

0940 5/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45002

Kl. 12 o, 1/02

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft

Leverkusen-Bayerwerk,
Niemiecka Republika Federalna

Sposób selektywnego uwodorniania ciekłych węglowodorów o zakresie temperatury wrzenia benzyny

Patent trwa od dnia 7 maja 1960 r.

Znane są ciekłe węglowodory o zakresie temperatury wrzenia benzyny, które zawierają niepożądane, nienasycone, zwłaszcza ulegające łatwo żywiczeniu związki, jak np. dwuolefiny i ewentualnie również węglowodory acetylenowe. Tego rodzaju węglowodory otrzymuje się np. przy termicznym rozszczepianiu — pirolizie w temperaturze powyżej 600°C olejów mineralnych, przede wszystkim surowych olejów ziemnych, ewentualnie ich frakcji lub pozostałości, szczególnie frakcji o zakresie temperatury wrzenia benzyny, przy czym obok gazowych produktów rozszczepiania otrzymuje się benzynę tak zwaną benzynę krakową lub też benzynę pirolityczną, która zawiera znaczne ilości nienasyconych, przeważnie dwuolefinowych węglowodorów jak też węglowodorów acetylenowych. Benzyna ta nie nadaje się do bezpośredniego stosowania jako paliwo pędne, ponieważ już po krótkim okresie pracy pro-

wadzi do powstawania żywiczeń ewentualnie do tworzenia smół. Poza tym tego rodzaju ciekłe węglowodory o zakresie temperatury wrzenia benzyny otrzymuje się podczas oligomeryzacji gazowych olefin, zwłaszcza węglowodorów z 3 — 4 atomami węgla, które zawierają małe ilości dwuolefin i (lub) węglowodorów acetylenowych. Oprócz tego także ciekłe węglowodory zawierające w wielu przypadkach niepożądane, nienasycone węglowodory można otrzymywać przez odwodornianie nasyconych węglowodorów do monoolefin, ponieważ na ogół tworzą się przy tym również małe ilości dwuolefin i węglowodorów acetylenowych.

Znane są liczne sposoby usuwania niepożądanych, ulegających żywiczeniu olefinowych, przede wszystkim dwuolefinowych składników przez selektywne uwodornianie wymienionych ciekłych węglowodorów tak, ażeby zostały cał-

kowie albo co najmniej w większej części zachowane nieszkodliwe i pożądane węglowodory olefinowe i aromatyczne.

W sposobie tym pracuje się częściowo w fazie gazowej, a częściowo w ciekłej. Przy pracy w fazie ciekłej przyjęta jest praca w fazie zraszania.

Praca w fazie gazowej związana jest z poważnymi trudnościami, ponieważ nie jest możliwe odparowanie w takim stopniu wysoko nienasyconych surowców, ażeby nie tworzyły się pozostałości w urządzeniach do odparowania albo w samej przestrzeni reakcyjnej.

Niebezpieczeństwo to jest zmniejszone przy pracy w fazie ciekłej; jednak w dotychczas znanych sposobach przy pracy w fazie ciekłej stosuje się również temperatury, do których nie można ogrzewać surowca, ażeby nie nastąpiło przy dłuższym okresie pracy wydzielenie produktów polimeryzacji w przestrzeni ogrzewczej ewentualnie reakcyjnej. Już w temperaturze od 50°C wymienione surowce stają się termicznie niestabilne, a powyżej 100°C tworzenie się produktów polimeryzacji, które powodują zatykanie układu, przybiera większe rozmiary. Można przy tym w ten sposób sobie poradzić, że produkty polimeryzacji tworzące się w przestrzeni ogrzewczej usuwa się środkami mechanicznymi przed wprowadzeniem do przestrzeni reakcyjnej. Nie można jednak uniknąć obniżenia aktywności katalizatora wywołanego produktami polimeryzacji o niskim stopniu spolimeryzowania, tak że w czasie procesu trzeba stale podnosić temperaturę reakcji ażeby osiągnąć dostateczny efekt. Po pewnym czasie osiąga się taką temperaturę, że selektywne uwodornienie nie jest już możliwe. Katalizator trzeba wówczas regenerować albo wymieniać. Podobne trudności występują wówczas, jeżeli z ciekłych węglowodorów np. z benzyny krakowej należy usunąć monoolefiny, w przypadku zastosowania benzyny krakowej jako benzyny lotniczej albo w przypadku otrzymywania z benzyny krakowej zawartych w niej aromatów. W tym przypadku monoolefiny uwodornia się zwykle w podwyższonej temperaturze np. 250 — 400°C. Występują przy tym wskutek obecnych w benzynie krakowej dwuolefin zżyzwienia w przestrzeni ogrzewczej ewentualnie na katalizatorach uwodorniających co prowadzi do inaktywacji tych katalizatorów.

