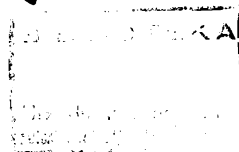


URZĄD PATENTOWY

G10g 37/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20501.

Kl. 23 b, 1/04.

Houdry Process Corporation
(Dover, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób katalitycznego rozszczepiania węglowodorów.

Zgłoszono 29 stycznia 1932 r.

Udzielono 15 września 1934 r.

Pierwszeństwo: 30 stycznia 1931 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego rozszczepiania w umiarkowanej temperaturze i pod ciśnieniem, nieprzewyższającym zasadniczo ciśnienia atmosferycznego, wszelkich węglowodorów, wrzących wyżej od ogólnie używanych benzyn i paliw do silników, na paliwa silnikowe, wolne od siarki, posiadające wielką trwałość oraz niewywołujące stukania przy spalaniu w silnikach. Sposobem tym można również obok lekkich węglowodorów otrzymywać częściowo produkty cięższe, takie, jak oleje do smarowania, odznaczające się dużą lepkością i trwałością i niezawierające siarki.

Sposób według wynalazku polega na stosowaniu w odpowiednich temperaturach kolejno szeregu katalizatorów, których oddzielne stosowanie nie jest nowe.

Na rysunku przedstawiono schematycznie urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Przerabiany olej węglowodorowy doprowadza się do górnej części komory 1 na płyty 2, na których ogrzewa się on w cienkich warstwach, poczem przenika w masę 3, w wysokim stopniu porowatą, lecz nie posiadającą własności adsorbcyjnych lub katalitycznych. Masę tę mogą stanowić małe kawałki porowatego fajansu. W ma-

sie tej doprowadza się olej stopniowo do temperatury parowania. Do górnej części komory 1 doprowadza się również parę wodną.

Dolny koniec komory parowania łączy się bezpośrednio z górnym końcem komory do rozszczepiania 4, zawierającej jedną z mas katalitycznych według wynalazku. Masa 5 składa się z krzemianu adsorbcyjnego, np. ziemi fulerskiej, frankonitu lub aktywowanej glinki. Materiał kształtuje się najkorzystniej w małe rurki lub pierścienie tak, aby otrzymać masę, przez którą mogą łatwo przenikać pary oleju. Chociaż krzemian adsorbcyjny może działać skutecznie jako katalizator sam przez się, okazało się korzystnym dodawanie do niego przy przeróbce niektórych węglowodorów małej ilości tlenku glinu. Obie komory 1 i 4 są umieszczone w piecu 6 tak, że można je w odpowiedni sposób podgrzewać.

Z dolnego końca komory katalitycznej 4 pary oleju wraz z parą wodną można odprowadzać rurą 7 do wieży frakcyjnej 8. Pary, nieskroplone w tej wieży, przechodzą następnie rurą 9 do komory, zawierającej drugą masę katalityczną 11. Jeżeli chce się wszystkie produkty z komory 4 poddać działaniu masy katalitycznej 11, wówczas omija się wieżę 8 i przeprowadza pary wprost z komory 4 rurami 7, 10 i 9 do komory z masą katalityczną 11.

Masa katalityczna 11 składa się z nieczynnego porowatego podłoża, np. z kawałków porowatego fajansu, na którym osadzono metal, łatwo reagujący z siarką, np. nikiel, kobalt lub miedź. Masę najlepiej jest sporządzić przez nasycenie podłoża solą metalu, np. azotanem, i następnie ogrzanie w celu zamiany soli na tlenek.

Po przejściu przez masę katalityczną 11 pary przechodzą do komory, zawierającej trzecią masę katalityczną 13. Podłożem tej masy jest również krzemian adsorbcyjny, np. aktywowana glinka lub żel krzemionkowy, który można ukształtować w postaci

małych rurek. W przypadku stosowania niektórych glin pożądany jest niewielki dodatek (do 3%) tlenku glinu, w celu zabezpieczenia masy przed stopieniem podczas reakcji. Na podłożu osadza się małą ilość (około 1%) metalicznego niklu lub kobaltu najlepiej przez dodanie wodorotlenku metalu do krzemianu i następnie ogrzewanie oraz redukcję. Otrzymuje się w ten sposób osad metalu w postaci chemicznie czynnej.

Po przejściu przez masę katalityczną 13 pary przechodzą rurą 14 do wieży frakcyjnej 15. Z wieży tej nieskroplone pary i gazy przechodzą rurą 16 do skraplacza 17 i odbieralnika 18. W razie użycia wieży frakcyjnej 8 nie potrzeba stosować wieży 15. W tym przypadku omija się wieżę 15 i pary kieruje rurami 14, 19 i 16 wprost do skraplacza 17.

Na rysunku przedstawiono aparat, posiadający dwie wieże frakcyjne. W praktyce jednakże, gdy chodzi o wytwarzanie pewnego określonego produktu, stosuje się zwykle aparaty, zaopatrzone tylko w jedną taką wieżę. Jeśli z węglowodoru ciężkiego wytwarza się benzynę lub inne lekkie paliwo do silników, wówczas stosuje się wieżę frakcyjną, umieszczoną w ten sposób jak wieża 8, tak że tylko składniki o niskim punkcie wrzenia, z których ma się otrzymać żądany produkt, przechodzą przez masy katalityczne 11 i 13, podczas gdy kondensat z wieży 8 zawraca się zpowrotem do komory 4. Jeśli chce się otrzymać produkt taki, jak np. olej do smarowania, a produkty o niskim punkcie wrzenia są niepożądane, wówczas wszystkie pary przepuszcza się przez masy katalityczne 11 i 13, a potem dopiero odbywa się frakcjonowane skraplanie. W tym przypadku stosuje się wieżę frakcyjną, umieszczoną w ten sposób jak wieża 15, i z dna tej wieży odprowadza się oczyszczone produkty o wysokim punkcie wrzenia.

Na początku normalnego działania aparatu masa katalityczna 11 posiada postać

metaliczną i jest silnie rozdrobniona; to samo odnosi się do metalu w komorze 13. Metal lub metale, użyte w komorze 4, jako dodatek do krzemianu adsorbacyjnego, posiadają postać tlenków. Ciśnienie, panujące w całym aparacie, nie jest większe od ciśnienia, koniecznego do wywołania przepływu par przez aparaturę, to znaczy jest nieco większe od ciśnienia atmosferycznego. W niektórych przypadkach pożądane jest nawet pracować przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego. Temperaturę w komorze 1 i szybkość doprowadzania oleju tak się reguluje, aby w miarę możliwości parowanie oleju było ukończone z chwilą jego dojścia do komory 4. Parowanie to potęguje wprowadzana równocześnie para wodna, która miesza się dokładnie z parami oleju w masie 3. Masę katalityczną 5 utrzymuje się w temperaturze, zależnej od własności surowego materiału oraz od stopnia i charakteru żądanej przemiany. W praktyce temperatura będzie się wahała między 290°C i 550°C. Działanie masy katalitycznej 5 na materiał przerabiany powoduje szereg reakcji chemicznych. W ogólności działanie to powoduje całkowity rozkład pewnej ilości materiału z wytworzeniem wolnego węgla i gazów stałych oraz wytwarzanie pewnej ilości związków aromatycznych i nienasyconych. Nieorganiczne związki siarki zostają całkowicie, a organiczne w 70 – 80%, zamienione na siarkowodór.

Pierwszym zadaniem drugiej masy katalitycznej 11 jest usunięcie siarki. Dzieje się to wskutek reakcji między siarkowodorem i metalem, przyczem metal zostaje zamieniony na siarczek metalu. Masa 11 powoduje również dalszą przemianę oleju, a mianowicie zwiększa ilość związków nienasyconych. W komorze, zawierającej masę 11, można utrzymywać temperaturę między 300°C i 400°C, najlepsze jednak wyniki otrzymuje się w temperaturze 350°C.

Produkty, wychodzące z tej komory, są niestale i zawierają niepożądane barwniki.

Niedogodności te usuwa ostatnia masa katalityczna 13, która zatrzymuje również pozostałe niewielkie ilości siarki. Masę tę utrzymuje się w temperaturze między 150°C i 320°C, najlepsze jednak wyniki daje temperatura 290°C.

Para wodna nie ulega w czasie procesu rozkładowi, nie bierze też udziału w reakcji chemicznej i zostaje całkowicie odzyskana w skraplaczu 17. Rola pary wodnej polega na ułatwianiu parowania i ruchu oleju, a poza tem zapobiega ona zaabsorbowaniu produktów reakcji przez katalizatory, co przeszkadzałoby ciągłemu i skutecznemu przebiegowi procesu.

Katalizatory ulegają zanieczyszczeniu podczas przebiegu procesu, mianowicie masa katalityczna 5 — wskutek osadzania się wolnego węgla, a masy katalityczne 11 i 13 — wskutek przejścia metali w siarczki. Wskutek tego też należy od czasu do czasu katalizatory te odświeżać, co można uskutecznić w znany sposób przez przepuszczenie przez nie powietrza, które utlenia siarkę i węgiel. Tlenki metali, które wytworzą się przytem w masach katalitycznych 11 i 13, redukuje się następnie, przepuszczając wodór lub gaz, zawierający węglowodory bogate w wodór. Sposób reaktywacji nie jest dokładniej opisany, ponieważ stanowi przedmiot innych patentów.

Surowiec, użyty w niniejszym procesie, może być dowolnym olejem węglowodorowym. Produktem wytworzonym może być, jak wspomniano, lotna benzyna lub inne paliwo do silników, albo też produkt o wyższym punkcie wrzenia, jak np. olej smarowy. W każdym przypadku otrzymuje się pewną ilość lotnego paliwa silnikowego, które jest bezbarwne, wolne od siarki, posiada miłą woń, jest bardzo trwałe i posiada własności niewywoływania stukania przy spalaniu w silniku. Typowe paliwo, otrzymywane w ten sposób, zawiera około 45% parafin, 16% naftenów, 30% związków aromatycznych i 9% trwałych związków

ków nienasyconych, jego ciężar właściwy waha się między 0,730 i 0,760 zależnie od surowca, a krzywa destylacji jest praktycznie linią prostą.

Jeżeli chce się przerobić surowiec wyłącznie na paliwo silnikowe, wówczas ciężki kondensat, zbierający się w wieży frakcyjnej, poddaje się ponownej przeróbce, w celu rozszczepienia go na lżejsze produkty. W tym przypadku w komorze 4 należy stosować wyższą temperaturę, ponieważ ponownie traktowany materiał jest bardziej odporny na rozkład.

Jeżeli zaś celem procesu jest otrzymanie ulepszanego oleju smarowego, wówczas lekkie paliwo silnikowe jest produktem ubocznym i proces prowadzi się tak, aby ilości paliwa były względnie małe. Sposobem według wynalazku olej zostaje odsiarczony, uwolniony od składników, ulegających łatwo utlenieniu, przy czem w ten sposób można również zwiększyć jego lepkość.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego rozszczepiania węglowodorów pod ciśnieniem atmosferycznym, znamieny tem, że pary węglowodorów wraz z parą wodną poddaje się kolejno najpierw działaniu adsorbującego krzemianu, np. frankonitu lub ziemi florydynowej, w temperaturze $300^{\circ} \pm 550^{\circ}\text{C}$, następnie w temperaturze $300^{\circ} \pm 450^{\circ}\text{C}$ działaniu masy katalitycznej, utworzonej z absorbującego nośnika, na którym osadzono metal taki, jak mikiel, kobalt lub miedź, wreszcie w temperaturze $150^{\circ} \pm 300^{\circ}\text{C}$ działaniu masy katalitycznej, utworzonej z adsorbującego krzemianu, na którym osadzono metal taki, jak nikiel lub kobalt, ewentualnie z dodatkiem tlenku glinu.

Houdry Process Corporation.

Zastępca: inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

