

URZĄD PATENTOWY



C109 13/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18616.

Kl. 23 b, 1/05.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania oczyszczonego paliwa do silników spalinowych oraz olejów smarnych i palnych.

Zgłoszono 5 listopada 1928 r.

Udzielono 13 czerwca 1933 r.

Pierwszeństwo: 19 listopada 1927 r. dla zastrz. 1, 3; 8 maja 1928 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Surowa benzyna, surowe oleje świetlne, surowe oleje gazowe, surowe smary i podobne ciała, to znaczy lekkie, średnie lub ciężkie produkty, otrzymywane zapomocą destylacji, procesu krakowego lub uwodorniania z węgla różnego rodzaju, między innymi z węgla brunatnych lub olejów mineralnych, mazi lub podobnych materiałów zawierających węglowodory, pod ciśnieniem, zawierają zależnie od pochodzenia, mniej lub więcej siarki, zwłaszcza w postaci związków organicznych, oraz inne domieszki, które są szkodliwe przy stosowaniu wymienionych olejów, jako paliwa do silników lub jako oleju smarnego lub palnego. Znane metody oczyszczania zapomo-

cą środków chemicznych, jak kwasy lub alkalja, są połączone ze znacznymi stratami. Próbowano również stosować rafinowanie zapomocą środków absorpcyjnych, jak np. ziemia folarska i podobne ciała, lecz i ta metoda nie daje wyników zadowalających.

Według niniejszego wynalazku otrzymuje się produkty praktycznie wolne od siarki i bezpośrednio zdadne do użytku, używając jako rurowca, olejów mineralnych względnie olejów otrzymywanych przez destylację smoły węglowej z wyjątkiem benzenu, jeżeli wspomniany materiał surowy, płynny lub w postaci pary, zmieszany z wodorem lub gazami, wydzielającymi wo-

dór, poddaje się działaniu katalizatorów, niewrażliwych na działanie siarki przy temperaturze około 300°C (i wyżej) pod ciśnieniem przewyższającym 10 atm, lecz w ten sposób, aby nie zachodził proces rozszczepiania przerabianego materiału na węglowodory niskowrzące. Stosowane ciśnienie i temperatura zależą od jakości przerabianego materiału, względnie od zawartości w nim siarki, oraz od jakości katalizatorów i czasu trwania procesu. Temperatura robocza wynosi mniej więcej 300°C lecz nie powinna przewyższać 420°C. Ciśnienie wynosi zwykle mniej więcej 20 atm, lecz czasem może też wynosić 100, 200 i więcej atmosfer. W takich warunkach pracy związki nienasycone, a zasadniczo połączenia siarkowe reagują z wodorem wytwarzając siarkowodór. Jako katalizatory służą do tego celu katalizatory wymienione w patentach polskich Nr 8345, 8802 i 17997.

Okazało się, że bardzo dobrymi katalizatorami są pierwiastki 6 grupy układu perjodycznego, jak molibden, wolfram, chrom, albo ich związki, względnie kobalt albo jego związki.

Materiałem wyjściowym mogą być oprócz benzyn i olejów średnich, otrzymywanych przez destylację płynnych materiałów zawierających węglowodory lub przez suchą destylację węgla brunatnego, również takie produkty płynne w rodzaju benzyn lub olejów lekkich, które otrzymuje się przez uwodornianie płynnych materiałów, zawierających węglowodory, pod ciśnieniem bez katalizatorów albo przez rozszczepianie.

Benzyna i oleje otrzymane opisanym sposobem są praktycznie wolne od siarki i takich domieszek, które przy spalaniu dają osady o charakterze żywicy albo wydzielają gazy spalinowe o nieprzyjemnej woni. Otrzymany produkt nadaje się zatem bardzo dobrze do napędu silników, oraz jako olej palny.

Sposób według niniejszego wynalazku nadaje się również bardzo dobrze do oczyszczania surowych olejów smarnych i do wytwarzania olejów do silników Diesla. Proces ten daje się przeprowadzić bardzo dobrze, gdyż dzięki niniejszemu wynalazkowi uwodornianie frakcji, służących jako paliwo do napędu silników Diesla odbywa się bez rozszczepiania łatwowrzących węglowodorów.

Sposób według wynalazku przeprowadza się, np. tak, że oleje, mające być użyte jako paliwo do silników spalinowych, poddaje się uwodornianiu w obecności katalizatorów wydzielających wodór. Odpowiedni materiał surowy do wytwarzania paliwa do silników spalinowych, otrzymuje się np. w ten sposób, że oleje, otrzymane przez uwodornianie węgla pod ciśnieniem, rozkłada się na składniki bogate lub ubogie w wodór, używając w tym celu np. kwasu siarkawego lub podobnego środka, poczem składniki ubogie w wodór przerabia się w myśl niniejszego wynalazku.

Przykład I. Zapomocą uwodorniania węgla brunatnego pod ciśnieniem bez katalizatorów otrzymuje się surową benzynę, której liczba jodowa wynosi 106, a zawartość siarki około 1%. Benzyna ta czernieje pod działaniem światła w przeciągu 1—2 dni i może być użyta jako paliwo do silników tylko po znanej dotychczas rafinacji, która powoduje duże straty materiału. Benzynę tę w myśl wynalazku przepuszcza się przy temperaturze 375°C pod ciśnieniem 200 atm przez katalizator, składający się z bezwodnika kwasu molibdenowego, magnezy i tlenku cynku.

