

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

c10g 23/00

OPIIS PATENTOWY

Nr 31191

Kl. 12 o, 1/05

N. V. Internationale Hydrogeneerings octrooien Maatschappij (International Hydrogenation Patents Company), Haga

Sposób wytwarzania wartościowych węglowodorów ciekłych, zwłaszcza benzyn o dobrych właściwościach przeciwstukowych

Zgłoszono 7 września 1937

Udzielono 19 listopada 1942

Pierwszeństwo: 10 października 1936 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania wartościowych węglowodorów ciekłych, zwłaszcza benzyn niestukających, przez rozkładowe uwodornianie ciekłych lub stałych, ale topliwych materiałów węglowych lub materiałów zawierających takie materiały węglowe.

Proponowano już stosowanie do tego celu tak zwanych katalizatorów rozcieńczonych, mianowicie substancji katalitycznych, osadzonych na nośnikach. Z tymi katalizatorami rozcieńczonymi otrzymuje się często bardzo dobre wyniki, zwłaszcza jeżeli nośniki traktuje się wstępnie w celu spotęgowania aktywności katalizatora rozcieńczonego. Jednakże przy stoso-

waniu pewnych materiałów wyjściowych, zwłaszcza olejów ubogich w wodór albo zawierających zanieczyszczenia, jak związki azotu lub tlenu, katalizatory rozcieńczone nie mogą rozwinąć swej aktywności w całej pełni.

Proponowano już przy uwodornianiu rozkładowym, przy którym stosuje się katalizatory stężone, to znaczy katalizatory bez nośników, poddawać materiały wyjściowe o charakterze wyżej wymienionym uwodornianiu wstępnemu w celu nadawania im korzystniejszych właściwości przy następnym traktowaniu głównym. Do tego traktowania wstępnego proponowano katalizatory osadzone na nośnikach.

Ponadto proponowano już przy procesach, w których stosuje się katalizatory rozcieńczzone, poddawać zanieczyszczony materiał wyjściowy uwodornianiu wstępnemu w obecności silnie uwodorniających katalizatorów stężonych, zwłaszcza siarczków metali ciężkich.

Obecnie stwierdzono, iż można poddawać węglowodory, które w zwykłych warunkach są cieczami albo są materiałami topliwymi, albo substancje zawierające takie węglowodory, zwłaszcza oleje ubogie w wodor, i zawierające zanieczyszczenia, jak związki tlenowe lub azotowe, uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem z bardzo dobrymi wynikami w obecności katalizatorów osadzonych na materiałach nośnych, jeżeli te materiały wyjściowe podda się w pierw uwodornianiu oczyszczającemu w obecności katalizatorów osadzonych na nośnikach i otrzymane produkty podda, najlepiej po oddzieleniu benzyn, które tworzą się przy tym w małej ilości, uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem w drugim zabiegu w obecności katalizatorów osadzonych na nośnikach.

Bardzo korzystną rzeczą jest stosowanie w jednym z zabiegów lub w obu zabiegach nośników, które były traktowane wstępnie w odpowiedni sposób w celu polepszenia aktywności katalizatora rozcieńczonego, np. wodorem albo parą wodną w podwyższonej temperaturze, albo kwasami, zwłaszcza kwasem fluorowodorowym. Jako nośniki stosuje się zgodnie z wynalazkiem niniejszym węgiel aktywny, krzemionkę aktywną, bauksyt, koks z węgla brunatnego, czerepy gliniane, ziemia bieląca itd. Nośniki te traktuje się wstępnie w celu usunięcia składników utrudniających uwodornianie, np. usuwając popiół albo zubożniając składniki zasadowe. Zwłaszcza dobrymi katalizatorami są katalizatory, zawierające jako nośnik ziemię bielącą, traktowaną wstępnie fluorem albo fluorowodorem lub innymi

związkami floru nagryzającymi ziemię bielącą, albo katalizatory, które poddano spęcznianiu.

Jako materiały katalityczne, które osadza się na nośnikach, stosuje się zwłaszcza związki metali grup 5—8. Szczególnie związki metali grupy 6-tej są bardzo korzystne, np. siarczki, jak siarczek wolframu. Katalizator osadza się na nośniku w ilości 0,1 do 20%, najlepiej w ilości 5 do 10% w stosunku do nośnika.

Katalizatory umieszcza się w dużych ilościach nieruchomo w naczyniach reakcyjnych w jednym lub obu zabiegach albo rozprawdza się je w stanie rozdrobnionym w traktowanym materiale przy stężeniu 10—20% lub większym w stosunku do materiału zawartego w przestrzeni reakcyjnej.

Postępując według wynalazku niniejszego otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością benzyny o lepszych właściwościach przeciwstukowych niż produkty otrzymywane sposobami znanymi. W porównaniu do sposobów dwustopniowych, w których stosuje się w pierwszym zabiegu silne katalizatory uwodorniające, posiada sposób niniejszy tę zaletę, iż w pierwszym zabiegu stosuje się katalizatory rozcieńczzone, składające się z taniego nośnika oraz małej ilości droższego związku metalu; katalizatory takie są tańsze niż siarczki metali ciężkich albo podobne związki stosowane dotychczas.

Jeżeli w obu zabiegach stosuje się taki sam katalizator albo katalizatory podobne, osiąga się jeszcze i tę dalszą korzyść, iż można łatwo skutecznie zamianę obu zabiegów, która jest pożądana w pewnych warunkach.

Jako materiały wyjściowe stosuje się w procesie niniejszym oleje otrzymywane z olejów mineralnych albo przez destylację stałych materiałów węglowych, albo przez uwodornianie, krakowanie, wytłewanie w niskich temperaturach, albo też

produkty otrzymane z wymienionych materiałów przez suchą destylację, ługowanie lub destylację, a zwłaszcza oleje ubogie w wodór i zawierające zanieczyszczenia, jak tlen i azot. Korzystnie jest stosować oleje średnie, wrzące między 180—350°C. Powyższe oleje średnie można również traktować razem z małą ilością benzyn, np. benzyn otrzymanych w fazie ciekłej lub parowej ze stałych lub wyżej wrzających materiałów węglowych, ponieważ osiąga się przy tym równocześnie oczyszczenie tych benzyn bez zmniejszenia ich liczby oktanowej.

Uwodornianie pod ciśnieniem w pierwszym zabiegu, w którym głównie zachodzi rafinowanie olejów, a zwłaszcza przemiana związków azotu, związków siarki i związków tlenu, np. redukcja fenoli, i w którym należy unikać rozszczepienia benzyn, przeprowadza się w temperaturach leżących między 300—480°C, zwłaszcza 350—450°C, i pod ciśnieniem 50—500 atm lub wyższym, zwłaszcza 200—300 atm, chociaż można stosować również ciśnienia 700 atm lub wyższe, o ile to jest pożądane. Otrzymuje się przy tym w zależności od rodzaju materiałów wyjściowych około 5 — 20% benzyn. Wskazane jest zwłaszcza, gdy uwodornia się równocześnie benzyny w fazie parowej, oddzielić benzynę po pierwszym zabiegu za pomocą kolumny i poddać w drugim zabiegu uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem tylko składniki wyżej wrzące.

Stosuje się 0,5 — 2,5 kg materiału wyjściowego na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę przy ciśnieniu 200—300 atm, podczas gdy przy wyższych ciśnieniach można stosować większy przepływ materiału przerabianego.

Temperatury i ciśnienia stosowane w różnych zabiegach zależą od okoliczności. Mogą one być w drugim zabiegu wyższe lub niższe niż w pierwszym zabiegu zależnie od rodzaju materiału wyjściowego. Je-

żeli np. oczyszczanie stosunkowo zanieczyszczonego materiału wyjściowego przeprowadzono w pierwszym zabiegu w dostatecznej mierze, wówczas w drugim zabiegu zarówno temperaturę, jak i ciśnienie, można utrzymywać niższe niż w zabiegu pierwszym; najlepiej jest zastosować w tym przypadku temperatury 340—390°C oraz ciśnienia od 200—300 atm. Mimo łagodniejszych warunków reakcji osiąga się nadspodziewanie silniejszy rozkład. Przy użyciu mniej oczyszczonych produktów stosuje się temperaturę nieco wyższą, np. do 450°C, najlepiej około 430°C. Ilość traktowanego materiału wyjściowego utrzymuje się w tym zabiegu między 0,5—2,5 kg na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na jedną godzinę, o ile pracuje się przy ciśnieniu od 200—300 atm.

Oleje, które nie zostały dostatecznie przemienione w drugim zabiegu, wprowadza się najlepiej ponownie do tegoż zabiegu.

Oba zabiegi według wynalazku niniejszego można ponadto podzielić na większą liczbę zabiegów albo poprzedzać innymi zabiegami.

Przykład poniższy objaśnia, jak należy wynalazek przeprowadzać w praktyce, lecz rozumie się, że wynalazek nie ogranicza się do tego przykładu. Części i procenty są podane w jednostkach wagowych, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład. Mieszaninę, składającą się z oleju średniego z węgla brunatnego, benzyny otrzymanej w czasie uwodornienia rozkładowego oraz produktu uwodorniania w stanie ciekłym lub w fazie parowej pozostałości smoły węgla brunatnego, która zawiera 26% benzyny i 13% fenoli, poddaje się uwodornianiu oczyszczającemu w ilości 1,2 kg materiału wyjściowego na 1 litr przestrzeni katalitycznej na 1 godzinę w temperaturze 408°C i pod ciśnieniem 250 atm w obecności nieruchomo umieszczonego katalizatora wytworzonego z 90

części ziemi bielącej „Terrana”, traktowanej kwasem fluorowodorowym, i 10 części siarczku wolframu. Otrzymuje się w ten sposób produkt zawierający 38% benzyny. Benzynę zawierającą tylko małe ilości składników nisko wrzących usuwa się przez destylację, podczas gdy oczyszczony olej średni poddaje się uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem w drugim urządzeniu, przepuszczając 1,5 kg na 1 litr przestrzeni reakcyjnej na 1 godzinę w temperaturze 380°C i pod ciśnieniem 250 atm ponad takim samym katalizatorem. Benzyna w ten sposób otrzymana, wykazuje dużą zawartość składników lekkich. Przez zmieszanie tej benzyny z benzyną otrzymaną w pierwszym zabiegu otrzymuje się mieszaninę zawierającą 38% składników wrzących do 100°C i posiadającą liczbę oktanową 65,5. W odniesieniu do całej przestrzeni reakcyjnej otrzymuje się 0,6 kg benzyny na 1 litr katalizatora na 1 godzinę.

Jeżeli w pierwszym zabiegu stosuje się czysty siarczek wolframu zamiast katalizatora osadzonego na nośniku, traktowanym wstępnie za pomocą fluorowodoru, otrzymuje się benzynę z liczbą oktanową wynoszącą tylko 62 przy tej samej wydajności.

Jeżeli materiał wyjściowy poddaje się uwodornianiu rozkładowemu w jednym zabiegu w obecności katalizatora, utworzonego z 90 części ziemi bielącej „Terrana”, traktowanej kwasem fluorowodorowym, i 10 części siarczku wolframu, otrzymuje się benzynę zawierającą tylko 32% składników wrzących do 100°C i posiadającą liczbę oktanową 62, przy czym otrzymuje się tylko 0,2 — 0,3 kg benzyny na godzinę i na 1 litr katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wartościowych węglowodorów ciekłych, zwłaszcza benzyn o dobrych właściwościach przeciwstukowych, przez uwodornianie rozkładowe materiałów węglowych, które są w zwy-

kłych warunkach ciekłe lub są materiałami topliwymi, albo materiałów zawierających takie materiały węglowe, zwłaszcza olejów, które są ubogie w wodór i zawierają związki tlenowe lub azotowe, znamienny tym, że materiały wyjściowe poddaje się w pierw uwodornianiu oczyszczającemu w obecności katalizatorów, osadzonych na nośnikach, w temperaturach od 350—450°C i otrzymane produkty poddaje następnie, najlepiej po oddzieleniu benzyn tworzących się przy tym w małych ilościach, uwodornianiu rozkładowemu pod ciśnieniem w drugim zabiegu w obecności katalizatorów, rozmieszczonych na nośnikach, w niższej temperaturze — między 340° — 390°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w jednym lub obu zabiegach stosuje się nośniki traktowane wstępnie w celu polepszenia właściwości aktywnych katalizatora rozcieńczonego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako nośniki stosuje się ziemię bielącą, które wstępnie traktowano fluorem lub fluorowodorem albo innymi związkami fluoru, nagryzającymi ziemię bielącą.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako materiał katalityczny stosuje się związki metali grupy 5—8 układu okresowego pierwiastków.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że jako materiał katalityczny stosuje się dwusiarczek wolframu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że materiał katalityczny stosuje się w ilości 0,1—20%, najlepiej od 5—10% w stosunku do ilości nośnika.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się oleje średnie, wrzące między 180° — 350°C.

N. V. Internationale
Hydrogeneerings octrooien
Maatschappij (International
Hydrogenation Patents Co.)

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy