

Warszawa, 10 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 37/00⁵

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23838.

Kl. 12 o, 1/05.

International Hydrogenation Patents Company Limited
(Vaduz, Liechtenstein).

Sposób wytwarzania paliwa do silników przez uwodornianie olejów średnich.

Zgłoszono 20 lutego 1935 r.

Udzielono 7 września 1936 r.

Pierwszeństwo: 3 marca 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy wytwarzania paliwa do silników o korzystnych właściwościach stukowych przez uwodornianie oleju średniego dowolnego pochodzenia. Uwodornianie rozkładowe olejów średnich, uzyskanych w dowolny sposób z materiałów węglowych, np. węgla, smoły, olejów mineralnych, powoduje oprócz uwodorniania jednocześnie rozkład węglowodorów. Stosując pewne katalizatory, otrzymuje się jako produkty końcowe benzyny, które posiadają korzystne właściwości stukowe.

W celu zmniejszenia nieuniknionych strat, wywoływanych tworzeniem się produktów gazowych, stosowano katalizatory, których użycie pozwala na pracę w niskiej temperaturze. Jednakże takie katalizatory,

które są czynne już w temperaturze 400°—420°C, powodują tworzenie się benzyn ze zbyt niską liczbą oktanową.

Obecnie stwierdzono, iż otrzymuje się paliwa odporne na stukanie, traktując oleje średnie dowolnego pochodzenia wodorem lub gazami, zawierającymi wodór, pod ciśnieniem w obecności katalizatorów o intensywnym działaniu uwodorniającym i poddając uzyskane silnie nasycone benzyny o niekorzystnych właściwościach stukowych, uwolnione od składników nisko wrzących, np. składników wrzących poniżej 100°C lub poniżej 125°, ogrzewaniu bez dodatku wodoru, pod ciśnieniem, przekraczającym najlepiej 70 atm, a nieraz nawet 100 atm. Otrzymuje się produkt uboższy w

wodór, nie zmieniając zasadniczo ciężaru cząsteczkowego większej części produktu końcowego. Powyższy proces posiada tę zaletę, iż uwodornianie oleju średniego do benzyn można osiągnąć w stosunkowo niskich temperaturach, np. 400° — 430°C. W ten sposób zmniejsza się do minimum straty, powodowane tworzeniem się gazów, i równocześnie zmniejsza znacznie zużycie urządzeń. Jako katalizatory uwodorniające wchodzi w rachubę zwłaszcza siarczki ciężkich metali grupy szóstej układu okresowego, np. siarczki wolframu, molibdenu, zwłaszcza siarczki, stosowane w myśl patentu polskiego Nr 19 318. Jednakże można stosować również inne rodzaje katalizatorów o działaniu uwodorniającym, np. kwas molibdenowy lub wolframowy albo mieszaniny tychże, ewentualnie z dodatkami innych substancji o działaniu katalitycznym, np. tlenku cynku, tlenku magnezu. Ogrzewanie odpowiednich frakcyj produktów uwodorniania można uskutecznić w urządzeniach zwykłych. Nie potrzeba do tego żadnych katalizatorów. W pewnych przypadkach jednak korzystnie jest stosować odpowiednie katalizatory lub masy kontaktowe. Zwykle składniki benzyn, wytworzonych w pierwszym okresie, które destylują powyżej 100°C lub 125°C, przepuszcza się w postaci par przez rury, znane w procesie krakowania, ogrzewane od zewnątrz do wysokiej temperatury. W tym okresie zmniejsza się znacznie powstawanie gazowych składników i wysoko wrzających produktów polimeryzacji dzięki zastosowaniu wysokich ciśnień, np. powyżej 70 lub 100 atmosfer albo jeszcze wyższych. Osiąga się przytem tę korzyść, iż przy wzroście ciśnienia wzrasta również liczba oktanowa, która jest miarą właściwości przeciwstukowych, przyczem nie powoduje się znaczniejszego spadku wydajności. Czas ogrzewania w drugim okresie nie powinien być zbyt długi, aby można było powstrzymać tworzenie się gazów. Przebieg

reakcji reguluje się z łatwością w ten sposób, iż wtryskuje się bezpośrednio za rurami ogrzewającymi środek chłodzący, np. olej, otrzymany w pierwszym lub w drugim okresie procesu. Dokładne przestrzeganie czasu przebywania w strefie reakcyjnej posiada duże znaczenie. Czas ten wynosi w zależności od materiału wyjściowego oraz żądanych produktów końcowych od 1 do 10 minut. Dzięki niniejszemu sposobowi można zwiększyć liczbę oktanową od wartości poniżej 50 do 65 i większej, nie zmieniając zasadniczo ciężaru właściwego traktowanych frakcyj benzynowych, ani krzywej wrzenia, granic wrzenia i ciężaru właściwego. Frakcja benzyn niestukających, otrzymana w ten sposób, może być zużyta wprost jako paliwo do silników, lecz można ją również z korzyścią mieszać z lekkimi frakcjami benzyn, otrzymanych w pierwszym okresie (okresie uwodorniania), lub z innymi benzynami. Dodając jej do frakcyj benzyn lekkich, wyodrębnionych w pierwszym okresie, otrzymuje się benzynę z liczbą oktanową 68 w przypadku, gdy jako materiału wyjściowego użyto oleju średniego ze smoły, otrzymanej z lignitu, natomiast jeśli benzyna, otrzymana w pierwszym okresie, nie zostanie podzielona na 2 frakcje, z których ciężką poddaje się traktowaniu i ogrzewaniu, liczba oktanowa wynosi tylko 55 — 56. Oleje średnie, otrzymane z węgla bitumicznych i węgla brunatnych, smół lub olejów średnich przez uwodornienie rozszczepiające, można traktować z korzyścią sposobem według wynalazku niniejszego.

Poniższe przykłady przedstawiają sposób przeprowadzania wynalazku w praktyce. Olej średni, wytworzony z węgla brunatnego z Niemiec Środkowych przez uwodornienie pod ciśnieniem, prowadzi się razem z wodorem w temperaturze 420°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad katalizatorem, utworzonym z siarczku wolframu. Otrzymane produkty zawierają około 60%

gazoliny. Pozostałe 40% można całkowicie przemienić w benzynę przez powtórne lub dalsze uwodornianie, lecz można ich zużyć również wprost, np. jako oleju do lamp lub do silników Diesla. Z benzyny uzyskanej prowadzi się frakcję o początku wrzenia 125°C (50% ogólnej ilości benzyny), zawierającą około 52% składników, wrzących do 150°C, i 92% składników, wrzących do 180°C (o ciężarze właściwym 0,786, punkcie anilinowym 47,8 i liczbie oktanowej poniżej 50) w temperaturze 500° — 520°C przez ogrzewaną z zewnątrz węzownicę, w której utrzymuje się ciśnienie 80 — 100 atm. Czas przebywania produktu w strefie reakcyjnej wynosi 2 do 4 minuty. Po opuszczeniu węzownicy doprowadza się olej (np. olej średni) w celu osiągnięcia szybkiego chłodzenia i produkt oddziela w rozdzielaczu od małych ilości wyżej wrzących składników, które zawierają również małe ilości węgla. Ilość węgla wydzielonego wynosi tylko 0,0001 do 0,001% wprowadzonego oleju.

Produkt, uchodzący z rozdzielacza w postaci par, przechodzi przez wymiennik ciepła do chłodnicy, w której go się skrapla i następnie po obniżeniu ciśnienia — do zbiornika. Gaz, rozpuszczony w produkcie ciekłym, uchodzi z chwilą obniżenia ciśnienia. Ciężar właściwy produktu wynosi

0,788. Produkt zawiera pewną ilość składników, wrzących poniżej 100°, i 52,6 procent, wrzących do 150°C, oraz posiada punkt anilinowy do 30,3. Liczba oktanowa wynosi 65. Miesza się go z benzynami, poprzednio oddestylowanymi, dzięki czemu otrzymuje się benzynę do silników z doskonałymi właściwościami przeciwstukowymi.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania paliwa do silników przez uwodornianie olejów średnich, znamieny tem, że oleje średnie traktuje się wodorem lub gazami, zawierającymi wodor, pod ciśnieniem w obecności katalizatorów o intensywnym działaniu uwodorniającym, usuwa z otrzymanych benzyn składniki, wrzące poniżej 100° lub 125°C, i traktuje pozostałe benzyny nasycone pod ciśnieniem najlepiej powyżej 70 atm i w temperaturach między 475 do 560°C bez dodatku wodoru i katalizatora, najlepiej przeprowadzając je w postaci par przez rury, ogrzewane z zewnątrz.

International
Hydrogenation Patents
Company Limited.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.