

Wydano 6 marca 1943

C 109 35/06

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31083

Kl. 23 b, 4/01

Universal Oil Products Co, Chicago, Illinois

Sposób katalitycznego traktowania paliwa do silników

Udzielono 2 listopada 1942

Zgłoszono 19 czerwca 1937

Wynalazek niniejszy dotyczy katalitycznego traktowania paliwa silnikowego o złych właściwościach przeciwstukowych, np. gazolin, otrzymywanych z parafinowych surowych rop naftowych, aczkolwiek sposób ten nadaje się również do zwiększania wartości przeciwstukowej frakcji gazolinowych o lepszych właściwościach przeciwstukowych, np. gazoliny z naftenowych surowych rop naftowych i produktów otrzymywanych podczas procesów krakowania.

Traktowanie paliwa może być przeprowadzane pod ciśnieniem atmosferycznym lub w pewnych przypadkach pod ciśnieniem nieco wyższym od atmosferycznego, przy czym sposób według wynalazku przewyższa znane sposoby przemiany

przeprowadzane pod wysokimi ciśnieniami, tym, że otrzymuje się bardzo małe ilości produktów tworzących się przy zwykłych procesach krakowania, dzięki czemu uzyskuje się większe wydajności węglowodorów nienasyconych lub aromatycznych o dużej wartości przeciwstukowej.

Z reguły wartość przeciwstukowa paliwa silnikowego, składającego się z węglowodorów, wzrasta ze wzrostem zawartości składników olefinowych i cyklicznych, zwłaszcza związków aromatycznych, jednakże reguła ta nie jest ścisła, ponieważ próby z czystymi związkami wykazały, iż właściwości przeciwstukowe takich związków zależą również od takich czynników, jak długość prostych łańcuchów w węglowodorach parafinowych, położenie

podwójnego wiązania w olefinie, stopnia całkowitego lub częściowego nasycenia węglowodorów cyklicznych oraz obecności małych ilości związków działających przyspieszająco lub opóźniająco na proces spalania. Chociaż stwierdzono, iż właściwości przeciwstukowe paliwa polepszają się w razie ubytku wodoru, który następuje podczas tworzenia się olefinów i węglowodorów cyklicznych w czasie procesu przemiany, to jednak występują również inne reakcje mniej zbadane, to jest procesy izomeryzacji z wytwarzaniem węglowodorów nasyconych i nienasyconych o rozgałęzionych łańcuchach, oraz tworzenie się węglowodorów o charakterze mieszanym, a mianowicie zawierających pierścienie oraz łańcuchy proste.

Według wynalazku niniejszego traktowanie paliw do silników albo frakcji tych paliw uskutecznia się w postaci ogrzanych par w takich temperaturach i w ciągu takiego okresu czasu, przy których w nieobecności katalizatorów następuje tylko nieznaczne krakowanie, przy czym stosuje się katalizatory stałe, składające się z krzemianów, zawierających skażeń, w których potasowce albo wapniowce są zastąpione częściowo metalami cięższymi, względnie zeolity, w których potasowce są zastąpione w podobny sposób.

W patencie nr 28370 opisane jest stosowanie takich katalizatorów do katalizacyjnej przemiany wyżej wrzących węglowodorów na niżej wrzące węglowodory, przy czym przemiana ta, jak stwierdzono, jest w zasadzie odmienna od przemiany następującej przy przeróbce paliwa sposobem według wynalazku niniejszego.

Stwierdzono, iż przy zastosowaniu katalizatorów krzemianowych przemiana polega głównie na odwodornianiu (wytwarzanie gazy zawierają stosunkowo dużo wodoru) i można ją przeprowadzać w temperaturach, leżących w pewnych granicach poczynawszy od takiej, przy zastoso-

waniu której następuje wyraźne odwodornienie, aż do temperatur maksymalnych, odpowiadających warunkom, w jakich tworzą się duże ilości gazów. Sposób według wynalazku, przy którym również stosuje się katalizatory, różni się od zwykłych procesów przemiany, uskutecznianych bez zastosowania katalizatorów, tym, że reakcje mają swoisty charakter, a mianowicie następuje stosunkowo nieznaczne krakowanie w zwykłym tego słowa znaczeniu, to znaczy, z wytworzeniem dużych ilości metanu i innych lekkich węglowodorów gazowych, które by wskazywały na rozszczepianie lub rozrywanie łańcuchów węglowych.

W celu scharakteryzowania katalizatorów stosowanych do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego niżej opisano trzy grupy związków stanowiących krzemiany.

Do grupy pierwszej należą skalenie, które poddaje się odpowiedniemu traktowaniu. Skalenie stanowią glinokrzemiany potasowców i wapniowców, przy czym związki potasowców i wapniowców stanowią mieszaninę izomorficzną. Wzór ogólny skalenia jest $(R.R')AlSi_3O_8$, przy czym R oznacza potasowce, a R' wapniowce, zwykle wapń lub bar. Poniższa tabela podaje nazwy i wzory najważniejszych minerałów grupy skalenia. Tabela ta jest wzięta z podręcznika Dana „A system of Mineralogy”, wydanie szóste, strona 314.

Grupa skalenia.

A. Grupa kryształów jednoskośnych.

ortoklaz	$KAlSi_3O_8$
ortoklaz sodowy	$(K,Na)AlSi_3O_8$
hyalofan	$(K_2,Ba)Al_2Si_4O_{12}$

B. Grupa kryształów trójskośnych.

mikroklin	$KAlSi_3O_8$
mikroklin sodowy	$(K,Na)AlSi_3O_8$
anortoklaz	$(Na,K)AlSi_3O_8$

Grupa albitu i anortytu.

Albit	$Na\ Al\ Si_3O_8$
oligoklaz	$n \cdot Na\ Al\ Si_3O_8$
andezyt	$m \cdot Ca\ Al_2\ Si_2O_8$
labradyt	$Ca\ Al_2\ Si_2O_8$
anortyt	

W celu otrzymywania katalizatorów, nadających się do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego, zmienia się chemiczne i fizyczne właściwości minerałów skaleniowych, które występują powszechnie i są tanie, przez usunięcie z nich znacznej ilości potasowca i zastąpienie go cięższym metalem. Postępowanie zmierzające do wymiany zasady obejmuje kilka zabiegów.

1. Praży się odpowiednie mieszaniny skalenia, wapna i chlorku wapnia.

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

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

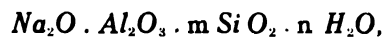
4. Traktuje się skaień roztworem soli metali ciężkich, zwykle siarczanami, w celu wprowadzenia metalu ciężkiego.

Poniższy przykład podaje sposób wytwarzania katalizatora ze skalenia. 500 części wagowych doskonale zmielonego ortoklazu, wapna i chlorku wapnia miesza się dokładnie i ogrzewa w ciągu 3 godzin do temperatury około 650°C. Częściowo stopioną masę pozostawia się w celu ochłodzenia, proszkuje i przemywa 2 objętościami wody. Przy tym przemywaniu przechodzi do roztworu duża ilość chlorku potasu, który można otrzymać przez odparowanie wody. Przemyty materiał traktowano następnie za pomocą 4 objętości 10% kwasu solnego, po czym nierozpuszczalny materiał przemywano wodą drogą dekantacji i później przez filtrowanie, aż do zaniku reakcji na chlorki w wodzie przemys-

wającej. Traktowany materiał dodano następnie do wodnego roztworu zawierającego około 333 części wagowych uwodnionego siarczanu glinu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ w około 3000 części wagowych wody i zawieszinę gotowano następnie z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej w ciągu 18 godzin. Następnie przemyto materiał ponownie najpierw przez dekantację, a później na sączku, aż do zaniku reakcji na siarczany w wodzie przemysławącej. W ten sposób zastąpiono glinem zasadniczo cały potas w pierwotnym skaleniu.

Postępując w wyżej podany sposób można otrzymywać znaczną liczbę różnorodnych katalizatorów stosowanych w tym sposobie, w których potasowiec jest podstawiony nie 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. W razie podstawienia potasowca lub wapniowca różnymi pierwiastkami zasadowymi zmieniają się również znacznie właściwości katalityczne.

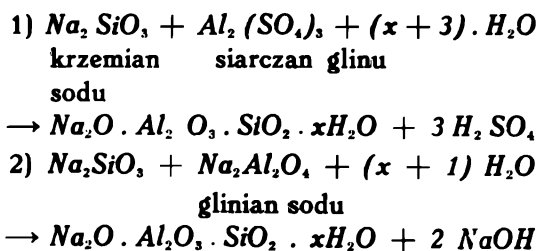
Do grupy drugiej należą zeolity, które stosuje się również w nieco zmienionej postaci; obejmują one grupę glinokrzemianów i są spokrewnione ze skaleniem, ponieważ są krzemianami glinu, sodu oraz wapnia i składem swym odpowiadają w pewnych przypadkach składowi uwodnionego skalenia. Najprostszym wzorem zeolitów jest następujący:



w którym m waha się od 4 do 12, podczas gdy n waha się od 3 do 6 lub wyżej, zależnie od naturalnej odmiany surowca. A zatem związek taki posiada w przybliżeniu równocząsteczkowe ilości tlenu potasowca i tlenu glinu oraz zmienne ilości krzemionki i wody. Charakterystyczną

cechą zeolitów jest ich zdolność wymiany potasowca na inne metale, zwłaszcza na wapniowce, przy czym cecha ta jest wykazywana do zmiękczenia wody w ten sposób, iż wodę przepuszcza się przez warstwę ziarnistego zeolitu. Zdolność powyższa została wyzyskana również do wyrobu zmienionych zeolitów, służących jako katalizatory, przy czym okazały się one doskonałymi katalizatorami przy przeróbce paliwa silnikowego, poddawanego traktowaniu w celu zwiększenia jego wartości przeciwstukowej. Przykłady takiej wymiany, mającej na celu wytworzenie katalizatorów stosownych do krakowania, podane będą w dalszych ustępach opisu.

Prócz zeolitów naturalnych można stosować do wyrobu katalizatorów zeolity wytworzone sztucznie. Materiałom powyższym nadano dzięki ich szerokiemu zastosowaniu do zmiękczenia wody nazwę permutytów. Wytwarza się je różnymi sposobami. Sposobem suchym otrzymuje się je przez stapianie chińskiej glinki porcelanowej lub kaolinu z kwarcem i węglanem sodu przy odpowiednim doborze ilości wagowych tych materiałów. Według sposobu mokrego otrzymuje się permutyty za pomocą różnych reakcji przedstawionych za pomocą poniższych wzorów:



Aczkolwiek w powyższych przykładach można sól zastąpić innymi potasowcami, w praktyce jednak jest to rzadko stosowane.

Katalizatory o charakterze zeolitu do przeprowadzania sposobu według wynalazku otrzymuje się przez częściowe lub całkowite zastąpienie potasowców inny-

mi metalami, np. wapniem, magnezem, barem, strontem, cynkiem, glinem, manganem, żelazem, niklem, lub miedzią. Wymianę zasad uskutecznia się za pomocą szeregu prostych reakcji, jak to wynika z poniższego przykładu otrzymywania permutytu glinowego.

100 kg granulowanego permutytu, w którym stosunek potasowca do glinu i do krzemionki wynosi 1 : 1 : 6, dodano do roztworu 10 kg siarczanu glinu w 200 litrach wody. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 2 godzin z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej, po czym stałe cząstki przemity najpierw przez dekantację zimną wodą, a następnie odsączono i płukano ciepłą wodą, aż do zaniku reakcji na siarczany. Granulki wysuszono w temperaturze 250°C, a następnie w temperaturze około 500°C. Postępując w taki sam sposób i stosując rozpuszczalne roztwory innych soli, którymi zastępuje się potasowiec, można wytworzyć inne aktywne i selektywnie krakujące katalizatory.

Katalizatory, otrzymane w wyżej opisanym sposobie, można stosować w dowolnych znanych urządzeniach do krakowania. Przeważnie stosuje się do procesów krakowania urządzenia z wężownicą i komorą reakcyjną, w której olej poddawany krakowaniu prowadzi się przez zespoły rurowe i ogrzewa do pożądanych temperatur, w których następują przemiany. Ogrzane materiały wprowadza się następnie do rozszerzonej strefy reakcyjnej, w której uzupełnia się proces przemiany. Dalsze urządzenia za strefą reakcyjną służą do frakcjonowania, przy czym otrzymuje się jako przedgon destylaty lekkie, zawiera frakcje pośrednie oraz częściowo przereagowane i usuwa pozostałości ciężkie oraz łatwo ulegające zwęgleniu. W urządzeniach tego rodzaju umieszcza się katalizator najlepiej jako środek wypełniający w przestrzeni reakcyjnej zwykle w postaci kształtek cylindrycznych.

lub granulek przechodzących przez sita o gęstości 4—16 oczek na 1 cm².

Korzystne temperatury przy przeróbce paliwa sposobem według wynalazku leżą w granicach 400—750°C, jednak przeważnie stosuje się temperatury 500—600°C. W większości przypadków stosuje się temperaturę 500°C lub nieco wyższą. Najkorzystniej stosuje się ciśnienia atmosferyczne lub nieco wyższe od atmosferycznego w celu zapewnienia przepływu materiału przerabianego przez urządzenie. W niektórych przypadkach — w zależności od charakteru gazoliny poddawanej przemianie oraz stopnia żądanej przemiany — można stosować jednak stosunkowo duże ciśnienie, np. 1—13 atm. Czas potrzebny do przenoszenia paliwa wynosi mniej niż 20 sekund, zwykle wystarczy czas zetknięcia z katalizatorem od 3—5 sekund.

Poniższe przykłady przedstawiają wyniki otrzymane przy traktowaniu sposobem według wynalazku gazolin o małej wartości przeciwstukowej.

Przykład I. Jako katalizator zastosowano skałki, w którym potas zastąpiono glinem. Katalizator stosowano w ziarnach przechodzących przez sito o 2,5—16 oczkach na 1 cm² i umieszczano go w pionowych wieżach, przez które przepuszczano pary frakcji nafty kalifornijskiej.

Frakcja ta posiada temperaturę początku wrzenia 140°C i końca wrzenia 225°C, liczbę oktanową 30 i zawartość siarki 0,30%. Pary przepuszczano ponad katalizatorem w temperaturze 500°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymany produkt posiadał liczbę oktanową 65 i zawartość siarki 0,07%, przy czym wydajność wynosiła 93% w stosunku do materiału wyjściowego. Straty spowodowane były całkowicie przez wytwarzanie się gazów o ciężarze cząsteczkowym około 12,1, co wskazuje na znaczne ilości wodoru w utworzonym gazie.

Katalizator zachowuje swą aktywność w ciągu 5 dni, po czym należy go regenerować przez utlenianie za pomocą powietrza w temperaturze 500°C.

Przykład II. Jako katalizator zastosowano ziarnkowany zeolit glinowy, przechodzący przez sita o 2,5—16 oczek na 1 cm². W katalizatorze tym potasowiec zastąpiono glinem w 80%.

Tak otrzymany katalizator stosowano następnie do selektywnego odwodorniania i przemiany gazoliny pensylwańskiej o ciężarze właściwym 0,7420, granicach wrzenia 44—202°C i liczbie oktanowej 53. Pary tej gazoliny przepuszczano przez warstwę katalizatora w temperaturze 550°C stosując czas zetknięcia 3 sekundy. Właściwości produktu, otrzymanego z wydajnością 90% objętościowych, są następujące:

ciężar właściwy	0.7495
początek wrzenia	44°C
koniec wrzenia	218°
liczba oktanowa	71.

Straty spowodowane były praktycznie biorąc całkowicie tworzeniem się gazów w ilości 8% objętościowych w stosunku do materiału wyjściowego.

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

1. Sposób katalitycznego traktowania paliwa do silników w celu polepszenia właściwości przeciwstukowych tego paliwa składającego się z węglowodorów, znamienny tym, że paliwo silnikowe lub jego frakcje poddaje się w temperaturach od 450 — 700°C zetknięciu z katalizatorem stałym, wytworzonym z przemienionego materiału krzemowego, składającego się ze skałki, w których potasowce i wapniowce zostały częściowo lub w całości zastąpione innymi metalami, albo zeolitów, w których potasowce zostały zamienione innymi metalami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że paliwo silnikowe lub jego frak-

cje poddaje się zetknięciu z katalizatorem w czasie mniejszym aniżeli 20 sekund.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że stosuje się katalizator ze ska-lenia, w którym potasowiec lub wapnio-wiec zamieniono częściowo lub całkowi-cie jednym lub kilkoma metalami, np. gli-nem, żelazem, niklem, kobaltem, chro-mem, molibdenem, wolframem, cynkiem, kadmem, rtęcią lub miedzią.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że stosuje się katalizator z zeoli-tu, w którym potasowiec zastąpiono czę-ściowo lub całkowicie jednym lub kilko-ma metalami, np. wapniem, magnezem,

bariem, strontem, cynkiem, manganem, że-lazem, niklem lub miedzią.

5. Sposób według zastrz. 1—3, zna-mienny tym, że paliwo lub jego frakcje poddaje się zetknięciu z katalizatorem po-ciśnieniem atmosferycznym lub nieco wy-szym od atmosferycznego.

6. Sposób według zastrz. 1—4, mienny tym, że stosuje się katalizator, którym nadano kształt granulek lub k-llek przechodzących przez sito o 2,5—1-oczek na 1 cm².

U n i v e r s a l O i l P r o d u c t s C o .

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy