



Patent dodatkowy
do patentu nr ———

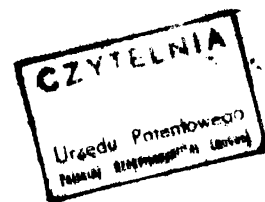
Zgłoszono: 85 03 21 (P. 252488)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 19

Opis patentowy opublikowano: 89 05 31

Int. Cl.⁴ C10L 1/06



Twórcy wynalazku: Werner Döhler, Alfons Jankowski, Albert Fehrer

Uprawniony z patentu: Ruhrkohle Aktiengesellschaft,
Essen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania paliwa gaźnikowego z oleju lekkiego węglowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania paliwa gaźnikowego, w którym olej lekki pochodzenia węglowego poddaje się obróbce w etapie rafinacji i w następnym etapie reformowania.

Wiadomo, że uzyskane z węgla paliwa gaźnikowe są wysokoaromatyczne z powodu molekularnej struktury węgla, zawierającej skondensowane związki aromatyczne, i wykazują relatywnie wysoką zawartość benzenu, a mianowicie 10-20% wagowych. Ta wysoka zawartość benzenu jest niepożądana z powodu toksycznych właściwości benzenu. Środki podejmowane w celu obniżenia zawartości benzenu kończą się na tym, że stężenie benzenu obniża się przez zmieszanie z niskobenzenowymi paliwami gaźnikowymi. Zakłada się więc, że są do dyspozycji niskobenzenowe paliwa gaźnikowe, najczęściej wywodzące się z ropy naftowej, co w przypadku samowystarczalnie pracującego urządzenia do upłynniania węgla przecież nie zachodzi.

Celem wynalazku jest zatem opracowanie takiego sposobu wytwarzania paliwa gaźnikowego z oleju lekkiego węglowego, w którym bezpośrednio otrzymuje się niskobenzenowe, wysokooktanowe, nieszkodliwe dla środowiska paliwo gaźnikowe, które korzystnie bez wprowadzania dodatków podwyższających liczbę oktanową wykazuje liczby oktanowe (BLO:SLO) co najmniej 98/88, przy czym sposób ten ma być ponadto niezależny od możliwości dysponowania nieskobenzenowymi składnikami domieszkowymi.

Sposób wytwarzania paliwa gaźnikowego, w którym olej lekki pochodzenia węglowego poddaje się obróbce w etapie rafinacji i w następnym etapie reformowania, polega według wynalazku na tym, że z reformatu (reformatu wsadowego) o zakresie temperatury wrzenia 40-205°C i o liczbie oktanowej (badanej liczbie oktanowej lub silnikowej liczbie oktanowej) większej od 98 lub odpowiednio 88 oddestylowuje się frakcję aromatyczną o zakresie temperatury wrzenia około 65-85°C i o relatywnie najwyższej zawartości benzenu, a obie pozostałe frakcje reformatu łączy się i stosuje łącznie jako paliwo gaźnikowe o zawartości co najwyżej około 5% wagowych benzenu i o liczbie oktanowej (BLO lub SLO) co najmniej 98 lub odpowiednio 88.

Tak uzyskane paliwo gaźnikowe ma tę zaletę, że liczba oktanowa pomimo daleko posuniętego zmniejszenia zawartości benzenu jest równie duża lub większa niż liczba oktanowa reformatu wsadowego i to bez konieczności wprowadzania w tym celu domieszek lub podwyższających liczbę oktanową dodatków szkodliwych dla środowiska, przy czym takie paliwo gaźnikowe osiąga liczby

oktanowe (BLO = badana liczba oktanowa : SLO = silnikowa liczba oktanowa) równe 98/88, a tym samym może być stosowane jako paliwo o wysokiej liczbie oktanowej. Paliwo gaźnikowe wytworzone sposobem według wynalazku, równocześnie wykazuje zasadniczo dowolnie, a korzystnie co najwyżej 5% wagowo zawartość benzenu. Do tego za pomocą sposobu według wynalazku otrzymuje się równocześnie frakcję wysoko wzbogaconą benzenem, która ze względu na wysokie stężenie benzenu może także z ekonomicznego punktu widzenia być dalej wykorzystana jako cenny surowiec chemiczny. Otrzymuje się przy tym również węglowodory parafinowe i nafteny o wysokim stężeniu, które można spożytkować jako rozpuszczalnik lub jako wsad do wytwarzania olefin według znanych sposobów.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że za pomocą rektyfikacji można z reformatu pochodzenia węglowego wyodrębnić benzonośne frakcje o wysokim stężeniu benzenu, nie obniżając przy tym liczb oktanowych BLO/SLO pozostałego reformatu, chociaż odpędza się benzen posiadający wysoką liczbę oktanową.

Reformat (reformat wsadowy) wytwarza się na znanej drodze korzystnie z oleju lekkiego węglowego następująco: przekształcenie węgla w paliwo gaźnikowe (benzynę) następuje w kilku etapach. W etapie pierwszym - w fazie błotnej - węgiel w obecności miało rozdrobnionych katalizatorów przeprowadza się za pomocą wodoru w odpowiedniej temperaturze i pod odpowiednim ciśnieniem w surowy olej węglowy (olej średni i benzynę surową). Surową benzynę wówczas poddaje się najpierw rafinacji w dołączonym kolejno etapie rafinacji wobec katalizatorów rafinowania pod podwyższonym ciśnieniem (5-10 MPa) i w wysokiej temperaturze (350-400°C). Podczas tej rafinacji aż do najmniejszych ilości śladowych (< 1 ppm) usuwa się obecne jako organicznie związane w oleju heteroatomy siarki, azotu i tlenu, działające jako zatrzymacze katalizatorów kontaktowych reformowania. Ta rafinowana benzyna wykazuje relatywnie niskie liczby oktanowe i nie spełnia wymagań odnośnie liczb oktanowych BLO/SLO równych 98/88.

W celu polepszenia liczby oktanowej benzyna ta musi być reformowana. Reformowanie następuje na znanej drodze wobec kontaktowych katalizatorów reformowania na podstawie platyny lub układu platyna/ren pod ciśnieniem 1-3 MPa i w temperaturze około 500°C. W reformowaniu zachodzą liczne reakcje, takie jak reakcje izomeryzacji, dehydrocyklizacji, tworzenia olefin i aromatyzacji. W przypadku rafinatów pochodzenia węglowego, wykazujących nafteny (czyli uwodornione węglowodory aromatyczne) w wysokim stężeniu, przeważającymi w reformowaniu są reakcje izomeryzacji i aromatyzacji. W reformowaniu nafteny - cykloheksan i metylocyklopentan - tworzą benzen. W zależności od warunków postępowania w reformowaniu zawartość benzenu w benzynie węglowej wynosi 10-20% wagowych.

Taki reformat wsadowy stosuje się w sposobie według wynalazku osiągając poprzednio omówione korzyści. Przy tym zgodnie z praktyczną postacią wykonania sposobu według wynalazku reformat wsadowy wykazuje zakres temperatury wrzenia 40-205°C i liczbę oktanową BLO lub MLO większą od 98 lub 88. Zasadniczo nie wykluczone, że oprócz wspomnianego oleju lekkiego węglowego również nafty z oleju średniego węglowego z takim samym wynikiem można poddać obróbce sposobem według wynalazku, przy czym jednak nafty te nie powinny pochodzić z procesu hydrokrakowania, ponieważ taki produkt wsadowy jest bardzo silnie zizomeryzowany. Zgodnie z tym naftę, otrzymaną z oleju średniego węglowego drogą tak zwanego hydrotreating, należy w myśl wynalazku uznać za olej lekki węglowy, który poddaje się etapowi reformowania i etapowi destylacji w sposobie według wynalazku. Warunki korzystne dla obróbki o nazwie hydrotreating podano w czasopiśmie „Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie“, tom 36, 1983, strony 370-372.

Według specjalnej postaci wykonania sposobu według wynalazku zakres temperatury wrzenia frakcji aromatycznej oddestylowywanej z reformatu wsadowego, wynosi 65-85°C.

Zgodnie z inną, dalszą postacią wykonania sposobu według wynalazku w przypadku wieloetapowo przeprowadzanego reformowania etap pierwszy prowadzi się w takich warunkach, które są szczególnie korzystne dla tworzenia benzenu, następnie oddestylowuje się frakcję aromatyczną, a pozostałe frakcje w kolejno następujących dalszych etapach reformowania wspólnie poddaje się obróbce w takich warunkach, żeby otrzymany przy tym i łącznie jako paliwo gaźnikowe stosowany reformat był zizomeryzowany w możliwie najdalej posuniętym stopniu. Dzięki tym zabiegom zgodnie z wynalazkiem osiąga się szczególnie korzystne wyniki.

Przykład wykonania. Ideowy schemat postępowania przedstawiono w fig. na rysunku. W przypadku sposobu według wynalazku reformat pochodzenia węglowego (strumień 1 w fig. na rysunku) rozdziela się za pomocą rektyfikacji na trzy frakcje (strumienie 2, 3 i 4). Strumień 2 składa się z niskowrzących węglowodorów, którym w zależności od zdolności rozdzielczej i sposobu eksploatacji kolumny rektyfikacyjnej towarzyszy wahająca się ilość benzenu, na ogół jednak mniejsza od 5%.

Strumień 3 jest frakcją, w której gromadzi się benzen i która zawiera specyficzne węglowodory towarzyszące benzenowi w oleju węglowym. Strumień 4 zawiera wyżej wrzące węglowodory reformatu wsadowego i zależnie od zdolności rozdzielczej oraz sposobu eksploatacji kolumny rektyfikacyjnej wahającą się ilość benzenu, na ogół mniejszą od 5%.

Strumień 5, będący połączeniem strumieni 2 i 4, stanowi niskobenzenowe paliwo gaźnikowe o zawartości benzenu mniejszej niż 5%. W procesie rektyfikacji można wykorzystać zwykle kolumny z wypełnieniem lub kolumny z półkami dzwonowymi. Ze strumieniem 3 na drodze znanego sposobu ekstrakcji można jako cenny surowiec chemiczny uzyskiwać benzen o wysokim stopniu czystości. Pozostałe składniki, stanowiące węglowodory parafinowe i nafteny, można wykorzystać jako rozpuszczalnik lub jako wsad do wytwarzania olefin.

W przypadku wprowadzenia 100 części wagowych reformatu pochodzenia węglowego uzyskuje się na ogół 5-15 części wagowych strumienia 2, 10-25 części wagowych strumienia 3 i 60-85 części wagowych strumienia 4. Ilościowe udziały są jednak zależne od składu reformatu i w przypadku odmiennej obróbki oleju węglowego mogą tworzyć inne stosunki z punktu widzenia wytwarzania niskobenzenowego paliwa gaźnikowego. Krańcowa temperatura wrzenia strumienia 3 musi być określana tak, żeby ostatecznie w strumieniu 5 otrzymana zawartość benzenu była mniejsza od 5% wagowych.

W przypadku wszystkich prób przeprowadzonych w sposobie według wynalazku pomiary liczb oktanowych BLO/MLO poszczególnych strumieni nieoczekiwanie dały w wyniku to, że strumień 3 pomimo wysokiej zawartości benzenu (benzen ma $BLO > 100$) wykazują znacznie niższe liczby oktanowe niż reformat wsadowy, a mianowicie BLO/MLO równe 83/76. W następstwie tego jednak liczba oktanowa strumienia 5 pomimo usunięcia wysokooktanowego, lecz dla środowiska szkodliwego benzenu nieoczekiwanie się zwiększa.

I tak z wytworzonego w poprzednio omówiony sposób, pochodzącego z węgla reformatu o liczbach oktanowych BLO/MLO równych 99,3/88,0 i o zawartości benzenu 12-19% wagowych wyodrębnia się frakcję wrzącą w temperaturze 65-85°C (strumień 3). We frakcji tej było zawarte około 50% wagowych benzenu i zmierzono dla niej liczby oktanowe BLO/MLO o wartości 83/76. Otrzymane w wyniku niskobenzenowe paliwo gaźnikowe (81 części wagowych, strumień 5) osiągnęło liczby oktanowe BLO/MLO równe 100/89 przy resztkowej zawartości benzenu równej 2,6% wagowych. Jako aparatura rektyfikacyjna służyła do tego celu 15-półkowa kolumna z wypełnieniem, wykazująca stopień deflegmacji 1:2.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania paliwa gaźnikowego o zawartości co najwyżej 5% wagowych benzenu i liczbie oktanowej badanej 98 lub odpowiednio silnikowej 88, w którym olej lekki pochodzenia węglowego poddaje się obróbce w etapie rafinacji i w następnym etapie reformowania, **znamienny tym**, że z reformatu o zakresie temperatury wrzenia 40-205°C i o liczbie oktanowej badanej większej od 98 lub odpowiednio silnikowej większej od 88 oddestylowuje się frakcję aromatyczną o zakresie temperatury wrzenia około 65-85°C i o relatywnie najwyższej zawartości benzenu, a obie pozostałe frakcje reformatu łączy się jako paliwo gaźnikowe.

