



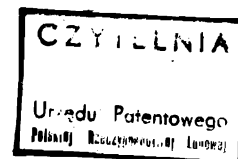
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.76 (P. 188595)

Pierwszeństwo: 08.04.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979



Int. Cl.²
C07C 1/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Mobil Oil Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób konwersji węgla do wysokooktanowej benzyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób konwersji węgla do wysokooktanowej benzyny drogą uszlachetniającej przeróbki węgla na ciekłe paliwo węglowodorowe.

Jest rzeczą ogólnie znaną, że wielu z największych światowych użytkowników ciekłych produktów petrochemicznych posiada obecnie mniej niż wystarczające zapasy i zasoby ropy naftowej. Kraje te dla utrzymania swego bilansu energetycznego uzależnione są w mniejszym lub większym stopniu od importu uzupełniającego. Skądinąd wiadomo, że kraje i obszary wykazujące deficyt ropy naftowej posiadają często znaczne pokłady węgla. Dotychczas jednak nie odkryto i nie wdrożono na skalę przemysłową prawdziwie dobrej metody konwersji węgla na wysokogatunkowe paliwo silnikowe, wliczając w to wysokooktanową benzynę.

Wiadomo, że węgiel można poddać zgazowaniu do mieszaniny tlenków węgla i wodoru, jak również innych składników, które w znanym katalitycznym procesie Fischera-Tropscha mogą być poddane konwersji bezpośrednio na niskooktanową benzynę alifatyczną. Jak wiadomo, jakość benzyny otrzymywanej metodą Fischera-Tropscha jest niedobra ze względu na niską liczbę oktanową; niestety podniesienie tej jakości za pomocą zwykłych metod stosowanych w petrochemii, np. metodą katalizowanego metalami szlachetnymi reformingu, jest nieoptymalne.

2

Ostatnimi czasy rozwinął się nowy sposób podejścia do problemu konwersji węgla lub innych stałych paliw kopalnych na wysokojakościową ciekłą benzynę węglowodorową. Związane jest to z korzyściami czerpanymi z niezwyklej zdolności katalizowania procesu konwersji metanolu na wysokojakościową benzynę, wykazywanej przez pewną specjalną grupę krystalicznych glinokrzemianowych zeolitów, posiadających wysoką wartość 5 stosunku dwutlenku krzemu do tlenku glinu i 10 charakteryzujących się utrudnionym dostępem cząsteczek do porowatej struktury tych zeolitów. Tak więc węgiel konwertowany jest na gaz syntezowy, zawierający tlenek węgla i wodór, które 15 poddawane są konwersji na metanol, a ten z kolei konwertuje się na wysokooktanową benzynę aromatyczną. Przy dalszym opisie tego procesu i innych procesów z nim związanych, stanie się jasne, 20 że jakkolwiek proces ten jest ogólnie znany i stosowany w praktyce, wprowadzić doń można pewne ulepszenia o dużym znaczeniu, dzięki nieznacznym modyfikacjom zależnym od wyboru specyfiki jego początkowych etapów.

Zatem przedmiotem niniejszego wynalazku jest 25 ulepszony proces konwersji węgla na benzynę.

Inne i dodatkowe przedmioty tego wynalazku staną się jasne po rozważeniu niniejszego opisu, uwzględniając zastrzeżenia patentowe oraz załączone rysunki.

30 Zrozumienie wynalazku ułatwi odwoływanie się

do rysunków, na których figury od 1 do 4 przedstawiają schematycznie diagramy przepływów zgodnie ze szczególnym zastosowaniem procesu według wynalazku.

Zgodnie z powyższym jeden z jego aspektów dotyczy procesu polegającego na zgazowaniu węgla w celu wytworzenia gazu, zawierającego tlenki węgla, wodór i metan przy użyciu metody do tego stosowanej; np. procesu Lurgi (opisanego np. w Scientific American 230, 3 (1974) str. 19 i dalsze). Taki proces zgazowania węgla posiada już doskonale opracowaną technologię produkcji i wdrożony jest na skalę przemysłową. Ten typ procesu zgazowania węgla nie jest przedmiotem zastrzeżeń niniejszego wynalazku. Po oczyszczeniu gazu lub nawet bez jego oczyszczenia, co zależne jest od zawartości siarki itd., jest on poddawany konwersji na wysoko jakościową benzynę aromatyczną. Konwersja ta zachodzi w wyniku zastosowania jako katalizatorów specjalnych krystalicznych glinokrzemianów, których dokładny opis podany zostanie poniżej. Konwersja zachodzić może dwoma alternatywnymi drogami: w pierwszym przypadku zawierający metan gaz syntezowy poddawany jest zetknięciu z mieszanym katalizatorem, zawierającym jako pierwszy składnik specjalny zeolit, którego opis nastąpi później, a jako drugi składnik metal wykazujący dużą aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenku węgla i małą aktywność katalityczną w reakcji uwodorniania olefin, np. tor, ruten, żelazo, kobalt lub rod. Katalizator taki może również zawierać metal alkaliczny, np. potas. Produktem tego typu konwersji jest woda i pełny szereg nasyconych i nienasyconych węglowodorów frakcji od C_1 do C_{10} . W drugim przypadku konwersja tlenku węgla i wodoru, zawartych w gazie syntezowym zawierającym również metan, na produkt zawierający metanol zachodzić może według np. tradycyjnej metody syntezy metanolu, katalizowanej przez cynk i miedź, która to metoda opracowana została przez wielu licencjodawców. Organiczna część produktu syntezy metanolu, zawierająca metanol, poddawana jest zetknięciu ze specjalnym katalizatorem zeolityowym i w ten sposób ulega konwersji na wodę oraz pełny szereg nasyconych i nienasyconych węglowodorów frakcji od C_1 do C_{10} .

Niezależnie od tego, czy stosuje się konwersję jednoetapową, czy wieloetapową, produktem jej jest woda i pełny szereg węglowodorów aż do węglowodorów C_{10} . Węglowodory te rozdzielane są na benzynę C_5 , która zostaje usunięta w tej właśnie postaci oraz na frakcję C_4 , która następnie rozdzielana jest na gaz płynny zawierający przede wszystkim nasycone węglowodory C_3 i C_4 , surowiec do alkilacji zawierający izobutan i olefiny C_3 i C_4 oraz frakcję C_2 zawierającą metan, etan, tlenki węgla i inne składniki niskowrzące. Surowiec do alkilacji alkilowany jest w procesie katalizowanym kwasem, zazwyczaj przy użyciu homogennego katalizatora kwasowego, np. kwasu siarkowego lub fluorowodorowego, z zastosowaniem tradycyjnych metod. Technologia alkilacji opracowana została w wielu ośrodkach i jest ona szeroko stosowana w przemyśle. Tego procesu jednost-

kowego nie dotyczy żadne z zastrzeżeń niniejszego wynalazku. Alkilat będący produktem procesu alkilacji mieszany jest w odpowiedni sposób z wyżej wymienioną benzyną, w wyniku czego uzyskuje się benzynę o wybitnie wysokiej jakości, którą stosować można bezpośrednio do napędu silników pojazdów, przy czym zbędne jest stosowanie środków podwyższających liczbę oktanową, takich jak związki ołowiu.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem gaz syntezowy otrzymany z węgla zawiera metan. Substancja ta przechodzi przez proces syntezy metanolu w stanie zasadniczo niezmiennym. Podczas konwersji organicznej części produktu syntezy metanolu na węglowodory, o czym była mowa już powyżej, tworzą się pewne dodatkowe ilości metanu i etanu. Alternatywnie, w procesie jednoetapowej bezpośredniej konwersji gazu syntezowego na benzynę aromatyczną, metan przechodzi przez tę reakcję w stanie niezmiennym, przy czym tworzące się dodatkowe ilości metanu i etanu są znaczne.

W obu przypadkach metan i etan wytwarzane podczas zgazowania węgla lub z innego źródła, wspólnie z wodorem i tlenkami węgla, jeśli jest to korzystne, konwertują w wyniku częściowego utlenienia, półspalania lub podobnego procesu (połączonego z konwersją gazu wodnego lub nie) na pomocniczy gaz syntezowy o odpowiednim składzie. Gaz ten zmieszany z gazem syntezowym, otrzymanym w wyniku zgazowania węgla poddawany jest bezpośrednio lub pośrednio (biegnącej przez etap syntezy metanolu) aromatyzacji. Część wody, niezbędnej w tym procesie otrzymać można w jednostkowym procesie aromatyzacji. Jeśli jest to pożądane, dwutlenek węgla może być periodycznie lub w sposób ciągły usuwany z układu. Ponieważ ilość węgla w stosunku do ilości wodoru jest zbyt mała, jeśli wziąć pod uwagę wartość stosunku węgla do wodoru w produkcie, istnieje konieczność dodawania do układu wodoru lub usuwanie zeń węgla. Korzystne jest zastosowanie obu tych możliwości poprzez dodawanie wody i usuwanie dwutlenku węgla.

Alternatywnie, metan i etan wytwarzane podczas zgazowania węgla lub z innego źródła, wspólnie z wodorem i tlenkami węgla, jeśli jest to korzystne, poddać można metanizacji. Metanizacja jest znanym procesem, podczas którego mieszanina wodoru, jednego lub więcej lekkiego węglowodoru i możliwie tlenków węgla, konwertuje na syntetyczny gaz naturalny zawierający metan, przy czym proces konwersji jest katalizowany.

Surowcem do metanizacji może być cała ilość (lub tylko jej część) gazu obiegowego z syntezy metanolu oraz cały produkt C_2 z procesu aromatyzacji metanolu lub frakcja C_2 gazu reszkowego, jeśli w szeregu procesów jednostkowych znajdował się również proces alkilacji. W przypadku bezpośredniej konwersji zarówno cała frakcja C_4 jak i gaz reszkowy C_2 stanowią mogą surowiec do metanizacji. Warunki początkowe procesu zależne są od składu surowca do metanizacji. Wodór dodawany być może z zewnątrz, przy czym pożądane jest, by w surowcu stosunek wodoru do wę-

gła wynosił od około 3,7 do 4,2 i by wynosił on 1 podczas zetknięcia z katalizatorem hydrogenolizy (metanizacji), takim jak kobalt, nikiel, platyna, ruten itd. Proces hydrogenolizy (metanizacji) przebiega korzystnie w temperaturze od około 265°C do 538°C, pod ciśnieniem od około 1 do 14 atmosfer absolutnych i z taką prędkością objętościową, że w ciągu 1 godziny na jednostkę objętości katalizatora przypada od 1 do 50 jednostek objętościowych substratu.

Katalizator niklowy lub inny, korzystnie w stanie stałym, stosowany być może w złożu fluidalnym lub nieruchomym, a także stanowić może powłokę na ściankach reaktora. Gdy katalizator stosowany jest w postaci złoża fluidalnego, powinien on posiadać postać cząsteczek o wymiarach około 0,1–1,0 mm, natomiast w przypadku złoża stałego powinny być to tabletki o przeciętnej średnicy od około 0,2 do 0,5 cm.

Produktem procesu hydrogenolizy jest syntetyczny gaz naturalny zawierający około 90% metanu. Gaz ten zawierać może również albo małą ilość wolnego wodoru albo małą ilość wyższych homologów metanu, co zależne jest od stosunku ilości atomów poszczególnych pierwiastków w gazowym surowcu do hydrogenolizy. Ilość składników nie będących metanem obniżyć można do poniżej około 20% całego produktu.

Jest rzeczą znaną, że przynajmniej część spośród stosowanych obecnie katalizatorów syntezy metanolu jest wrażliwa na siarkę, podczas gdy specjalne zeolity stosowane według wynalazku nie posiadają tej wrażliwości. Dlatego też w ramach niniejszego wynalazku mieści się odpowiedni dobór zawartości siarki w syntetycznym gazie otrzymanym przez zgazowanie węgla, tak żeby jeśli jest to potrzebne, umożliwić pracę katalizatorów stykających się z tym gazem. Technologia ta jest dobrze znana i może być ona stosowana w razie potrzeby.

Jak już stwierdzono powyżej, stosowany proces zgazowania węgla prowadzony jest metodą Lurgi. Skuteczność niniejszego wynalazku zależna jest od wprowadzenia do surowca do syntezy metanolu pewnych znaczących ilości metanu. W chwili obecnej proces Lurgi spełnić może najlepiej te wymagania i dlatego właśnie ta metoda zgazowania węgla została opisana. Odpowiednie dla celów wynalazku mogłyby być również inne procesy zgazowania węgla, których produkt zawierałby od około 1 do 5 części molowych wodoru na 1 część molową tlenku węgla i od około 0,1 do 1 części molowej dwutlenku węgla na 1 część molową tlenku węgla. Ponieważ metan zachowuje się w stosowanym tu procesie redukcji tlenku węgla zasadniczo obojętnie, jego zawartość nie jest wartością krytyczną. Często zdarza się, że proporcja metanu w stosunku do tlenku węgla wynosi od około 0,2 do 1 mola na mol.

Omawiane w niniejszym opisie katalizatory zeolitowe są nadającymi się do użytku przedstawicielami szczególnej klasy zeolitów, wykazujących niezwykle własności. Zeolity te powodują całkowitą przemianę węglowodorów alifatycznych w węglowodory aromatyczne z wydajnościami pożądanymi

w przemyśle i ogólnie są wysoce efektywne w reakcjach alkilacji, izomeryzacji, dysproporcjonowania i innych reakcjach prowadzących do węglowodorów aromatycznych. Jakkolwiek omawiane zeolity zawierają niezwykle małe ilości tlenku glinu, a więc charakteryzują je wysokie wartości stosunku dwutlenku krzemu do tlenku glinu, są one bardzo aktywne, nawet gdy wartości tego stosunku przekraczają 30. Aktywność taka jest zaskakująca, ponieważ na ogół katalityczna aktywność zeolitów jest zależna od szkieletowych atomów glinu i związanych z nimi kationów.

Omawiane zeolity zachowują przez długi czas swą krystaliczność, nawet w obecności pary wodnej w wysokich temperaturach, co w przypadku innych zeolitów, np. typu A i X, powoduje nieodwracalne zniszczenie ich szkieletu krystalicznego. Co więcej, usuwanie metodą wypalania gromadzącego się materiału „węglowego” odbywać się może w temperaturach wyższych niż zwykle stosowane temperatury regeneracji. W wielu środowiskach zeolity należące do tej samej klasy wykazują bardzo małą zdolność wytwarzania koksu, co sprzyja długim okresom ich eksploatacji między kolejnymi etapami regeneracji przez wypalanie. Ważną cechą struktury krystalicznej omawianej klasy zeolitów jest to, że powoduje ona utrudniony dostęp do wewnątrzkrystalicznej przestrzeni swobodnej i utrudnione z niej wyjście. Dzieje się tak dzięki temu, że pory posiadają średnice powyżej 5 angstrémów i okna tych porów mają wymiary odpowiadające 10-członowym pierścieniom złożonym z atomów tlenu. Mowa tu oczywiście o pierścieniach powstających dzięki naturalnej skłonności glinokrzemianów do tworzenia szkieletu anionowego w oparciu o czworościany; w szkielecie tym atomy tlenu związane są z atomami krzemu lub glinu stanowiącymi centra czworościanów.

Krótko mówiąc, korzystnymi zeolitami służącymi według niniejszego wynalazku jako katalizatory typu B są zeolity posiadające stosunek dwutlenku krzemu do tlenku glinu wynoszący co najmniej 12 i mające jednocześnie strukturę utrudniającą dostęp do swobodnej przestrzeni międzykrystalicznej.

Stosunek dwutlenku krzemu do tlenku glinu określić można ogólnie znanymi metodami analitycznymi. Stosunek tak określony odpowiadać musi z największą możliwą dokładnością stosunkowi w sztywnym anionowym szkielecie kryształu zeolitu, przy czym wartość jego nie może uwzględniać glinu obecnego w kanałach w postaci związanej, kationowej lub innej. Jakkolwiek zeolity, dla których stosunek dwutlenku krzemu do tlenku glinu wynosi co najmniej 12, nadają się do użycia, zalecane jest by wynosił on co najmniej około 30. Zeolity o takich wartościach stosunku krzemu do glinu osiągają po aktywacji większą zdolność sorpcji wewnątrzkrystalicznej w stosunku do n-heksanu niż w stosunku do wody, to jest wykazują one własności hydrofobowe. Jest zrozumiałe, że taki hydrofobowy charakter zeolitów jest korzystny dla potrzeb według niniejszego wynalazku.

Zeolity użyteczne jako katalizatory zgodnie z tym wynalazkiem sorbuja łatwo n-heksan, a pory ich posiadają średnice większe niż 5 angstrémów. Ponadto struktura ich zapewniać musi utrudniony dostęp do cząsteczek o większych rozmiarach. Czasami na podstawie znanej struktury kryształu osądzić można, czy taki utrudniony dostęp istnieje. Przykładowo, jeśli okna w kryształach utworzone są jedynie przez 8-członowe pierścienie tlenowe, dostęp cząsteczki o przekroju większym od przekroju poprzecznego n-heksanu będzie zasadniczo wykluczony, a więc zeolit nie będzie zeolitem żądanego typu. Zeolity posiadające okna odpowiadające pierścieniom 10-członowym są najkorzystniejsze, jakkolwiek nadmierne zawężenie lub blokada porów może uczynić te zeolity mało wydajnymi. Zeolity o oknach odpowiadających pierścieniom 12-członowym nie są na ogół stosowane, gdyż nie zapewniają wystarczająco utrudnionego dostępu na to, by przebieg konwersji według niniejszego wynalazku był korzystny, jakkolwiek struktury takie stosować można dla uniknięcia blokady porów lub w innych przypadkach.

Zamiast osądzać na podstawie znanej budowy zeolitu czy zapewnia on utrudniony dostęp, w prosty sposób wyznaczyć można „indeks związania”, określony na podstawie testu polegającego na ciągłym przepuszczaniu nad małą próbką zeolitu, 1-gramową lub mniejszą, równowagowej mieszaniny n-heksanu i 3-metylopentanu. Test ten przeprowadza się w warunkach ciśnienia atmosferycznego w niżej podany sposób. Próbkę zeolitu w postaci pastylek lub wytłoczonych kształtek kruszy się na cząstki o wymiarach grubych ziaren piasku i umieszcza się ją w szklanej rurze. Przed rozpoczęciem testu zeolit poddaje się działaniu strumienia powietrza o temperaturze 538°C przez co najmniej 15 minut. Następnie zeolit przepłukuje się helem, a temperaturę ustala się na poziomie od 288°C do 510°C, tak aby całkowita konwersja wynosiła od 10% do 60%. Mieszanina węglowodorów przepuszczana jest nad zeolitem z taką prędkością objętościową, że 1 objętość ciekłego węglowodoru przypada na 1 objętość katalizatora w ciągu godziny. Strumień węglowodorów rozcieńczany jest helem, tak by stosunek molowy helu do całej ilości węglowodorów wynosił 4:1. Po 20 minutach przepuszczania, pobierana jest próbka gazu odlotowego i poddawana jest ona analizie, najczęściej metodą chromatografii gazowej, w celu określenia niezmiennionej pozostałości każdego z dwóch węglowodorów.

„Indeks związania” wyliczany jest w następujący sposób:

$$\text{Indeks związania} = \frac{\log_{10}(\text{frakcja zatrzymanego n-heksanu})}{\log_{10}(\text{frakcja zatrzymanego 3-metylopentanu})}$$

Indeks związania zbliżony jest do wartości stosunku stałych szybkości krakingu dla obu węglowodorów. Zeolitami odpowiednimi do tego, by użyć ich jako katalizatory zgodnie z niniejszym wynalazkiem są te, których indeks związania wynosi od 1,0 do 12,0. Wartości indeksu związania

(IZ) dla pewnych typowych zeolitów, wśród których znajdują się również zeolity nie mieszczące się w ramach niniejszego wynalazku, podano poniżej:

Zeolit	IZ
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
offretyt TMA	3,7
ZSM-12	2
Beta	0,6
ZSM-4 (Omega)	0,5
Mordenit kwasowy	0,5
REY	0,4
amorficzna mieszanina dwutlenku krzemu i tlenku glinu	0,6
Erionit	38

Dla zeolitów nadających się do zastosowania jako katalizatory w przedstawianym tu procesie, powyżej zdefiniowany indeks związania jest ważnym określającym je parametrem, a nawet stanowi o wielkości krytyczną. Natura tego parametru oraz opisana wyżej technika jego wyznaczania dopuszczają jednak możliwość, że przy testowaniu danego zeolitu w różnych warunkach, wykazywać on może różne wartości indeksu związania. Wartość indeksu związania może się także nieznacznie zmieniać w zależności od intensywności operacji (konwersji). Należy więc uświadomić sobie, że dla danego zeolitu tak można dobrać warunki testu, by wyznaczyć dla niego wiele wartości indeksu związania, przy czym wartości te mogą mieścić się w przedziale od 1 do 12 lub też poza ten przedział wychodzić. Dlatego też zrozumieć trzeba, że parametr i własność „indeks związania” jest w znaczeniu tu użytym wielkością decydującą o włączeniu, a nie o wykluczeniu. Oznacza to, że gdy zeolit badany przy jakiegokolwiek kombinacji warunków testu, zgodnej z podaną wyżej tego testu definicją, posiadać będzie indeks związania mieszczący się w przedziale od 1 do 12, to zeolit ten może być uważany za odpowiadający definicji katalizatora nadającego się do zastosowania zgodnie z niniejszym wynalazkiem, niezależnie od tego, że sam zeolit testowany w innych warunkach wykazywać będzie wartości indeksu związania nie mieszczące się w przedziale od 1 do 12.

Klasa zeolitów tu zdefiniowanych reprezentowana jest przez zeolity typu ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21 i inne podobne materiały.

Opis i zastrzeżenia dotyczące ZSM-5 znaleźć można w patencie amerykańskim nr 3.702.886, który traktować należy jako załącznik do niniejszego opisu.

ZSM-11 został szczegółowiej opisany w amerykańskim patencie nr 3.709.979, którego całą treść traktować należy jako załącznik do niniejszego opisu.

ZSM-12 został szczegółowiej opisany w amerykańskim patencie nr 3.832.449, którego całą treść traktować należy jako załącznik do niniejszego opisu.

Ostatnio uzyskano dowody na to, że kompozycja ZSM-21 może składać się z co najmniej

dwóch (2) różnych zeolitów, z których jeden lub obydwa stanowić mogą wydajne katalizatory według niniejszego wynalazku. Te dwa lub wszystkie te zeolity rozpatrywane są jako odpowiadające warunkom wynalazku.

Gdy opisywane specjalne zeolity wytwarza się w obecności kationów organicznych, stają się one zasadniczo nieaktywne katalitycznie. Możliwe jest, że dzieje się tak dlatego, iż wewnątrzkrystaliczna przestrzeń swobodna zajęta zostaje przez kationy organiczne pochodzące z roztworu wyjściowego. Zeolity takie aktywować można przez ogrzanie w obojętnej atmosferze do temperatury 538°C i utrzymywanie tej temperatury przez 1 godzinę, a następnie przez przeprowadzenie zasadowej wymiany z użyciem soli amonowych i wreszcie kalcynację w temperaturze 538°C w atmosferze powietrza. Obecność kationów organicznych w roztworze wyjściowym nie jest absolutnie niezbędna przy otrzymywaniu zeolitu specjalnego typu, jednak obecność ta rzeczywiście korzystnie wpływa na tworzenie się tego zeolitu. Mówiąc ogólniej, pożądanym jest, by aktywację zeolitu prowadzić drogą wymiany zasadowej przy użyciu soli amonowych, a następnie kalcynacji w powietrzu w temperaturze około 538°C, przez około od 15 minut do około 24 godzin.

Zeolity naturalne można poddawać czasami konwersji na zeolity specjalnego typu. Przeprowadza się to za pomocą różnych technik aktywacji lub innego rodzaju obróbki, np. wymiany zasadowej, działania parą wodną, ekstrakcji tlenku glinu i kalcynacji, przy czym operacje te stosować można osobno lub połączone. Naturalnymi minerałami, które poddawać można takiej obróbce są ferrieryt, brewsteryt, stilbit, dachiardyt, epistilbit, heulandyt i klinoptylolit. Szczególnie polecanymi krystalicznymi glinokrzemianami są ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12 i ZSM-21, z których szczególnie korzystny jest ZSM-5. Zeolity stosowane jako katalizatory według niniejszego wynalazku mogą mieć formę wodorową lub też poddać je można wymianie zasadowej lub operacji wysycania w celu wprowadzenia do nich jonów amonowych lub uzupełnianie być mogą kationami metali. Po wymianie zasadowej korzystne jest przeprowadzenie kalcynacji. Metalami, których kationy zawierać mogą omawiane zeolity są wszystkie metale od I do VIII grupy układu okresowego. Jednak w przypadku metali z grupy IA, zawartość kationów nie może być w żadnym przypadku tak duża, by spowodować znaczną dezaktywację zeolitu będącego katalizatorem według niniejszego wynalazku. Przykładowo, przy całkowitej wymianie sodowej zeolit typu H-ZSM-5 w znacznym stopniu traci aktywność katalityczną w selektywnych procesach konwersji według wynalazku.

Najkorzystniejszymi zeolitami, które stosować można jako katalizatory zgodnie z niniejszym wynalazkiem są te, których gęstość szkieletu krystalicznego w suchej formie wodorowej nie leży znacznie poniżej około 1,6 g/cm³. Stwierdzono, że zeolity spełniające wszystkie trzy podane warunki, są najkorzystniejsze. Tak więc polecanymi katalizatorami według niniejszego wynalazku są te,

które zawierają zeolity, posiadające wartość powyżej zdefiniowanego indeksu związania mieszczącą się w przedziale od około 1 do 12, posiadające wartość stosunku dwutlenku krzemu do tlenku glinu wynoszącą co najmniej około 12 i posiadające wartość gęstości suchego kryształu nieznacznie poniżej około 1,6 g/cm³. Gęstość suchego kryształu można wyznaczyć dla znanej struktury, obliczając ilość atomów krzemu i glinu w 1000 angstromach sześciennych, jak to podano na str. 19 artykułu W. M. Meiera „Struktura zeolitów”. Cała treść tego artykułu, opublikowanego przez the Society of Chemical Industry, Londyn 1967 r. w materiałach „Proceedings of the Conference on Molecular Sieves, Londyn, April 1967”, stanowi załącznik do niniejszego opisu.

Gdy struktura kryształu nie jest znana, gęstość szkieletu kryształu oznaczyć można klasyczną metodą piknometryczną. Oznaczenie to przeprowadzić można np. zanurzając zeolit w suchej formie wodorowej do organicznego rozpuszczalnika, który nie jest sorbowany przez kryształ. Nie jest wykluczone, że niezwykle trwała aktywność i stabilność omawianej klasy zeolitów związana jest z wysoką wartością ich gęstego anionowego szkieletu krystalicznego, nie mniejszą niż 1,6 g/cm³. Tak wysoka gęstość musi być oczywiście związana ze względnie małą przestrzenią swobodną wewnątrz kryształu, co z kolei powinno dawać w rezultacie struktury bardziej trwałe. Przestrzeń swobodna wydaje się być jednak ważna jako miejsce odpowiedzialne za aktywność katalityczną.

Gęstości szkieletów krystalicznych pewnych typowych zeolitów, wśród których znajdują się również zeolity nie mieszczące się w ramach niniejszego wynalazku, podano poniżej:

		Objętość przestrzeni pustej (cm ³ /cm ³)	Gęstość szkieletowa (g/cm ³)
40	Zeolit		
	Ferrieryt	0,28	1,76
	Mordenit	0,28	1,7
45	ZSM-5,—11	0,29	1,79
	Dachiardyt	0,32	1,72
	L	0,32	1,61
	Klinoptylolit	0,34	1,71
	Laumontyt	0,34	1,77
50	ZSM-4 (Omega)	0,38	1,65
	Heulandyt	0,39	1,69
	P	0,41	1,57
	Offretyt	0,40	1,55
	Lewinit	0,40	1,54
55	Erionit	0,35	1,51
	Gmelinit	0,44	1,46
	Chabazyt	0,47	1,45
	A	0,5	1,3
60	Y	0,48	1,27

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem, węgiel, tlen i para wodna reagują wspólnie w temperaturze od około 785°C do 981°C, w wyniku czego otrzymuje się gaz syntezowy, zawierający metan, tlenki

węgla i wodór, przy czym gaz ten zawierać może również wodę. Gaz syntezowy może być poddany konwersji do gazu wodnego, tak by stosunek wodoru do tlenu węgla wynosił od około 1—5:1. Odpowiednie wartości stosunku dwutlenku węgla do tlenu węgla wynoszą około 0,1—1:1.

Gaz syntezowy poddawany jest konwersji na wysokooktanową benzynę aromatyczną, za pośrednictwem bezpośredniego procesu jednoetapowego lub procesu dwuetapowego biegnącego przez stadium otrzymywania metanolu. W procesie bezpośrednim konwersja gazu syntezowego przebiega nad złożonym katalizatorem, którego pierwszym składnikiem jest opisany powyżej zeolit specjalnego typu, a drugim składnikiem metal, wykazujący dużą aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu węgla i małą aktywność katalityczną w reakcji uwodorniania olefin. Przykładami odpowiednich metali są ruten, tor, rod, żelazo i kobalt. Proces bezpośredni prowadzony jest w temperaturach od około 148°C do 428°C i przy nadciśnieniu od około 3,51 kG/cm² do 105,46 kG/cm².

W procesie dwuetapowym gaz syntezowy jest w pierwszym przejściu poddawany konwersji na produkt zawierający metanol. Odpowiednim katalizatorem tej reakcji jest katalizator cynkowo-miedziowy, a reakcja przebiega w temperaturze od około 173°C do 344°C i przy nadciśnieniu od 49,21 kG/cm² do 175,77 kG/cm². Warunki równowagi termodynamicznej nakazują prowadzenie konwersji niekompletnej, tak by stopień zawracania gazu syntezowego wynosił 4—10. Część organiczna produktu zawierającego metanol poddawana jest konwersji na benzynę aromatyczną nad specjalnym, opisanym powyżej, katalizatorem zeolitowym, w temperaturze od 259°C do 649°C, z taką prędkością objętościową, że w ciągu godziny na jedną objętość katalizatora przypada od 0,5 do 50 objętości ciekłego substratu.

Zarówno produkt jednoetapowej jak i dwuetapowej konwersji gazu syntezowego rozdzielany jest na aromatyczną benzynę C₅, wodę i gazowe węglowodory frakcji C₄, zawierające metan powstały w początkowym stadium zgazowania węgla. Frakcja C₄ rozdzielana jest na gaz płynny, zawierający nasycone węglowodory C₃ i C₄, frakcję C₂, którą poddaje się reakcji półspalania oraz frakcję zawierającą olefiny C₃ i C₄ i izobutan, która to frakcja poddawana jest alkilacji przy użyciu homogennego katalizatora kwasowego, np. kwasu siarkowego lub fluorowodorowego w temperaturze do około 230°C i przy nadciśnieniu do około 35,15 kG/cm².

Na fig. 1 węgiel 10, tlen 12 i para wodna 14 poddawane są odpowiedniej reakcji 16 w celu otrzymania gazu syntezowego 18, który w mieszaniu z omówionym poniżej pomocniczym gazem syntezowym 20, poddawany jest konwersji 22 na produkt 24, zawierający metanol.

Nieprzereagowana część 26 gazu syntezowego może być rozdzielona na strumień 28, zawierający metan i strumień 30 zawierający tlenek węgla i wodór lub też przerabiana dalej bez rozdzielania. W obu przypadkach strumień 28 zawierający metan poddawany jest reakcji półspalania 34, w

celu otrzymania pomocniczego gazu syntezowego 20. Organiczna część produktu 24 zawierającego metanol konwertowana jest na benzynę przy użyciu specjalnego zeolitu 36. Produkt tej konwersji zawiera wodę 38, która zawracana jest do etapu zgazowania węgla 40 lub do etapu półspalania 42 lub do obu tych etapów oraz węglowodory 46, składające się z aromatycznej benzyny C₅ i węglowodorów C₄ 44. Frakcja węglowodorowa rozdzielana jest w urządzeniu rozdzielającym 47 na gaz reszkowy C₂ 50, podawany do urządzenia do półspalania 34 oraz na surowiec do alkilacji 52. W wyniku alkilacji 54 przeprowadzonej przy użyciu katalizatora kwasowego 56 otrzymuje się alkilat 58, który miesza się z otrzymaną uprzednio benzyną aromatyczną 44, uzyskując jako produkt końcowy benzynę 60 o wybitnie wysokiej jakości.

Na fig. 2 generator gazowy do zgazowywania węgla jest identyczny z generatorem z fig. 1, lecz w tym przypadku gaz syntezowy 18 wprowadzany jest do urządzenia 70, w którym przebiega konwersja bezpośrednia, przy czym urządzenie to zawiera katalizator redukujący tlenek węgla oraz specjalny katalizator zeolitowy. Produkt bezpośredniej konwersji rozdzielany jest na wodę 72, którą zawracać można do urządzenia do półspalania 34 i na węglowodory 76, składające się z benzyny aromatycznej C₅ i gazowej frakcji C₄ 74, która w urządzeniu rozdzielającym 78 rozdzielana jest na strumień gazu reszkowego C₂ 82, podawanego do urządzenia do półspalania 34 i surowiec do alkilacji 84 zawierający węglowodory C₃ i C₄. W procesie alkilacji 86 otrzymuje się przy użyciu katalizatora kwasowego 88 alkilat 90 zawierający węglowodory C₇ i C₈. Alkilat ten zmieszany z uprzednio otrzymaną benzyną aromatyczną 74 daje w wyniku benzynę wysokooktanową 92.

Alternatywnie, produkty konwersji bezpośredniej lub konwersji dwuetapowej rozdzielane są na aromatyczną benzynę C₅, wodę i gazowe węglowodory frakcji C₄, zawierające otrzymany w początkowym procesie zgazowania węgla metan. Frakcja C₄ może być rozdzielana na frakcję C₂ i surowiec do alkilacji, zawierający nasycone i nie-nasycone węglowodory frakcji C₃ i C₄, który alkilowany jest przy użyciu homogennego katalizatora kwasowego, np. kwasu fluorowodorowego lub siarkowego, w temperaturze do około 230°C i przy nadciśnieniu do około 35,15 kG/cm². Gaz reszkowy C₂ lub wejściowy produkt C₄ poddawane być mogą metanizacji nad katalizatorem typu metalu szlachetnego, w temperaturze od około 265°C do 538°C.

Na fig. 3 węgiel 10, tlen 12 i para wodna 14 poddawane są odpowiedniej reakcji 16, w celu otrzymania gazu syntezowego 18, który poddawany jest konwersji 22 na produkt 24 zawierający metanol. Nieprzereagowana część 26 gazu syntezowego może być rozdzielana na strumień 28 zawierający metan i strumień 30, zawierający tlenek węgla i wodór lub może być poddawana dalszej przeróbce bez rozdzielania. W obu przypadkach co najmniej strumień 28, zawierający metan, mieszany jest z niżej opisanymi produktami z dalszego stadium procesu i całość poddawana jest metanizacji 34,

Część produktu 24, zawierającego metanol konwertowana jest na benzynę przy użyciu specjalnego zeolitu 36. Produkt tej konwersji zawiera wodę 38, która zawracana jest do etapu zgazowania węgla 40 oraz węglowodory 41. Węglowodory 41 rozdzielić można w urządzeniu rozdzielającym 47 na benzynę aromatyczną C_5 44 i gaz reszkowy C_2 50, który wprowadza się do urządzenia do metanizacji 34 oraz na surowiec do alkilacji 52. W wyniku alkilacji 54, prowadzonej przy użyciu katalizatora kwasowego 56 otrzymuje się alkilat 58, który mieszany jest z otrzymaną uprzednio aromatyczną benzyną 44 uzyskując jako końcowy produkt benzynę 60 o wybitnie wysokiej jakości. Gaz płynny 48 zawiera nadmiar pochodzących z alkilacji 54 nasyconych węglowodórów frakcji C_3 i C_4 .

Na fig. 4 generator gazowy do zgazowywania węgla jest identyczny z generatorem z fig. 3, lecz w tym przypadku gaz syntezowy 18 wprowadzany jest do urządzenia 70, w którym przebiega konwersja bezpośrednia, przy czym urządzenie to zawiera katalizator redukujący tlenek węgla oraz specjalny katalizator zeolitowy. Produkt bezpośredniej konwersji rozdzielany jest na wodę 72 i węglowodory 76, składające się z rozdzielanych w urządzeniu rozdzielającym 78: benzyny aromatycznej C_5 74, gazu reszkowego C_2 , który strumieniem 82 podawany jest do urządzenia do metanizacji 34 i surowca do alkilacji 84, zawierającego olefiny C_3 i C_4 oraz izobutan. W wyniku alkilacji 86, prowadzonej przy użyciu katalizatora kwasowego 88 otrzymuje się alkilat 90 zawierający węglowodory frakcji C_7 i C_8 . Alkilat ten zmieszany z otrzymaną uprzednio benzyną aromatyczną 74 daje w wyniku jako produkt końcowy wysokooktanową benzynę 92. Gaz płynny 80 zawiera nadmiar pochodzących z alkilacji 86 nasyconych węglowodórów frakcji C_3 i C_4 .

Różne procesy jednostkowe według niniejszego wynalazku przeprowadzać można przy użyciu nieruchomych, fluidalnych lub ruchomych złóż katalizatora. Gdy jest to pożądane, wprowadzić można odpowiednią wymianę ciepła.

Otrzymana benzyna jest doskonałym, pozbawionym związków ołowiu paliwem silnikowym. Ma ona rzeczywiście tak wysoką jakość, że bez utraty tej jakości można ją mieszać ze znacznymi ilościami materiałów o niższej liczbie oktanowej, np. z naftą pierwszej destylacji, dzięki czemu zwiększa się objętość ogólna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konwersji węgla do wysokooktanowej benzyny, obejmujący reakcję węgla z tlenem i wodą w temperaturze 785°C — 981°C do gazu syntezowego zawierającego tlenki węgla, wodór i metan, **znamienny tym**, że poddaje się katalitycznej konwersji tlenki węgla i wodór ewentualnie po częściowej ich konwersji w metanol do produktu

składającego się z wody, gazowej frakcji C_4 i aromatycznej benzyny C_5 , przy użyciu katalizatora, zawierającego krystaliczny zeolit glinokrzemianowy o stosunku dwutlenku krzemu do tlenku glinu wynoszącym co najmniej 12 i indeksie związania wynoszącym 1—12, po czym rozdziela się gazową frakcję C_4 na gaz reszkowy C_2 , zawierający metan, etan i etylen oraz na surowiec do alkilacji zawierający nasycone i nienasycone węglowodory frakcji C_3 i C_4 , które poddaje się alkilacji przy kontakcie z silnym kwasem w temperaturze około 230°C i przy nadciśnieniu do około $35,15\text{ kG/cm}^2$, miesza się alkilat, zawierający węglowodory frakcji C_7 i C_8 z wytworzoną benzyną aromatyczną, a reszkowy gaz C_2 poddaje się reakcji półspalania do dodatkowego gazu syntezowego zawierającego tlenki węgla i wodór, który miesza się z gazem pochodzącym ze zgazowania węgla przed konwersją tego gazu na benzynę aromatyczną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenki węgla i wodór poddaje się konwersji do produktu zawierającego metanol na drodze kontaktu z katalizatorem, zawierającym cynk i miedź, w temperaturze 173°C — 344°C i przy nadciśnieniu $49,22\text{ kG/cm}^2$ — $175,77\text{ kG/cm}^2$, z zawróceniem nieprzereagowanego gazu syntezowego, poddaje się reakcji półspalania gaz lekki, zawierający metan, a metanol kontaktuje się z krystalicznym glinokrzemianem w temperaturze 259°C — 649°C .

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kontaktuje się gaz syntezowy z katalizatorem, zawierającym jako pierwszy składnik wyżej wymieniony zeolit, a jako drugi składnik metal wykazujący dużą aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenku węgla i małą aktywność katalityczną w reakcji uwodorniania olefin w temperaturze 148°C — 428°C i przy nadciśnieniu $3,5\text{ kG/cm}^2$ — $105,5\text{ kG/cm}^2$, a po odzyskaniu frakcji C_2 poddaje się ją reakcji półspalania.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako metal stosuje się co najmniej jeden z grupy składającej się z toru, rutenu, żelaza, rodu i kobaltu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zeolit ZSM-5.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część C_2 gazowej frakcji C_4 poddaje się kontaktowi z katalizatorem metanizacji w temperaturze 265°C — 538°C , w celu przeprowadzenia konwersji tej części na syntetyczny gaz naturalny, z którego pozyskuje się syntetyczny gaz naturalny, benzynę aromatyczną i gaz płynny.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że zawierający metan gaz reszkowy z syntezy metanolu miesza się z gazem C_4 , pochodzącym z procesu aromatyzacji metanolu, po czym mieszaninę tę poddaje się metanizacji.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako katalizator metanizacji stosuje się nikiel, kobalt, platynę lub ruten.