Otrzymany produkt posiada przyjemny zapach benzyny i jest niewrażliwy na działanie światła. Liczba jodowa wynosi tylko 15, zawartość siarki stanowi mniej niż 0,01%.

Straty z powodu powstawania gazów praktycznie wcale nie zachodzą.

W wymienionym katalizatorze można

zastąpić molibden wolframem. Można również użyć katalizatora, zawierającego molibden i chrom, względnie ich związki, albo kobalt lub jego związki.

Przykład II. Benzynę, otrzymaną przez uwodornianie surowego oleju Panuco pod ciśnieniem bez katalizatorów, zawierającą 0,5 — 1 % siarki i wykazującą liczbę jodową 80 — 100, przepuszcza się w strumieniu wodoru przy temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 50 atm przez katalizator, składający się z mieszaniny kwasu molibdenowego i siarczku molibdenu.

Otrzymana benzyna wykazuje liczbę jodową 20 — 25 i zawiera 0,07 % siarki. Można również stosować do tego celu katalizator, otrzymany przez działanie siarkowodorem na tlenek molibdenu przy podwyższonej temperaturze i zawierający około 25 % siarki.

Przykład III. Ciemno zabarwioną, nierafinowaną benzynę, otrzymaną ze smoły węgla brunatnego przez uwodornianie pod ciśnieniem bez stosowania katalizatorów, wykazującą liczbę jodową 108 i zawierającą 0,75 % siarki, przepuszcza się w strumieniu wodoru przy temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad katalizatorem, zawierającym molibden i cynk. Otrzymuje się bezbarwną benzynę o liczbie jodowej 17, zawierającą 0,006 % siarki.

W taki sam sposób można przerabiać olej średni, otrzymany przez uwodornianie pod ciśnieniem bez katalizatorów węgla brunatnego, wykazujący liczbę jodową 100 i zawartość siarki około 1 %. Otrzymany produkt jest bezbarwny, zawiera 0,04 % siarki i nadaje się do przeróbki na olej świetlny. Zamiast wymienionego katalizatora można stosować inny, zawierający tlenek kobaltu i siarczki kobaltu.

Przykład IV. Benzynę, oddestylowaną z surowego oleju Panuco i wykazującą liczbę jodową 22,9 a zawartość siarki 0,6 %, przepuszcza się w strumieniu wodoru przy temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 150

atm ponad katalizatorem, składającym się z kwasu molibdenowego i tlenku cynku. Otrzymuje się benzynę o miłym zapachu, bezbarwną, odporną na działanie światła i zawierającą 0,02 % siarki. Liczba jodowa wynosi 14,4. Zamiast katalizatorów tlenkowych można użyć katalizatorów siarczkowych. Zamiast benzyny oddestylowanej z surowego oleju Panuco, można użyć tak samo oddestylowanego z oleju Panuco oleju średniego i przerabiając go w ten sam sposób, otrzymuje się produkt o zawartości siarki zmniejszonej z 1,5 % do 0,05 %, który to produkt nadaje się doskonale jako olej palny. Przy tym drugim procesie benzyna, praktycznie biorąc, nie powstaje.

Przykład V. Nierafinowaną benzynę amerykańską, pochodzącą z procesu rozszczepiania i wykazującą liczbę jodową 120, przeprowadza się w atmosferze wodoru przy 420°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad katalizatorem, składającym się z bezwodnika kwasu molibdenowego. Otrzymany produkt jest bezbarwny i bez dalszej rafinacji odporny na działanie światła. Liczba jodowa wynosi 21,5.

Przykład VI. Surowy olej smarny, otrzymany przez destylację smoły z węgla brunatnego i niedający się rafinować znanymi metodami bez większych strat, przeprowadza się w stanie płynnym wraz z wodorem przy temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad katalizatorem, składającym się z tlenku cynku, magnezji i kwasu molibdenowego. Otrzymuje się głównie olej smarny o własnościach średniego smaru maszynowego i liczbie kwasowej 1,3, nadający się do użytku bez rafinacji. Zamiast wymienionego katalizatora można zastosować inny, otrzymany z tlenku cynku i kwasu chromowego.

Przykład VII. Frakcję surowego oleju amerykańskiego, wrzącą powyżej 325°C, przepuszcza się w stanie płynnym w strumieniu wodoru, przy temperaturze 420°C i pod ciśnieniem 200 atm, ponad nierucho-

mo umieszczonym katalizatorem, wytworzonym z kwasu molibdenowego, tlenku manganu i kwasu chromowego. Otrzymany produkt nie zawiera praktycznie benzyny, lecz przeszło 50% składników bogatych w wodór, wrzących przy temperaturze 200°—325°C i posiadających ciężar właściwy 0,835 — 0,840. Produkt ten nadaje się doskonale jako paliwo do silników Diesla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania oczyszczonego paliwa do silników spalinowych oraz olejów smarnych i palnych, znamieny tem, że surowe oleje mineralne względnie oleje otrzymywane przez destylację smoły węglowej z wyjątkiem benzenu poddaje się w postaci pary razem z wodorem lub gazami wydzielającymi wodór, pod ciśnieniem 10—

200 atm i więcej, w temperaturze około 300°C — 420°C, działaniu katalizatorów, niewrażliwych na siarkę, przyczem proces ten prowadzi się tak, że praktycznie nie zachodzi rozszczepianie przerabianego oleju na węglowodory niskowrzące.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że materiały wyjściowe traktuje się w stanie płynnym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się katalizatory, zawierające pierwiastki 6-tej grupy układu perjodycznego, albo ich związki, względnie kobalt albo jego związki.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.