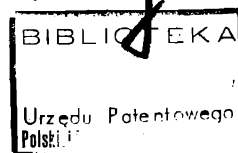


Warszawa, 1 lipca 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 11/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28370.

Kl. 23 b, 1/04.

Universal Oil Products Co.
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób katalitycznej przemiany węglowodorów wyżej wrzących na węglowodory niżej wrzące.

Zgłoszono 10 kwietnia 1937 r.

Udzielono 22 kwietnia 1939 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego traktowania węglowodorów w celu przemiany cięższych i mniej wartościowych części ropy naftowej, np. destylatów i pozostałości ropy, na niżej wrzące produkty przy zastosowaniu podwyższonych temperatur, ciśnień oraz specjalnych katalizatorów. Sposób według wynalazku można również stosować do przeróbki frakcji węglowodorów innego pochodzenia, np. otrzymywanych przy pierwotnej lub wtórnej destylacji różnorodnych naturalnych materiałów węglowych takich, jak węgle, lignity, łupki bitumiczne itd.

Sposobem według wynalazku można otrzymać nisko wrzące frakcje węglowodorów nadające się jako paliwo do silników oraz, przy odpowiednich zmianach w po-

stępowaniu, gazy węglowodorowe, które można zastosować do różnych celów, np. jako paliwo przemysłowe lub domowe, do nawęglania innych gazów o mniejszej wartości opałowej, do wyrobu różnych produktów polimeryzacji oraz do alkylowania węglowodorów nienasyconych, zawartych w takich gazach.

Przy zwykłym krakowaniu ciężkich węglowodorów ciekłych, mającym na celu wytwarzanie paliwa do silników, stosuje się coraz wyższe temperatury i ciśnienia oraz coraz dłuższy czas przeróbki, ponieważ przypuszcza się, że jest to jedyna droga do wytwarzania paliwa w ilości wystarczającej do pokrycia zapotrzebowania na paliwo silnikowe o wybitnych właściwościach przeciwstukowych. Stosowanie temperatur od

510 do 590°C oraz ciśnien około 20 atm lub wyższych wymaga użycia aparatury specjalnie wytrzymałej na te ciśnienia, jest więc rzeczą zrozumiałą, że stosowanie takich warunków przeróbki jest połączone ze zwiększonymi wydatkami oraz zwiększonym niebezpieczeństwem pracy. Okazuje się, że zastosowanie pewnych katalizatorów umożliwia przy stosowaniu niższych temperatur i ciśnień osiągnięcie wyników, jakie otrzymywano dotychczas w znacznie wyższych temperaturach i ciśnieniach bez zastosowania katalizatorów. Jednakże okazało się, że tylko nieliczne katalizatory są dostatecznie tanie, odporne na zatrucie, posiadają odpowiednią strukturę i jednocześnie posiadają zdolność przyspieszania reakcji rozszczepiania w żądanym kierunku. Katalizatory metaliczne, np. nikiel lub kobalt, powodują nadmierne odszczepianie wodoru oraz lekkich gazów węglowodorowych i w dodatku szybko tracą zdolności katalityczne przy przeróbce olejów, zawierających siarkę, z powodu przemiany wymienionych metali na siarczki, które posiadają tylko nieznaczną zdolność katalityczną. Większość tlenków metali, stosowanych jako katalizatory, posiada nieodpowiednią strukturę oraz małą wartość katalityczną.

Sposobem według wynalazku niniejszego przeprowadza się krakowanie stosunkowo ciężkich frakcji węglowodorów w podwyższonych temperaturach oraz pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieco wyższym od atmosferycznego w obecności katalizatorów w postaci stałego kontaktowego materiału krzemionkowego, np. glinki, skaleń, w którym po potraktowaniu go kwasem potasowce i wapniowce zastąpione zostały częściowo innymi pierwiastkami zasadowymi, albo zeolitów, w których potasowce zostały również zastąpione innymi pierwiastkami zasadowymi.

W celu ujęcia charakterystyki katalizatorów stosowanych do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego poniżej podane są trzy grupy związków stanowiących krzemiany.

Do grupy pierwszej należą glinki traktowane kwasami, przy czym należy zaznaczyć, że tylko pewne typy gliniek są odpowiednie do wytwarzania katalizatorów przyspieszających rozszczepianie przerabianych olejów. Zasadniczo glinki są krzemianami glinu o różnym stopniu uwodnienia. Wynika to z tablicy podanej w podręczniku Dana „A system of Mineralogy”, 6 wydanie, str. 684.

Grupa IV. Podział kaolinów.

Nazwa minerału	Wzór	Układ krystalograficzny
kaolinit	$H_4Al_2Si_2O_9$	jednoskośny
haloizyt	$H_4Al_2Si_2O_9 + aq$	bezpostaciowy
newtonit	$H_8Al_2Si_2O_{11} + aq$	romboedryczny
cymolit	$H_6Al_4(SiO_3)_9 + 3aq$	bezpostaciowy
montmorillonit	$H_2Al_2(SiO_3)_4 + n aq$	bezpostaciowy
pirofililit	$H_2Al_2(SiO_3)_4$	jednoskośny
alofan	$Al_2SiO_5 \cdot 5H_2O$	bezpostaciowy
kollyrit	$Al_4SiO_8 \cdot 9H_2O$	bezpostaciowy
szroteryt	$Al_{16}Si_3O_{30} \cdot 30 H_2O$	bezpostaciowy

Z wymienionych gliniek nadaje się najlepiej do traktowania kwasem montmorillonit.

Znane są odmiany montmorillonitu, np. konfolensyt, delanuit, stolpenit, steargilit, saponit, smegnalit, irinit i seweryt.

Wymienione odmiany występują głównie w Europie, chociaż seweryt występuje w Connecticut w Stanach Zjednoczonych Ameryki.

Różne zanieczyszczone odmiany montmorillonitu występują w obszarach pustynnych zachodniej części Stanów Zjednoczonych, np. bentonit lub octait. Odmiany te również mogą służyć do wytwarzania katalizatorów, używanych do wykonywania wynalazku, po potraktowaniu ich kwasami usuwającymi zanieczyszczenia.

Traktowanie kwasem można przeprowadzać za pomocą dowolnego kwasu mineralnego, np. kwasu siarkowego, fosforowego lub solnego, przy czym warunki traktowania pod względem ilości kwasu oraz jego mocy, temperatury i czasu działania zmieniają się zależnie od składu glinki, zwłaszcza w zależności od rodzaju zanieczyszczeń. Doświadczenia wykazały, że nadmiar kwasu działa szkodliwie na aktywność katalizatora i że (najkorzystniej) należy usunąć w przybliżeniu od jednej trzeciej do połowy związanego tlenu glinu.

Główne zabiegi przy traktowaniu gliniek kwasami polegają na następujących czynnościach, aczkolwiek istnieje możliwość znacznych odmian w szczegółach.

1) Miesza się wysuszoną na powietrzu glinkę z wodnym roztworem kwasu mineralnego w celu otrzymania mętnego roztworu lub też — zwiększając ilość glinki — aż do otrzymania zawiesiny podobnej do pasty. Stopień rozcieńczenia zawiesiny zależy od tego, czy jednorodność łatwo można osiągnąć.

2) Wytrawia się zawiesinę gliny w ciągu dostatecznego czasu w celu zapew-

nienia dokładnego działania kwasu na glinkę. W praktyce jest rzeczą korzystną traktowanie żywą parą, ogrzewanie zawiesiny od zewnątrz naczynia albo od wewnątrz przez zanurzenia od zawiesiny węzownicy parowej.

3) Uzyskaną zawiesinę gliny w roztworze soli glinu i innych zasad pozostawia się, aż do opadnięcia, po czym prze-mywa się glinkę przez dekantację za pomocą ciepłej wody.

4) Odsącza się glinkę na prasach i suszy.

Stosując tak otrzymane glinki jako katalizatory granuluje się je po zwilżeniu małą ilością wody albo kształtuje na kawałki o określonej długości po wyciśnięciu z odpowiedniego urządzenia. Wielkość cząstek zależy od właściwości użytej glinki.

Do grupy drugiej należą skalenie, które poddaje się odpowiedniej przeróbce. Skalenie stanowią glinokrzemiany potasowców i wapniowców, przy czym związki potasowców i wapniowców stanowią mieszaninę izomorficzną. Ogólny wzór skalenia jest $(R, R') AlSi_3O_8$, przy czym R oznacza potasowiec, zwykle sól lub potas, a R' oznacza wapniowiec, zwykle wapń lub bar.

Poniższa tabela podaje nazwy i wzory głównych minerałów grupy skalenia i wzięta jest z podręcznika Dana „A system of Mineralogy” 6 wydanie str. 314.

Grupa skalenia

A. Jednoskośna grupa.

Ortoklaz	$KAlSi_3O_8$
Na - Ortoklaz	$(K, Na) AlSi_3O_8$
Hyalofan	$(K_2Ba) Al_2Si_4O_{12}$

B. Grupa trójskośna.

Mikroclin	$KAlSi_3O_8$
Na - Mikroclin	$(K, Na) AlSi_3O_8$
Anortoklaz	$(Na, K) AlSi_3O_8$

Albit - anortyt.

Albit	$NaAlSi_3O_8$
{ Oligoklaz }	{ $nNaAlSi_3O_8$ }
{ Andezyt }	
{ Labradoryt }	{ $mCaAl_2Si_2O_8$ }
Anortyt	$CaAl_2Si_2O_8$

Ogólną cechą minerałów skaleni jest ich krystalizacja w układzie jedno lub trójskośnym, łupliwość w dwóch kierunkach pod kątem 90° , twardość zawarta w granicach 6 i $6\frac{1}{2}$, ciężar właściwy od 2,55 do 2,75, a kolor jest biały albo bladożółty, czerwony lub zielony.

W celu otrzymywania katalizatorów, nadających się do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego, zmienia się chemiczne i fizyczne właściwości minerałów skaleniovych, które występują w przyrodzie w dużych ilościach i są stosunkowo tanie, przez zastąpienie potasowców i wapniowców metalami cięższymi. Postępowanie zmierzające do wymiany zasad obejmuje kilka okresów.

1) Praży się odpowiednie mieszaniny skalenia, wapna oraz chlorku wapnia.

2) Przemywa się wyprażoną mieszaninę w celu usunięcia związków rozpuszczalnych w wodzie, głównie chlorków sodu i potasu.

3) Traktuje się zmieniony skaień kwasem mineralnym i następnie wymywa związki rozpuszczone w tym kwasie.

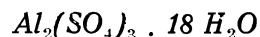
4) Traktuje się skaień roztworem soli metali ciężkich, głównie siarczanami, w celu wprowadzenia metalu cięższego.

Poniższy przykład podaje sposób wytwarzania ze skalenia katalizatora służącego do krakowania.

Po 500 części wagowych doskonale rozdrobionego ortoklazu, wapna i chlorku wapnia zmieszano dokładnie i prażono w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze $650^\circ C$. Częściowo stopioną mieszaninę pozosta-

wiono do ostygnięcia, zmielono i przemyto około 2 objętościami wody. Przy tym przemywaniu otrzymano dużą ilość roztworu chlorku potasu, a po jego odparowaniu chlorek potasowy.

Przemyty materiał wytrawiono następnie czterema objętościami 10%-owego kwasu solnego, po czym pozostały nierozpuszczalny materiał przemyto wodą najpierw przez dekantację, a następnie na sączku, aż do zaniku reakcji na chlorki. Traktowane cząstki skalenia dodano do wodnego roztworu zawierającego 333 części wagowych uwodnionego siarczanu glinu

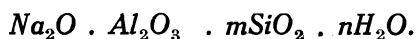


w 3 000 części wagowych wody i zawieszoną gotowano z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej w ciągu około 18 godzin. Otrzymane cząstki przemyto ponownie przez dekantację i w końcu na sączku, aż do zaniku reakcji na siarczany. W ten sposób zastąpiono glinem zasadniczo cały potas w pierwotnym skaleniu.

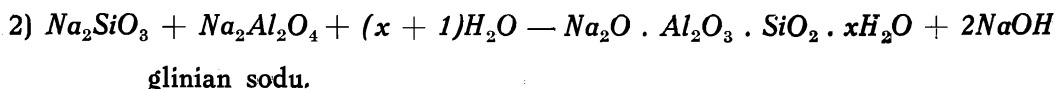
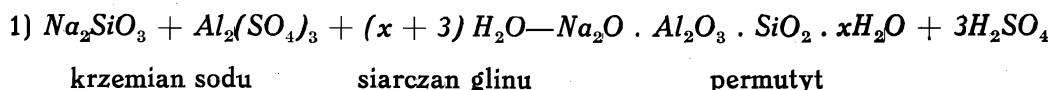
Postępując w ten sam sposób można wytwarzać znaczną ilość różnorodnych katalizatorów stosowanych do krakowania, w których wapniowce i potasowce są podstawione glinem, lecz innymi pierwiastkami, np. żelazem, niklem, kobaltem, chromem, molibdenem, wolframem, cynkiem, kadmem, rtęcią lub miedzią. Tak zmieniony lub podstawiony skaień posiada znacznie spotęgowane właściwości katalityczne w porównaniu ze skaleniem pierwotnym. Przy podstawianiu różnymi pierwiastkami zasadowymi zmieniają się również znacznie właściwości katalityczne.

Do grupy trzeciej należą zeolity, które również stosuje się w postaci zmienionej; obejmują one grupę glinokrzemianów i są spokrewnione ze skaleniem, ponieważ są krzemianami glinu, sodu oraz wapnia i składem swym odpowiadają w pewnych przypadkach składowi uwodnionego ska-

lenia. Najprostszym wzorem przedstawiającym zeolity jest wzór następujący:



W tym wzorze m waha się od 4 do 12, podczas gdy n waha się od 3 do 6 lub jeszcze większej liczby, zależnie od naturalnej odmiany surowca. Związki te są znamienne tym, że posiadają w przybliżeniu jednakową liczbę cząsteczek tlenu potasowca i tlenu glinu oraz zmienne ilości krzemionki i wody. Charakterystyczną cechą zeolitu jest zdolność wymiany potasowca na inne metale, zwłaszcza na wapniowce, przy czym cecha ta jest wykorzystywana do zmękczenia wody, którą przepuszcza się przez warstwę ziarnistego zeolitu tak, iż wapień i magnez, obecne w wodzie, zostają zastąpione potasowcem, znajdującym się w zeolicie. Zdolność powyższa została wykorzystana do wytwarzania zmienionych zeolitów



Aczkolwiek we wszystkich powyższych wzorach można zastąpić sól innymi potasowcami, jednakże w praktyce jest to rzadko stosowane.

Katalizatory o ogólnym charakterze zeolitu do przeprowadzania sposobu według wynalazku wytwarza się przez częściowe lub całkowite zastąpienie potasowców, np. wapniem, magnezem, barem, strontem, cynkiem, glinem, manganem, żelazem, niklem lub miedzią. Wymianę zasad uskutecznia się za pomocą stosunkowo prostych zabiegów, które wynikają z poniższego opisu, przedstawiającego wytwarzanie permutytu glinowego.

100 kg ziarnistego permutytu, w którym

służących jako katalizatory, przy czym stwierdzono, że posiadają one spotęgowaną właściwość katalityczną przy krakowaniu i wytwarzają paliwo silnikowe o dużej wartości przeciwstukowej. Przykłady takiego zastąpienia, mającego na celu wytworzenie katalizatora stosowanego do krakowania, są podane w poniższych ustępach.

Razem z zeolitami występującymi w przyrodzie, które stosuje się do wytwarzania katalizatorów, można stosować również sztucznie wytworzone zeolity, które posiadają nazwę permutytów. Wytwarza się je sposobami różnymi. Na sucho wytwarza się je przez stapianie chińskiej glinki porcelanowej albo kaolinu z kwarcem i węglanem sodu przy odpowiednim dobraniu ilości wagowych tych materiałów. Na mokro można wytwarzać zeolity za pomocą różnych reakcji przedstawionych w poniższych równaniach.

stosunek potasowca do glinu i do krzemionki wynosi 1 : 1 : 6, wprowadzono do roztworu 10 kg siarczanu glinu w 200 l wody. Mieszaninę ogrzewano w ciągu dwóch godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym stałe cząstki przemyto przez dekantację, a następnie odsączono i płukano najpierw za pomocą zimnej, a następnie ciepłej wody, aż do zaniku reakcji na siarczany. Ziarna suszono następnie w temperaturze 250°C, a później w temperaturze około 500°C. Postępując w ten sam sposób i używając innych rozpuszczalnych soli, którymi zastępuje się potasowiec, można wytwarzać inne aktywne i selektywnie krakujące katalizatory.

Katalizatory powyższe posiadają zdol-

ność przyspieszania krakowania, dzięki czemu przy takim samym ładunku oleju w danym urządzeniu można stosować niższe ciśnienie, co pozwala na stosowanie urządzeń o budowie słabszej od budowy urządzeń, w których pracuje się bez katalizatorów. Katalizatory te ulegają tylko słabemu zanieczyszczeniu substancjami zwęglonymi; po zmniejszeniu się ich aktywności regeneruje się je za pomocą powietrza w temperaturze w przybliżeniu takiej, jaką stosuje się w procesie krakowania.

Obecnie stosuje się do krakowania przeważnie urządzenia z węzownicami i komorami, w których olej krakowany przechodzi przez węzownice i doprowadzony zostaje mniej lub bardziej szybko do pożądanej temperatury. Ogrzane produkty wprowadza się następnie do przestrzeni reakcyjnej, w której reakcja przemiany zostaje zasadniczo ukończona. Dalsze części urządzenia stanowią aparaturę do frakcjonowania produktów w celu usunięcia lekkich destylatów, zawrócenia pośrednich frakcji częściowo przemienionych i usunięcia ciężkich i łatwo zwęglających się pozostałości. W urządzeniach tego rodzaju umieszcza się katalizator zwykle w przestrzeni reakcyjnej jako środek wypełniający, przeważnie w postaci kształtek cylindrycznych albo ziarn przechodzących przez sита o 1 — 8 oczkach na 1 cm², a najlepiej 2 do 4 oczek na 1 cm². Jeżeli olej, poddawany krakowaniu, jest skłonny do wydzielania dużych ilości węgla lub ciężkich ciekłych osadów o charakterze asfaltu lub smół, jest rzeczą korzystną oddzielanie najpierw tych materiałów. Zabieg ten jest rzadko konieczny, o ile poddaje się krakowaniu destylaty.

Przy stosowaniu katalizatorów do przeprowadzania sposobu według wynalazku temperaturę krakowania można obniżyć osiągając takie same wyniki, jak bez użycia katalizatorów; zwykle temperaturę krakowania utrzymuje się w granicach 425 —

540°C, podczas gdy przy zwykłych procesach krakowania do wytwarzania gazolin stosuje się temperatury od 475° do 590°C. Przy krakowaniu pewnego określonego takiegoż produktu wyjściowego przy użyciu katalizatorów w celu otrzymania określonej wydajności gazoliny stosuje się temperatury mniej więc o 50°C niższe.

Zasadnicza różnica między katalitycznym sposobem według wynalazku i zwykłym, niekatalitycznym sposobem krakowania polega na doborze ciśnienia i czasu działania, które wpływają na sprawność, jaką można osiągnąć w danym urządzeniu. Proces według wynalazku przeprowadza się zasadniczo pod ciśnieniem atmosferycznym w celu zapewnienia przepływu materiału przerabianego w urządzeniu. W ten sposób unika się potrzeby stosowania mocnych konstrukcji odpornych na wyższe ciśnienia od 30 do 70 atm.

Czas potrzebny do przeprowadzania krakowania w obecności katalizatorów wynosi 2 — 3 sekundy, aczkolwiek można stosować czas 10 — 20 sekund w przypadku, gdy produkty traktowane są wytrzymałe w wysokich temperaturach. W przeciwstawieniu do tego przy zwykłych procesach krakowania bez użycia katalizatorów stosuje się czas krakowania ponad 20 sekund, a często 1 — 2 minuty. Krótszy czas, potrzebny do katalitycznych procesów, wyrównuje straty wydajności spowodowane mniejszym ciśnieniem.

Poniższe przykłady przedstawiają wyniki, które otrzymuje się przy prowadzeniu procesów krakowania przy użyciu różnego rodzaju olejów węglowodorowych oraz różnych grup katalizatorów.

Przykład I. Olej środkowo kontynentalny krakowano w urządzeniu posiadającym rury i komory reakcyjne, stosując — jako katalizator — montmorillonit traktowany kwasem. Olej wyjściowy posiadał skład i właściwości następujące.

Ciężar właściwy w temperaturze 15,5°C	0,862
początek wrzenia	230°C
10% przechodzi do temperatury	262°C
50% przechodzi do temperatury	294°C
90% przechodzi do temperatury	328°C
końcowy punkt wrzenia	417°C.

Katalizator otrzymano przez traktowanie bentonitu 20%-ami wagowymi kwasu siarkowego o stężeniu 66°Bé stosując metodę wytrawiania glinki stosunkowo rozcieńczonym roztworem kwasu przez dłuższy okres czasu. Glinę, potraktowaną kwasem, po odsączeniu, przemyciu i suszeniu przerobiono na pastę, wysuszono, zmielono i zgranulowano w celu wytworzenia cząsteczek przechodzących przez sito o gęstości 2,4 do 4 oczek na 1 cm² i tak otrzymany katalizator umieszczono jako ciało wypełniające w urządzeniu do krakowania składającym się z węzownicy ogrzewającej i komory reakcyjnej.

Olej wyjściowy ogrzewano do temperatury 500°C przy wylocie urządzenia grzejnego i wprowadzano z góry na dół przez cząsteczki katalizatora, przy czym ciśnienie w urządzeniu utrzymywano nieco wyższe niż atmosferyczne (o 0,3 — 1 atm), a czas zetknięcia z katalizatorem wynosił 3 sekundy. Przy frakcjonowaniu kierowano frakcję wrzącą w granicach z powrotem do obiegu i przerabiano ze świeżą porcją materiału wyjściowego.

W ten sposób wytworzono z wydajnością 65 — 70% objętościowych paliwo silnikowe o liczbie oktanowej 79 i końcowym punkcie wrzenia 207°. Paliwo to następnie traktowano 1,13 kg kwasu siarkowego o stężeniu 66° Bé na 100 l paliwa silnikowego, przemyto ługiem i wreszcie traktowano gliną odbarwiającą.

Aktywność katalizatora zmniejsza się stopniowo podczas procesu, po czym przywraca się jego aktywność do pierwotnej wartości utleniającej katalizator powie-

trzem albo powietrzem i parą w temperaturze w przybliżeniu takiej samej, jaką stosuje się przy procesie krakowania.

Przykład II. Skaleń, w którym pierwotny potas został zasadniczo całkowicie zastąpiony glinem, umieszczono w pionowej cylindrycznej komorze katalitycznej, przez którą przeprowadzano pary środka kontynentalnego oleju gazowego z góry na dół w temperaturze 500° i pod ciśnieniem nieco wyższym od atmosferycznego w celu zapewnienia odpowiedniego przepływu przez podgrzewacz i urządzenie frakcjonujące, wypełnione cząstkami katalizatora, przechodzącego przez sito o 1,6 — 4 oczkach na 1 cm². Ładunek zasilającego oleju gazowego regulowano w taki sposób, że pierwotna przemiana przy jednym przejściu wynosiła 25% w odniesieniu do gazo-liny o punkcie wrzenia końcowym 204°C. Zawracane produkty, zbliżone swym składem do pierwotnego oleju gazowego, poddawano ponownie krakowaniu oddzielnie w obecności takiego samego katalizatora w tej samej temperaturze, lecz z mniejszą szybkością, przy czym produkty krakowania, otrzymane z materiałów zawracanych, wprowadzano do wspólnego urządzenia frakcjonującego razem z produktami pierwotnego krakowania.

Poniższa tabelka obejmuje wyniki dłuższego krakowania.

Wyniki krakowania.

Ilość gazo-liny o punkcie wrzenia końcowym	52%
Ilość paliwa Diesela	20%
Ilość ciężkiej pozostałości	20%
Straty w postaci gazów	8%.

Właściwości gazo-liny.

Ciężar właściwy	0,7547
początkowy punkt wrzenia	38°C
50% przechodzi do temperatury	134°C
końcowy punkt wrzenia	204°C
liczba oktanowa	82.

Jest rzeczą powszechnie znaną, iż gazolina, posiadających liczbę oktanową powyżej 80, nie otrzymuje się z takimi wydajnościami przy krakowaniu bez katalizatorów, a zwłaszcza przy zastosowaniu niskiego ciśnienia. Otrzymaną gazolinę utrwalało przez dodanie małej ilości znanych środków utrwalających, które zabezpieczają składniki olefinowe przed polimeryzacją w ciągu dłuższego czasu.

Przykład III. Olej gazowy ze środkowego kontynentu o ciężarze właściwym około 0,861 oraz o granicach wrzenia od 238° do 371°C poddano katalitycznemu traktowaniu cieplnemu stosując zeolit glinowy o ziarnach przechodzących przez sito o 1,6 — 4 oczkach na 1 cm², w którym potasowce podstawiono w 80 % -ach glinem. Ziarna katalizatora umieszczono w pionowej wieży cylindrycznej, znajdującej się za węzownicą podgrzewacza, w której pary oleju gazowego podgrzano do 500°C. Ciśnienie stosowano prawie równe ciśnieniu atmosferycznemu. Do pokonania oporu i zapewnienia przepływu par przez urządzenie wystarcza ciśnienie 0,4 — 0,7 atm. (ponad atmosferyczne). Pierwotnie traktowane produkty poddano frakcjonowaniu w celu wydzielienia frakcji wrzącej w granicach wrzenia gazoliny oraz frakcji pośredniej, którą wprowadzono ponownie do dalszego ogrzewania razem ze świeżym materiałem zasilającym.

W wyniku otrzymano 45 % objętościowych paliwa silnikowego o liczbie oktanowej 80 wrzącego do temperatury 218°C. W zwykłym urządzeniu do krakowania, pracującym pod ciśnieniem, otrzymano wydajność 60 % produktu o liczbie oktanowej 70, przy czym otrzymano stosunkowo większe odsetki ciężkich pozostałości, które nie nadają się do ponownego traktowania.

Stosując dwie wieże katalityczne, połączone równolegle, można na zmianę stosować i regenerować katalizator, przy czym okres pracy komory wynosi około 24 godzin,

a okres regeneracji — 12 do 16 godzin.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznej przemiany wyżej wrzących węglowodorów na węglowodory wrzące niżej (w granicach wrzenia paliwa silnikowego), znamienny tym, że węglowodory wyżej wrzące poddaje się stykaniu w czasie krótszym od 20 sekund i w granicach temperatur 425° — 540°C z katalizatorami stałymi, wytworzonymi z przemienionego materiału krzemowego, np. z aktywowanymi glinkami mineralnymi typu montmorillonitu, z których usunięto zasadniczą ilość tlenku glinu za pomocą kwasu, lub ze skaleniami, w których potasowce i (lub) wapniowce zamieniono częściowo lub w całości innymi metalami, lub z zeolitami, w których potasowce zamieniono innymi metalami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator, otrzymany przez usunięcie z mineralnej glinki około $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ związanego tlenku glinu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator, otrzymany przez częściowe lub całkowite zastąpienie potasowców lub wapniowców, pierwotnie zawartych w skaleniach, innymi jedno lub wiele wartościowymi metalami, np. glinem, chromem, molibdenem, rtęcią lub miedzią.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator, otrzymany przez częściowe lub całkowite zastąpienie potasowców, pierwotnie zawartych w naturalnym lub sztucznym zeolicie, innymi pierwiastkami zasadowymi, np. wapniem, magnezem, strontem, barem, cynkiem, glinem, manganem, żelazem, niklem lub kobaltem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że olej, składający się z węglowodorów, styka się pod ciśnieniem at-

mosferycznym lub mniejszym od atmosferycznego z przemienionym katalizatorem krzemowym w postaci granulek lub kulek, przechodzących przez sito o 1 — 8 oczek na 1 cm², a najlepiej o 2 — 4 oczek na 1 cm².

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że działaniu przemienionych katalizatorów krzemowych poddaje się pary węglowodorów, uzyskane ze wstępnego traktowania bardzo ciężkich olejów węglowodorowych mającego na celu oddzielenie ich od najcięższych składników, skłonnych do osadzania podczas krakowania większej ilości węgla lub ciężkich ciekłych pozostałości o charakterze asfaltu lub smoły.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że stosunkowo ciężkie oleje węglowodorowe poddaje się działaniu przemienionych katalizatorów krzemowych

w mieszaninie z pośrednimi skroplinami, wrzącymi wyżej aniżeli paliwo silnikowe i uzyskanymi z produktów krakowanych przez frakcjonowane skraplanie.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że traktowanie katalityczne przeprowadza się w kilku okresach stykając olej pierwotny z katalizatorem w pierwszym okresie krótszym aniżeli 10 sekund, a skropliny pośrednie z pierwszego okresu, wrzące w granicach wrzenia wyższych od gazoliny, stykając z katalizatorem w drugim okresie lub następnych okresach w ciągu czasu dłuższego, lecz krótszego od 20 sekund.

Universal Oil Products Co.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.