



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42763

Kl. 23 b, 1/05

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób katalitycznego reformowania węglowodorów benzynowych

Patent trwa od dnia 26 kwietnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 7 czerwca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Ciągły rozwój silników spalinowych oraz dążenie do jak największej ekonomii w ich eksploatacji doprowadziły do stosowania coraz większej kompresji w silnikach. Z tym związane są stale wzrastające wymagania pod względem odporności na stukanie stosowanych materiałów pędnych. Szczególnie w przeciągu ostatniego dziesięciolecia opracowano dużą ilość sposobów, które mają na celu tak zmienić chemiczny skład benzyn, to znaczy tak je zreformować, ażeby wykazywały one możliwie wysoką odporność na stukanie (możliwie najwyższą liczbę oktanową).

W przeciwieństwie do pierwszych technicznych prób reformowania, które polegały na obróbce cieplnej bez stosowania katalizatorów, dopiero wprowadzenie wysoko aktywnych katalizatorów w czasie obróbki benzyny pozwoliło na utrzymanie produktu nadającego się dobrze do dzisiejszych silników

Spośród licznych substancji katalitycznych lub ich mieszanin, które nadają pożądaną

kierunek przemianie chemicznej węglowodorów benzynowych i tę przemianę przyspieszają, szczególnie wyróżniły się takie katalizatory jak MoO_3 (Al_2O_3 , Cr_2O_3) Al_2O_3 , molibdenian kobaltu w ostatnich czasach wszystkie katalizatory, zawierające platynę.

Metaliczny nikiel nie może być stosowany do tych procesów, ponieważ rozluźnia on zarówno wiązanie C—C jak też wiązanie C—H i dlatego powoduje tworzenie się węgla, wodoru i metanu. Również produkty bogate w olefiny w obecności wodoru w krótkim czasie inaktywują nikiel w wymaganych warunkach pracy. Pomimo tego nie zabrakło prób zastosowania do tych celów niklu, który jest tańszy. Tak więc już bardzo dawno do obróbki uwodorniającej, odwodorniającej i rafinującej mieszanin węglowodorów benzynowych proponowano dodatek niklu w postaci siarczku lub tlenku oddzielnie lub w mieszaninie z siarczkami lub tlenkami metali ciężkich 1-ej i/ albo 8 grupy układu perio-

dycznego. Do katalizatorów zawierających nikiel dodawano również tlenki nie ulegające redukcji jak tlenki cyrkonu, toru i ceru.

Wszystkie wymienione katalizatory wymagają przy ich stosowaniu w procesie reformowania benzyn mniej lub więcej wysokiego ciśnienia wodoru, przeważnie znacznie powyżej 10 atm. Poza tym wszystkie one pracują w pożądanym kierunku dopiero w temperaturach od 450 do powyżej 500°C. W tych warunkach nie można uniknąć tego, że pewna część produktu wsadowego przeznaczonego do zreformowania, zostaje zgazowana i przez to stracona dla właściwego celu. W takich samych ostrych warunkach pracują niektóre katalizatory, zawierające nikiel, opracowane w ostatnich latach, jak na przykład katalizator składający się z 98% SiO_2 1% Al_2O_3 i 1% Ni.

Stwierdzono, że można reformować węglowodory benzynowe w obecności katalizatorów zawierających metaliczny nikiel bez znaczniejszych strat na skutek zgazowania, jeśli jako katalizatory zastosuje się mieszaniny metaliczne, niklu z tlenkami pierwiastków 2-ej grupy układu okresowego.

Dalej stwierdzono, że spośród tlenków pierwiastków 2-ej grupy układu okresowego nadają się szczególnie tlenek cynku i tlenek magnezu. Najkorzystniejsze ilości dodatku tych tlenków wynoszą co najmniej 20%, najkorzystniej zaś 50–95% molowych. Okazało się, że wraz ze wzrastającą ilością tlenku cynku albo magnezu skłonność metalicznego niklu, prowadząca do strat przez zgazowanie znika prawie całkowicie, a pożądané reformujące działanie katalizatorów wzrasta.

Stwierdzono ponadto, że jako szczególnie korzystne działanie wykazują katalizatory złożone z niklu i tlenku metalu, które otrzymano z odpowiednich kryształów mieszanych szczawianów i/ albo mrówczanów i/ albo węglanów.

W przypadku zastosowania katalizatorów wytworzonych z kryształów mieszanych, niepożądane reakcje uboczne, jak tworzenie się gazu zostają zahamowane aż do całkowitego ich wyeliminowania.

Do omówionych katalizatorów można dodać bez obniżenia ich aktywności nośników, jak krzemionki, tlenku glinowego, krzemu glinowego, ziemi naturalnych np. ziemi Fullera, bentonitu, ziemi bielących i ziemi okrzemkowych albo syntetycznych namiastek tych

ziem, które ewentualnie można poddać obróbce za pomocą kwasów chlorowcowodorowych.

Przykład I. Do pionowej rury o średnicy 2 cm., zaopatrzonej w dno sitowe wprowadza się 25,5 cm³ katalizatora w postaci pigulek, który zawiera nikiel i tlenek cynku w stosunku molowym jak 13:87. Katalizator wytworzono przez rozłożenie w atmosferze wodoru zmieszanego proszku węglanów uformowanego w pigułki.

Przez katalizator ten w temperaturze 350°C przepuszczano z szybkością 32 cm³/godzinę frakcję benzyny o temperaturze wrzenia 100–130°C razem z 80 l wodoru.

Frakcję pobrano z mieszaniny reakcyjnej, która powstała przez katalityczne krakowanie ropy naftowej. Benzyna ta zawierała 29,0% olefin, 7,7% związków aromatycznych, 33,0% naftenów, 30,5 % związków alifatycznych i posiadała liczbę oktanową 75.

Po katalitycznej obróbce cieplnej otrzymano benzynę z wydajnością wagową 95%-ową o niezmienionym praktycznie przebiegu wrzenia. Benzyna ta zawierała jeszcze tylko 4,0% olefin; zawartość związków aromatycznych wzrosła do 21,0%, a ilość naftenów i związków alifatycznych wynosiła po 37,5%.

Liczba oktanowa badanego paliwa mimo znacznego usunięcia olefin spadła tylko o 3 jednostki do 72.

Przykład II. Taką samą aparaturę jak w przykładzie I napełnia się katalizatorem z niklu i tlenku cynkowego zawierającego 90% molowych tlenku cynkowego. Katalizator ten otrzymano przez rozłożenie kryształów mieszanych szczawianów obu metali w strumieniu wodoru w temperaturze około 350°C. Przez katalizator przepuszczano w temperaturze 300°C z szybkością 15 cm³/godz. taką samą jak powyżej frakcję benzyny, bogatą w olefiny z 50 litrami wodoru. Odzyskano 98% wagowych produktu wsadowego.

Reformowana benzyna zawierała: 2,5% olefin, 27,5% związków aromatycznych, 38,0% naftenów i 32% związków alifatycznych. Liczba oktanowa wynosiła 76.

Przykład III. Surowiec użyty w przykładzie I i II uwolniono w znacznym stopniu od węglowodorów olefinowych przez ostrożne traktowanie kwasem siarkowym. Otrzymano mieszaninę węglowodorów o składzie 1,0% olefin, 10,5% związków aromatycznych, 46% naftenów i 42,5% związków alifatycznych, która wykazywała liczbę oktanową 63.

Tę frakcję benzynową praktycznie wolną od olefin poddano obróbce w takiej samej aparaturze, w tych samych warunkach i przy zastosowaniu tego samego katalizatora jak w przykładzie II. Otrzymano benzynę również z tak samo wysoką wydajnością o składzie: 2,0% olefin, 31,5% związków aromatycznych, 26,0% naftenów i 40,5% związków alifatycznych. Liczba oktanowa wzrosła o 20 jednostek do 83.

W próbie porównawczej przeprowadzonej w całkowicie tych samych warunkach doświadczalnych, w której jednak zamiast powyższego katalizatora zastosowano czysty metaliczny nikiel (otrzymany ze szczawianu), nie otrzymano praktycznie ciekłego produktu reakcji. Cała ilość użytego surowca przy energicznym wydzielaniu się ciepła, została prawie wyłącznie przemieniona w metan.

Taki sam wynik całkowitego rozkładu do gazowych węglowodorów otrzymano przy dalszych próbach porównawczych z katalizatorem nikiel — glina i z katalizatorem nikiel — tlenek manganowy.

Przykład IV. Pracowano z tym samym surowcem i w tych samych warunkach jak w przykładzie III, z tym jednak, że w skład katalizatora zawierającego nikiel wchodził zamiast tlenku cynkowego tlenek magnezowy, w tym samym stosunku molowym wytwarzany z odpowiednich kryształów mieszanych mrowczanów.

Otrzymano benzynę o praktycznie takim samym składzie węglowodorów jak poprzednio, tylko z nieco mniejszą wydajnością. Liczba oktanowa wynosiła 80.

Przykład V. Przy zastosowaniu katalizatora, który oprócz 90% molowych tlenku cynkowego (w odniesieniu do niklu) zawierał jeszcze 10,4% wagowych SiO_2 , po takiej obróbce jak w przykładach II — IV przy prawie równej wydajności otrzymano benzynę,

prawie z taką samą wydajnością jak w przykładzie II — IV, której liczba oktanowa wynosiła około 81.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób katalitycznego reformowania węglowodorów benzynowych, w obecności wodoru, w temperaturze od 200°C do powyżej 500°C , pod ciśnieniem atmosferycznym albo podwyższonym, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się mieszaniny metalicznego niklu z tlenkami pierwiastków 2 grupy układu okresowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizatory, które zawierają tlenki pierwiastków 2 grupy układu okresowego, w ilości co najmniej 20, najkorzystniej 50 — 95% molowych
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tym, że jako tlenki pierwiastków 2 grupy układu okresowego stosuje się tlenek cynkowy i (albo) tlenek magnezowy.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że katalizatory wytwarzają się z odpowiednich kryształów mieszanych szczawianów i (lub) mrowczanów i (lub) węglanów.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że do katalizatorów wprowadza się dodatkowe nośniki, jak krzemionkę, tlenek glinowy, krzemian glinowy, ziemie naturalne np. ziemie Fullera, bentonit, ziemie bielące, ziemie okrzemkowe albo syntetyczne namiastki tych ziem, które ewentualnie poddaje się obróbce za pomocą kwasów chlorowcowodorowych.

VEB Leuna - Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy