

Warszawa, 22 kwietnia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 35/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28068.

Kl. 23 b, 4/01.

Universal Oil Products Co.
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób katalitycznego traktowania paliwa do silników.

Zgłoszono 17 czerwca 1937 r.

Udzielono 20 lutego 1939 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu traktowania paliwa do silników o niskiej wartości przeciwstukowej, np. zwykłej gazoliny otrzymywanej z surowców parafinowych, w celu polepszania właściwości przeciwstukowych niektórych frakcji gazoliny, np. gazoliny otrzymanej z surowców naftenowych oraz przy procesach kringowych.

Z reguły wartość przeciwstukowa mieszanin węglowodorów wzrasta ze wzrostem zawartości związków olefinowych i cyklicznych, a zwłaszcza aromatycznych, przy czym, jak wykazały doświadczenia z czystymi związkami, wartość przeciwstukowa tych związków jest również zależna od czynników takich, jak długość prostego

łańcucha w węglowodorach parafinowych, położenie podwójnego wiązania w olefinach, stopień częściowego lub całkowitego nasycenia węglowodorów cyklicznych oraz obecność małych ilości związków, które oddziałują przyspieszająco albo opóźniająco na szybkość spalania paliwa. Stwierdzono, że wartość przeciwstukowa paliwa na ogół wzrasta przy odszczepianiu wodoru, występującym podczas tworzenia się olefinów i węglowodorów cyklicznych, jak to zachodzi podczas procesu rozszczepiania, przy czym jednak następują również inne reakcje, których przebieg nie jest dokładnie określony, np. izomeryzacja powodująca tworzenie się węglowodorów nasyconych i nienasyconych o łańcuchach

rozgałęzionych oraz węglowodorów o charakterze mieszanym cyklicznych i zawierających proste łańcuchy.

Według wynalazku paliwo silnikowe lub jego frakcje poddaje się działaniu ciepła w temperaturze w granicach 450 — 700°C pod ciśnieniem umiarkowanie podwyższonym w obecności katalizatorów, zawierających tlenek magnezu, na którym osadzono kolejno chromian ołowiu i siarczan cynku. Katalizatory te wytwarza się przez wyprażenie najpierw węglanu magnezu lub minerału magnezytu, po czym do materiału wyprażonego dodaje się kolejno chromianu ołowiu i siarczanu cynku. Katalizatory te stosuje się najlepiej w postaci ziarnistej lub jako sprasowane kształtki. Wskutek tego traktowanie katalityczne paliwa silnikowego lub jego frakcji w postaci pary przeprowadza się w podwyższonej temperaturze i w takim okresie czasu, w którym zachodzi bardzo małe rozszczepienie bez stosowania katalizatorów.

Stwierdzono, że przy stosowaniu wyżej opisanych katalizatorów następuje głównie odwodornianie (wytworzony produkt gazowy zawiera stosunkowo mało wodoru). Obróbkę przeprowadza się w granicach temperatur począwszy od takich temperatur, w których występuje odwodornianie wyraźne, aż do temperatur maksymalnych, w których następuje tworzenie się dużej ilości gazów. W wyższych temperaturach reakcja nie przebiega zasadniczo w kierunku odwodorniania. Katalityczny sposób według wynalazku różni się od zwykłych niekatalitycznych procesów przemiany tym, że rozszczepianie w zwykłym tego słowa znaczeniu następuje w stopniu nieznacznym. Zwykle rozszczepianie poznaje się po tworzeniu się dużych ilości metanu i innych węglowodorów gazowych, wskazujących na rozerwanie się łańcuchów węglowych.

Katalizator według wynalazku niniejszego, umożliwiający przeprowadzanie pro-

cesu odwodorniania bez równoczesnego zwykłego rozszczepiania, otrzymano po licznych doświadczeniach przeprowadzonych z prostymi i złożonymi związkami katalitycznymi, oddziaływającymi odwodorniająco na różne rodzaje węglowodorów, które spotyka się we frakcjach otrzymywanych przy destylacji ropy naftowej i innych mieszanin węglowodorów występujących w przyrodzie. Do odwodorniania należy stosować katalizatory, które posiadają zdolność odszczepiania wodoru bez osadzania węgla lub rozrywania wiązań między atomami węgla. Ogólna ilość chromianu ołowiu i siarczanu cynku zwykle nie przekracza 10% wagowych w stosunku do tlenku magnezu. Sam tlenek magnezu jest dość dobrym katalizatorem, lecz po osadzeniu na nim wyżej wymienionych związków otrzymuje się katalizator o działaniu selektywnym, który ma zdolność odszczepiania wodoru oraz zmniejszania ilości osadzającego się węgla.

Minerał magnezyt, z którego zwykle otrzymuje się tlenek magnezu służący do otrzymywania podstawowego materiału do katalizatorów według wynalazku, występuje powszechnie w odmianie bezpostaciowej, a rzadko w postaci krystalicznej (romboedrycznej). Wiele magnezytów naturalnych zawiera domieszkę kilku procentów węglanu żelazawego. Minerał magnezyt występuje powszechnie i jest łatwo dostępny w dużych ilościach. Czysty węglan magnezu zaczyna rozkładać się z wytwarzaniem tlenku węgla w temperaturze 350°C, jednakże znaczniejszy rozkład następuje dopiero w temperaturach znacznie wyższych, zwykle w granicach od 800° do 900°C. Magnezyt jest spokrewniony z dolomit, który jest mieszanym węglanem wapnia i magnezu, jednakże użycie ostatnio wymienionego minerału nie daje tak dobrych wyników, jak użycie stosunkowo czystego magnezytu. Zamiast naturalnego minerału można stosować węglan magnezu

otrzymywany sposobami chemicznymi, należy przy tym jednak postępować w taki sposób, aby uzyskać mniej lub bardziej skupione cząstki utrzymujące trwale swój kształt, porowatość oraz inne właściwości fizyczne.

Według wynalazku niniejszego jako aktywatory, polepszające właściwości katalityczne tlenku magnezu, stosuje się chromian ołowiu i siarczan cynku, ponieważ liczne doświadczenia wykazały, że oba te związki chemiczne wykazują nadzwyczaj dobre działanie. Okazało się, że przy stosowaniu obydwóch tych soli razem wykazuje katalizator znacznie dłuższą trwałość, ponieważ obecność chromianu ołowiu powoduje zwiększenie aktywności w pierwszych okresach i pozwala na uzyskanie największej skuteczności działania katalizatora w krótszym czasie, podczas gdy siarczan cynku działa wolniej i uzupełnia stopniowo spadek siły katalitycznego działania chromianu ołowiu.

Często stosuje się tlenek magnezu występujący w przyrodzie jako minerał peryklaż, jeżeli jest on łatwo dostępny. Minerał ten występuje w postaci ziarnistej albo w kryształach sześciennych lub ośmiościennych i zawiera często prócz stosunkowo obojętnego materiału krzemionkowego małe ilości żelaza i manganu, które zastępują część magnezu.

Przy wytwarzaniu mieszanin katalitycznych postępuje się zwykle według sposobu następującego. Magnezyt naturalny praży się w temperaturach od 800° do 900°C, a wyprażony materiał rozdrabnia się w celu uzyskania ziarn o stosunkowo małej średnicy. Do tak przygotowanego materiału wprowadza się potrzebne ilości aktywatorów przez kolejne nasycanie go wodnymi roztworami soli i wytrącanie tych soli. Tlenek magnezu, otrzymywany przez prażenie, posiada dużą zdolność wchłaniania materiału aktywującego i z łatwością chłonie odpowiednią ilość substancji aktywujących,

rozpuszczonych w wodzie albo wytrąconych z wodnych roztworów. W celu zapewnienia całkowitej adsorpcji soli z ich roztworów oraz równomiernego rozprowadzenia ich na tlenku magnezu wprowadza się go do stosunkowo rozcieńczonych roztworów i następnie roztwory gotuje się, aż do całkowitego pochłonięcia materiału rozpuszczonego. Następnie rozpuszczalnik usuwa się przez filtrowanie ewentualnie pod ciśnieniem lub odparowanie. Dalsze szczegóły postępowania podane są poniżej w przykładzie. Kolejność dodawania do tlenku magnezu dwóch tych aktywatorów jest dowolna. Najlepiej jest jednakże najpierw osadzić chromian ołowiu, a następnie siarczan cynku. Odwracając kolejność osadzania soli na tlenku magnezu otrzymuje się katalizatory o gorszych właściwościach.

Katalizator ten można stosować w dowolnych urządzeniach znanych. Większość takich urządzeń stanowi piec zaopatrzony w węzownicę ogrzewaną oraz komorę reakcyjną. Paliwo poddawane obróbce przepuszcza się przez węzownicę, w której ogrzewa się ono do temperatury wywołującej tylko nieznaczne rozszczepianie się. Ogrzane produkty prowadzi się następnie do większej komory reakcyjnej, w której reakcję przemiany wykańcza się. Dalsze części urządzenia służą do frakcjonowania produktów w celu usunięcia lekkich destylatów jako przedgonu oraz ponownego wprowadzania do urządzenia produktów pośrednich i częściowo przemienionych oraz usunięcia ciężkich i łatwo zwęglających się osadów. W urządzeniach tego rodzaju katalizator umieszcza się przeważnie w komorze reakcyjnej jako środek wypełniający, najlepiej w postaci kształtek cylindrycznych albo ziarn przechodzących przez sito o gęstości 2 — 4 oczek na 1 cm².

Katalizator można również stosować w urządzeniach nie posiadających przestrze-

ni reakcyjnej; wtedy katalizator w postaci kształtek umieszcza się w szeregu rur ogrzewczych węzownicy.

Temperatury korzystne do przeprowadzenia sposobu według wynalazku leżą w granicach od 400 do 700°C, jednakże przeważnie stosuje się temperatury od 500 do 600°C. W większości przypadków stosuje się temperatury około 540°C lub nieco wyższe. Okazało się, że czas zetknięcia się z materiałem kontaktowym może być krótszy niż 20 sekund, a na ogół wystarcza okres 3 do 5 sekund.

Poniższy przykład przedstawia wyniki otrzymane przy zastosowaniu sposobu według wynalazku do ulepszania gazolin o małej wartości przeciwstukowej.

Sto części wagowych wypalonego magnezytu w postaci ziarn przechodzących przez sito o gęstości 2,4 do 4 oczek na 1 cm² (wypalonego w temperaturze 800°C w ciągu jednej godziny) traktowano 200 częściami wagowymi 5%-owego roztworu dwuchromianu potasu w ciągu pół godziny. Następnie odsączono roztwór i pozostały tlenek magnezu suszono w temperaturze 300°C. Po wysuszeniu traktowano 200 częściami wagowymi 7,5%-owego octanu ołowiu w ciągu pół godziny. Po odsączeniu katalizator przemyto dokładnie wodą destylowaną i wysuszono w temperaturze 300°C. 75 części wagowych tak otrzymanego produktu gotowano ze 150 częściami wagowymi 25%-owego roztworu siarczanu cynku w ciągu pół godziny. Roztwór odsączono i katalizator suszono w ciągu kilku godzin w temperaturze 300°C i w końcu w ciągu jednej godziny w temperaturze 600°C.

Katalizator umieszczono w pionowej wieży i przepuszczano pary frakcji naftowej, wrzącej od 130° do 225°C, bezpośrednio przez katalizator w temperaturze 500°C pod ciśnieniem atmosferycznym tak, iż pary stykały się z katalizatorem w ciągu 4 sekund. Wydajność wynosiła 92% w stosunku do materiału wyjściowego, przy

czym produkt uzyskany posiadał liczbę oktanową 70; przed obróbką paliwo to posiadało liczbę oktanową 40. Straty były spowodowane tworzeniem się gazów, posiadających średni ciężar cząsteczkowy 10, co wskazuje na obecność stosunkowo dużej ilości wodoru. Aktywność katalizatora pozostała zasadniczo stała w ciągu 5 dni, po czym regenerowano go do pierwotnej wartości przez utlenianie powietrzem w tej samej temperaturze, jaką stosowano do traktowania paliwa. Przed traktowaniem powietrzem należy przepuścić przez katalizator parę wodną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego traktowania paliwa do silników lub jego frakcyj, znamienny tym, że paliwo do silników albo jego frakcje, ogrzane do temperatury 450 — 700°C, przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym albo wyższym od atmosferycznego przez katalizator w postaci ziarn lub kształtek, utworzony z otrzymanego przez uprzednie wyprażenie węglanu magnezu lub magnezytu tlenku magnezu, na którym osadzono kolejno chromian ołowiu i siarczan cynku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że paliwo utrzymuje się w zetknięciu z katalizatorem w ciągu 3 — 20 sekund.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że paliwo przepuszcza się przez katalizator w temperaturze 500° — 600°C w ciągu 3 — 5 sekund.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się katalizator utworzony z tlenku magnezu, na którym osadzono kolejno chromian ołowiu i siarczan cynku w ogólnej ilości do 10% wagowych w stosunku do tlenku magnezu.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.