Stwierdzono, że można uniknąć uprzednio opisanых niedogodności, jeżeli ciekłe węglowodory o zakresie temperatury wrzenia ben-

zyny zawierające związki nienasycone, zwłaszcza ulegające łatwo żywiczeniu jak np. dwuolefiny i ewentualnie również węglowodory acetylenowe podda się obróbce w fazie zraszania w obecności katalizatorów uwodorniających osadzonych na nośnikach makroporowatych, które przy zdolności wchłaniania wody w ilości co najmniej 10% posiadają wewnętrzną powierzchnię mniejszą aniżeli w przybliżeniu 50 m²/g, w temperaturach poniżej 50°C.

Jako ciekłe węglowodory o zakresie temperatury wrzenia benzyny traktowane sposobem według wynalazku należy rozumieć takie węglowodory, które mają temperaturę wrzenia 30—200°C i posiadają wymienione, nienasycone składniki. Tego rodzaju węglowodory można otrzymywać np. w sposób powyżej opisany, zwłaszcza jeżeli chodzi o benzynę krakową przez rozszczepianie ciekłych lub dających się upłynnić węglowodorów w temperaturach powyżej 600°C np. do 900°C lub w jeszcze wyższych temperaturach np. do 1400°C.

Sposobem według wynalazku postępuje się tak, że poddawane obróbce ciekłe węglowodory wprowadza się do górnej części rury reakcyjnej i pozwala spływać w postaci kropelek w przestrzeni reakcyjnej przez katalizator i ewentualnie elementy wbudowane lub przeszkody powodujące rozdzielenie ciekłych węglowodorów. Do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się równocześnie odpowiednio do zużycia, gaz uwodorniający. Temperatura w przestrzeni reakcyjnej wynosi poniżej 50°C, korzystnie poniżej około 40°C, jednak na ogół powyżej 0°C. Można przy tym np. tak pracować, że węglowodory o temperaturze około 20°C wprowadza się do rury reakcyjnej. Wskutek wywołującego się ciepła reakcji może wzrastać stopniowo temperatura reakcji w rurze reakcyjnej aż do dolnego końca przestrzeni reakcyjnej np. do 40°C. Ciekłe węglowodory można również wprowadzać do przestrzeni reakcyjnej w nieco wyższej lub niższej temperaturze, przy czym należy uważać na to, ażeby temperatura w przestrzeni reakcyjnej utrzymywała się poniżej 50°C. Jak jest samo przez się zrozumiałe można również tak pracować, że pozwoli się temperaturze wzrosnąć o kilka stopni, następnie obniża się ją znowu za pomocą pośredniego lub bezpośredniego chłodzenia, znowu pozwala się temperaturze wrosnąć a potem ponownie chłodzić itd. W przypadku szczególnie silnie nienasyconych surowców zaleca się część produktu uwodornienia zawrócić do reaktora, aże-

by w ten sposób obniżyć w materiale wsadowym stężenia dwuolefin. Przy takim sposobie postępowania unika się trudności występujących przy ogrzewaniu ciekłych węglowodorów i praktycznie nie występuje obniżenie aktywności katalizatora na skutek wydzielania się polimerów na katalizatorze.

Jako gaz uwodorniający można stosować czysty wodór, jednak również frakcję wodorową z rozkładu gazów zawierających wodór np. wodór zmieszany z metanem, przy czym zawartość wodoru w mieszaninie powinna wynosić korzystnie więcej aniżeli 50% objętościowych, jakkolwiek można również stosować mieszaniny o niższej zawartości wodoru np. w 50% objętościowych. Konieczne jest praktycznie całkowite usunięcie tlenu węgla z gazu uwodorniającego, co korzystnie prowadzi się przez znaną metanizację. Wodór musi być wolny od siarkowodoru i organicznych związków siarki ulegających łatwo rozkładowi, np. merkaptanów. Stosowany surowiec musi być również wolny od siarkowodoru i organicznych związków siarki ulegających łatwo rozkładowi, podczas gdy w małych ilościach związki siarki trudno ulegające rozkładowi jak np. tiofeny oczywiście nie przynoszą tu wielkiej szkody. Korzystne jest utrzymywanie ciśnienia wodoru 10–50 atm., korzystnie 20–30 atm. W przypadku obecności innych gazów w gazie uwodorniającym należy dobrać odpowiednio wyższe ciśnienie całkowite gazu. Ponieważ sposób według wynalazku prowadzi się w fazie zraszania, obrabiany surowiec przepływa w pewnym sensie przez atmosferę wodoru. Jeżeli stosuje się wysokoprocentowy wodór, wówczas nie jest konieczne rozprężać gaz na końcu przestrzeni reakcyjnej, gdyż małe ilości zanieczyszczeń w gazie uwodorniającym zostają usunięte z układu przez rozpuszczenie części gazu w obrabianej benzynie krakowej. Jeżeli stosuje się gaz uwodorniający o mniejszej zawartości wodoru, wówczas należy z urządzenia wychwytyjącego produkt reakcji rozprężać stale pewną ilość gazu, aby zapewnić dostateczny dopływ wodoru do układu reakcyjnego. Ciśnienie wodoru reguluje się w obydwu przypadkach w wyżej wymienionych granicach w zależności od pożądanego efektu uwodornienia tak, że niepożądane składniki uwodornia się, a pożądane nie uwodornia się.

Jako katalizatory uwodorniające nadają się zwłaszcza katalizatory z metali szlachetnych, szczególnie z 8 grupy układu okresowego pierwiastków, korzystnie platyna i pallad, któ-

re korzystnie wytrąca się na nośniku w ilości 0,05–5% wagowych, zwłaszcza 0,1–1%. Nośniki, jak wspomniano, powinny być łatwo chłonne, ale powinny posiadać tylko małą powierzchnię wewnętrzną. Odpowiednimi nośnikami w sposobie według wynalazku są np. słabo wypalone ubogie w żelazo ewentualnie nie zawierające żelaza gliny np. siropupy z talerzy glinianych. Poza tym nadaje się wolny od żelaza pumeks lub słabo spleczony tlenek glinowy lub tlenek magnezowy otrzymany przez obróbkę ciepłą magnezytu wolnego od żelaza. Również odpowiednim katalizatorem jest węgiel drzewny wolny od smoły, przy czym węgiel drzewny powinno się ewentualnie traktować tak delikatnie parą wodną, aby jego pory zostały poszerzone ale aby jego powierzchnia wewnętrzna wynosiła poniżej 50 m²/g. Na ogół wewnętrzna powierzchnia jest większa od 3 m²/g.

Przy stosowaniu odpowiednich nośników otrzymuje się katalizatory, które wyróżniają się szczególnie stałą aktywnością uwodorniania i których aktywność praktycznie nie zostaje obniżona również w czasie przejściowym przerwania uwodornienia. W przeciwieństwie do tego katalizatory, w których metale szlachetne wytrącono na nośnikach o dużej powierzchni wewnętrznej np. rzędu 100–500 m²/g i powyżej tracą już po kilku dniach początkowo bardzo dobrą aktywność.

Ilość ciekłych węglowodorów przepuszczanych przez przestrzeń reakcyjną dobiera się korzystnie między 1–20 kg/l objętości katalizatora i godzinę, korzystnie między 5–15 kg.

Warunki uwodorniania należy tak ustawić, aby produkty szkodliwe przy stosowaniu w silnikach zostały dostatecznie usunięte oraz aby nieszkodliwe olefiny zostały w wysokim stopniu zachowane. Miarą ilości szkodliwych substancji w produkcie uwodorniania redetylowanym do temperatury końcowej około 200°C jest pozostałość odparowania po starzeniu. Starzenie produktu można przeprowadzić według próby w bombie ASTM dla paliw samochodowych (ASTM D 525 — 49), a określenie pozostałości z odparowania (GUM) według DIN 51778. „Gum” po starzeniu powinien wynosić poniżej 20 mg/100 cm³, korzystnie poniżej 10 mg.

Zawartość parafin i naftenów w produkcie uwodorniania jest miarą niepożądanego uwodornienia monoolefin. Zawartość tę można określić według tak zwanej metody FIA (DIN — 51791). Zawartość parafin z naftenów po-

winna wynosić najwyżej 5% w odniesieniu do redestylowanego produktu uwodornienia, korzystnie nie więcej niż 3%, więcej aniżeli w produkcie wsadowym.

Inną miarą dla górnej granicy uwodornienia pożądanego produktu uwodornienia jest wartość stukowa produktu redestylowanego. Wartość stukowa produktu według metody CRS — Research zadanego 0,06% objętościowymi czteroetyliku ołowiu nie powinna być niższa w produkcie uwodornienia aniżeli w materiale wsadowym do uwodorniania.

Przykład I. Jako nośnik dla katalizatora uwodorniającego zastosowano stłuczki gliniane wolne od żelaza o wielkości około 2—5 mm. Materiał ten wykazywał chłonność 30 cm³ wody na 100 cm³ suchego materiału wypełnionej przestrzeni. Oprócz tego wysuszony materiał posiadał wewnętrzną powierzchnię 8 m²/g (metoda — BET). Nośnik ten nasycono dwuchlorkiem palladu. Następnie na nośniku wytrącono pallad przez redukcję wodzianem hydrazyny. Tak otrzymany katalizator zawierał 5% palladu metalicznego. Katalizator ten wprowadzono w ilości 7 litrów do pionowej rury o wewnętrznej średnicy 40 mm i długości 6 m, zaopatrzonej w płaszcz chłodzący.

Jako surowiec do selektywnego uwodornienia służyła benzyna krakowa z pirolizy benzyny przeważnie alifatycznej. Do górnej części rury wprowadzono w postaci ciekłej 15 kg wymienionego surowca na godzinę w temperaturze 20°C. Również do górnej części rury wprowadzono pod ciśnieniem 30 atm. gaz uwodorniający o zawartości wodoru 70% objętościowych, przy czym reszta składa się przede wszystkim z metanu i mniejszych ilości azotu. Ten gaz uwodorniający uwolniono poprzednio z tlenku węgla przez metanizację. Benzyna krakowa spływała przez przestrzeń reakcyjną, w której utrzymywano atmosferę wodoru. Dolna część przestrzeni reakcyjnej rozszerzała się w naczynie odbierające, z którego dołem odciągano ciekły produkt reakcji w takiej ilości, ażeby naczynie odbierające było wypełnione ciekłym produktem do około połowy. Z gazu znajdującego się powyżej ciekłego produktu rozprężono 30 litrów gazu na kg wprowadzonego surowca. Przy wyjściu z przestrzeni reakcyjnej produkt posiadał temperaturę 40°C.

Porównanie właściwości wprowadzonego produktu (benzyny krakowej) i otrzymanego produktu uwodorniania podaje powyższa tablica, przy czym dane surowca i produktu oznaczono

po redestylacji i inhibowaniu przeciw utlenianiu:

	zastosowa- na benzyna krakowa	produkt uwodornie- nia
ciężar właściwy	0,812	0,802
liczba bromowa (g bromu/100 g)	55,4	32,9
„Gum” przed starzeniem (mg/100 cm ³)	6,4	4,0
„Gum” po starzeniu (mg/100 cm ³)	6766	5,2
czas indukcji (minuty)	45	240
zabarwienie	ciem.-żółte	bezbarwne
zapach	nieprzyjem.	aromatycz. przyjemny
liczba oktanowa (ROZ bez dodatku ołowiu)	96,2	96,2
liczba oktanowa + 0,06% czteroetyliku ołowiu	96,7	98,2

Otrzymany redestylowany produkt uwodorniania nadaje się po dodaniu zwykłych inhibitorów jako paliwo gaźnikowe, podczas gdy redestylowany surowiec także po dodaniu inhibitorów w żadnym razie nie nadaje się jako paliwo gaźnikowe.

Przykład II. Jako nośnik dla katalizatora uwodorniającego zastosowano spieczony tlenek glinowy wolny od żelaza w postaci wałeczków o średnicy około 4 mm i o takiej samej długości. Materiał wykazuje chłonność 32 cm³ wody na 100 cm³ materiału suchego oraz wewnętrzną powierzchnię około 4 m²/g. Ten nośnik nasycono dwuchlorkiem palladu. Następnie na nośniku wytrącono pallad przez redukcję wodzianem hydrazyny. Tak otrzymany katalizator zawierał 4% palladu metalicznego. Katalizator wprowadzono w ilości 7 litrów do pionowej rury o średnicy wewnętrznej 40 mm i długości 6 mm zaopatrzonej w płaszcz chłodzący.

Jako surowiec do selektywnego uwodorniania zastosowano benzynę krakową z pirolizy benzyny przeważnie alifatycznej. Do górnej części rury wprowadzano na godzinę 15 kg ciekłej wymienionej benzyny krakowej w temperaturze 20°C. Również do górnej części rury wprowadzono wodór elektrolityczny pod ciśnieniem 30 atm. Benzyna krakowa spływała przez przestrzeń reakcyjną, w której utrzymywano atmosferę wodoru. Dolny koniec przestrzeni reakcyjnej rozszerzył się w naczynie odbierające, z którego dołem odciągano ciekły produkt reakcji w takiej ilości, że naczynie

odbierające było wypełnione ciekłym produktem do około połowy. Z przestrzeni gazowej nie rozprężano gazu. Przy wyjściu z przestrzeni reakcyjnej produkt wykazywał temperaturę około 35°C.

Porównanie właściwości wprowadzonego surowca (benzyny krakowej) i otrzymanego produktu uwodorniania podaje poniższa tablica, przy czym właściwości surowca i produktu oznaczono po ich redestylacji i normalnym inhibowaniu.

materiał badany	stosowana benzyna krakowa	produkt uwodornienia
zabarwienie	żółte	bezbarwne
zapach	nieprzyjem.	aromatyczny, przyjemny
ciężar właściwy d_{20}	0,8308	0,8209
liczba bromowa (g bromu/100 g)	57	30
„Gum” przed starzeniem (mg/100 cm ³)	2	2
„Gum” po starzeniu (mg/100 cm ³)	4,725	2
czas indukcji (minuty)	160	240
liczba oktanowa (ROZ bez dodatku ołowiu)	> 100	> 100

Przykład III. Uwodornienie przeprowadzono w takim samym urządzeniu i z takim samym katalizatorem jak w przykładzie II.

Jako surowiec stosowano benzynę krakową z pirolizy benzyny przeważnie alifatycznej. Benzynę krakową, która zawierała 15% wagowych węglowodorów C₅ o zawartości 0,1% wagowych węglowodorów acetylenowych oddestylowano przed uwodornieniem tak, że jej liczba „Gum” nie przekraczała 5 mg/100 cm³. Redestylat przemywano w temperaturze pokojowej kolejno 10%-owym ługiem sodowym i wodą. Przemyty produkt schłodzono do 15°C i przepuszczono przez rozdzielacz uderzeniowy. Tak wstępnie obrobioną benzynę krakową wprowadzono w stanie ciekłym w temperaturze 20°C do reaktora w ilości 70 kg/godz. (co odpowiada wsadowi 10 kg/1 przestrzeni reakcyjnej/godz.) Pozostałe warunki uwodornienia były takie same jak w przykładzie II.

Porównanie właściwości benzyny krakowej wprowadzonej do reaktora uwodorniającego i produktu uwodornienia podane są powyżej,

przy czym obydwa badane produkty inhibowano w zwykły sposób:

materiał badany	zastosowana benzyna krakowa	produkt uwodornienia
zabarwienie	żółte	bezbarwne
zapach	nieprzyjem.	aromatyczny, przyjemny
gęstość d_{20}	0,808	6,798
liczba bromowa (g bromu/100 g)	47,7	26,1
„Gum” przed starzeniem (mg/100 cm ³)	5	2
„Gum” po starzeniu (mg/100 cm ³)	284	5
czas indukcji (minuty) według ASTM D 525-49	19	> 240
liczba oktanowa (ROZ bez dodatku ołowiu)	> 100	> 100
zawartość związków dwuolefinowych	15 % wag.	< 1 % wag.

Zwraca się szczególnie na to uwagę, że zawartość związków acetylenowych we frakcji C₅ (węglowodory o 5 atomach węgla) spada poniżej 0,005% wagowych, oraz że przez uwodornienie nie nastąpiło praktycznie zwiększenie pozostałości z odparowania „Gum” tak, że produkt uwodornienia można stosować bez redestylacji jako składową paliwa do silników.

Jeżeli chce się stosować rafinat np. jako stałą składową paliwa samolotowego, wówczas konieczne jest praktycznie całkowite uwodornienie, również monoolefin pozostałych w benzynie krakowej, korzystnie bez uwodorniania aromatów. Można to przeprowadzić w znany sposób np. przez uwodornienie w fazie gazowej nad katalizatorem zawierającym molibden np. molibdenian kobaltu na tlenku glinowym w temperaturze około 350°C, pod ciśnieniem około 30—50 atm. wodoru i powyżej, przy czym zostają usunięte monoolefiny, a pozostają aromaty.

Jeżeli surowiec bez uprzedniego uwodornienia sposobem według wynalazku podda się uwodornianiu w fazie gazowej w opisanych warunkach, wówczas już po krótkim okresie pracy następują zatkania w układzie ogrzewczym i w przestrzeni katalitycznej na skutek tworzenia się żywicznych produktów, pochodzących ze związków dwuolefinowych w surowcu, a działania katalizatora znacznie spada już po krótkim okresie pracy.

Przykład IV. Benzynę polimeryzacyjną otrzymano w znany sposób przez przepuszczanie propylenu i mieszaniny butylenów w temperaturze około 250°C nad zwykłym kontaktem z kwasu fosforowego. Zastosowana mieszanina gazu zawiera małe ilości dwuolefin. Otrzymaną benzynę polimeryzacyjną redestylowano. Redestylat w zakresie temperatury wrzenia benzyny wykazywał niedostateczną stabilność na utlenianie, ponieważ „Gum” po zwykłym inhibowaniu, po starzeniu wynosił 45 mg (100 cm³). Tę benzynę polimeryzacyjną traktowano w sposób opisany w przykładzie II w celu daleko idącego usunięcia składników ulegających żywiczeniu (dwuolefiny). Otrzymany po tym produkt po normalnym inhibowaniu, po starzeniu wykazywał wartość „Gum” tylko 4 mg/100 cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego uwodornienia ciekłych węglowodorów o zakresie temperatury wrzenia benzyny zawierających niepożądane, zwłaszcza łatwo ulegające żywiczeniu związki,

w fazie zraszania w obecności katalizatorów uwodorniających, znamienny tym, że uwodornienie prowadzi się w temperaturach poniżej 50°C w obecności katalizatorów uwodorniających osadzonych na makroporowatych nośnikach, które przy chłonności wody co najmniej 10% posiadają wewnętrzną powierzchnię mniejszą aniżeli w przybliżeniu 50 m²/g.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizatory stosuje się katalizatory z metali szlachetnych.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ciekłe węglowodory stosuje się benzynę krakową z pirolizy ciekłych albo dających się upłynnić węglowodorów.

Farbenfabriken Bayer
Aktiengesellschaft

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy