ciekłej albo powyżej temperatury krytycznej prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem wraz z dodatkiem małych ilości doskonale rozdrobnionych katalizatorów sposobem ciągłym przez przestrzeń reakcyjną i, ewentualnie, poddaje otrzymane produkty całkowicie lub częściowo ponownemu traktowaniu ciepłem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się katalizator, umieszczony na miazko rozdrobnionych nośnikach.

International Hydrogenation
Patents Company Limited.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.