



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254239
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 L 1/10

(22) Prihlášené 16 05 86
(21) (PV 3588-86.Z)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(72)
Autor vynálezu

HUBA FRANTIŠEK ing., IROVÁ MAGDA RNDr., KABEŠ VLASTIMIL ing.,
KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc., KRÍŽKA PAVEL ing., BRATISLAVA

(54) Ropná frakcia 220 až 520 °C z parafinických rôt s bodom tuhnutia
pod -16 °C

1

2

Ropná frakcia 220 až 520 °C z parafinických rôt so zníženým bodom tuhnutia pod -16 °C je podľa vynálezu založená na synergickom účinku ropných asfalténov, čo sú ropné vysokomolekulárne látky nerozpustné v n-heptáne, v dozácii 300 až 2 000 ppm hmot., a dvojice etylén-vinylacetátových kopolymérov s obsahom vinylacetátu 30 až 40 % hmot. v pomere 1:1 v koncentrácii 20 až 200 ppm hmot., pričom jeden z dvojice má molekulovú hmotnosť 2 000 až 3 000 a druhý z dvojice má molekulovú hmotnosť 8 000 až 12 000, na jej bod tuhnutia.

Vynález sa týka ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp so zníženým bodom tuhnutia pod -16 °C, ktorej účelom je obvykle energetické zužitkovanie.

Podľa súčasného stavu techniky sa upravuje bod tuhnutia tejto ropnej frakcie použitím vhodného syntetického depresantu, alebo depresantu na báze ropných asfalténov, alebo účelovým pridávaním frakcie atmosférického plynového oleja s destilačným rozmedzím 180 až 360 °C za použitia, alebo bez použitia vhodného syntetického depresantu alebo depresantu na báze ropných asfalténov.

Za vhodné syntetické depresanty, modifikátory kryštalizácie parafinických uhľovodíkov, sa považujú tie, ktoré znižujú rýchlosť rastu kryštálov parafinických uhľovodíkov so súčasnou preferenciou rýchlosti tvorby kryštalizačných zárodkov parafinických uhľovodíkov, čo v svojom dôsledku vedie k vytvoreniu amorfnej formy kryštálov parafinických uhľovodíkov a následne k zníženiu bodu tuhnutia. Termodynamické závislosti kinetiky tvorby kryštalizačných zárodkov parafinických uhľovodíkov a kinetiky rastu kryštálov parafinických uhľovodíkov boli publikované Kabešom a spol. v Ropa a uhlie 1967, No. 3, str. 70 až 75.

Účinnosť vhodných modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov je založená na znižovaní medzifázového napätia. Podmienkou pre účinné znižovanie medzifázového napätia je to, aby sa modifikátor kryštalizácie parafinických uhľovodíkov vylučoval z roztoku pri jeho ochladzovaní súčasne s parafinickými uhľovodíkmi, a aby bol v ropnej frakcii dostatočne dobre rozpustný pri teplote vyššej, ako je teplota vylučovania parafinických uhľovodíkov, resp. bod zákalu tejto frakcie.

Rozpustnosť modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov v ropnej frakcii závisí na ich molekulovej hmotnosti a na polarite ich molekuly. Efektívnosť a účinnosť modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov ovplyvňuje ďalej pomer medzi polárnymi a nepolárnymi skupinami v ich molekule, a tiež dĺžka a štruktúra alkylových radikálov ich molekúl.

Za posledné desaťročie boli vyvinuté a komercializované vysoko účinné modifikátory kryštalizácie parafinických uhľovodíkov na báze polymérnych zlúčenín s rôznou molekulovou hmotnosťou, ktoré znižujú body tuhnutia stredných ropných destilátov z parafinických rôp, vďaka prítomnosti esterových skupín v ich molekule. Za najvýznamnejšie z nich možno považovať hlavne kopolyméry etylénu s vinylacetátom.

V závislosti na druhu a spôsobe aplikácie sa používajú kopolyméry etylénu s vinylacetátom rôznej molekulovej hmotnosti a s rôznym obsahom vinylacetátu. V stredných ropných frakciách vykazujú najvyššiu dep-

resantnú účinnosť kopolyméry etylénu s vinylacetátom s molekulovou hmotnosťou okolo 2 000 a s obsahom vinylacetátu 30 až 40 % hmot., ktoré si svoju vysokú účinnosť uchovávajú aj v prítomnosti sírnych zlúčenín.

Dosiahnutie bodu tuhnutia ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp pod -16 °C je však aj pri existencii vysokoúčinných modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov náročný technický problém, pretože:

a) v danom prípade ide o relatívne široké frakčné rozmedzie, posunuté navyše smerom k vyšším absolútnym teplotám, v dôsledku čoho sa body tuhnutia tejto frakcie pohybujú v rozmedzí od +22 do +2 °C s odpovedajúcimi teplotami vylučovania parafínu v rozmedzí od +34 do +12 °C.

b) účinný modifikátor kryštalizácie parafinických uhľovodíkov musí mať v dôsledku toho schopnosť vylučovať sa z ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 stupňov Celsia z parafinických rôp v širokom teplotnom rozmedzí vylučovania parafinických uhľovodíkov od +34 do +12 °C, adsorbovať sa pri týchto teplotách na súbežne sa tvoriace kryštalizačné zárodky parafinických uhľovodíkov, a znižovaním medzifázového napätia preferovať rýchlosť tvorby kryštalizačných zárodkov parafinických uhľovodíkov pred rýchlosťou rastu kryštálov parafinických uhľovodíkov, a tým znižovať bod tuhnutia tejto frakcie pod -16 °C.

Pri súčasnom stave techniky sa pri znižovaní bodu tuhnutia ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp postupuje tým spôsobom, že sa k nej zámerne pridáva atmosférický plynový olej s frakčným rozmedzím 180 až 360 °C a s bodom tuhnutia okolo -8 °C, resp. s odpovedajúcou teplotou vylučovania parafinických uhľovodíkov okolo +1 °C, obvykle v koncentrácii od 10 do 30 % hmot., pričom sa táto úprava vykoná alebo namiešaním atmosférického plynového oleja ako komponenty do ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp, alebo odpovedajúcou úpravou technologického režimu pri atmosférickej destilácii ropy, kedy sa odoberá ropná frakcia destilačného rozmedzia 220 až 520 °C s obsahom atmosférického plynového oleja od 10 do 30 % hmot. už priamo z destilačnej kolóny. Tým dôjde k zníženiu pôvodnej koncentrácie parafinických uhľovodíkov v ropnej frakcii destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp, a v dôsledku toho k čiastočnému zníženiu vysokých teplôt jej bodu tuhnutia, resp. teploty vylučovania parafinických uhľovodíkov, čo umožňuje aplikovať syntetický depresant, obvykle na báze etylén-vinylacetátových kopolymérov, alebo depresant na báze ropných asfalténov, a znížiť bod tuhnutia tejto ropnej frakcie na úroveň okolo -10 °C.

K dosiahnutiu súladu teplôt vylučovania parafinických uhľovodíkov s teplotami vylučovania depresantných prísad v oblasti vyšších bodov tuhnutia, resp. bodov zákalu ropnej frakcie destilačného rozmedzia 220 až 520 °C z parafinických rôp bez prídavku atmosférického plynového oleja sa podľa súčasného stavu techniky v potrebnom rozsahu zvyšuje koncentrácia syntetickej depresantnej prísady, obvykle na báze etylén-vinylacetátového kopolyméru s molekulovou hmotnosťou 2 000 až 3 000, čo zvyšuje teplotu jej vylučovania z tejto ropnej frakcie a umožňuje znížiť jej bod tuhnutia na úroveň okolo -5 °C.

Tento súčasný stav techniky vedie v svojich dôsledkoch k neefektívnemu využívaniu disponibilných zdrojov atmosférického plynového oleja a depresantných prísad na báze etylén-vinylacetátových kopolymérov; pri tom sa dosahuje relatívne nízka úroveň bodu tuhnutia. Pri aplikácii depresantov na báze ropných asfalténov dochádza v niektorých prípadoch k reverzii bodu tuhnutia.

Uvedené nedostatky odstraňuje ropná frakcia destilačného rozmedzia 220 až 520 stupňov Celsia z parafinických rôp so zníženým bodom tuhnutia pod -16 °C podľa tohto vynálezu, ktorá pre účinné znížovanie medzifázového napätia a tým pre účinné zvyšovanie rýchlosti tvorby kryštalizačných zárodkov parafinických uhľovodíkov a jej preferovanie pred rýchlosťou rastu kryštálov parafinických uhľovodíkov, čo sa prejaví v účinnom znížení bodu tuhnutia tejto ropnej frakcie pod -16 °C, obsahuje:

a) dvojicu modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov na báze etylén-vinylacetátových kopolymérov s obsahom vinylacetátu 30 až 40 % hmot., vo vzájomnom pomere 1:1 a v koncentrácii najmenej 50 ppm hmot., pričom jeden z dvojice modifikátorov kryštalizácie parafinických uhľovodíkov je etylénvinylacetátový kopolymér s molekulovou hmotnosťou 8 000 až 12 000, ktorý je určený vzhľadom k relatívne obmedzenejšej rozpustnosti v ropnej frakcii 220 až 520 °C z parafinických rôp k účinnému znížovaniu vyšších bodov tuhnutia tejto ropnej frakcie na úrovni od +22 do +16 °C, a

druhý z dvojice, etylén-vinylacetátových kopolymérov je kopolymér s molekulovou hmotnosťou 2 000 až 3 000, ktorý je určený vzhľadom k relatívne zvýšenej rozpustnosti oproti predchádzajúcemu typu v ropnej frakcii 220 až 520 °C z parafinických rôp k účinnému znížovaniu nižších bodov tuhnutia tejto ropnej frakcie na úrovni +14 až +2 °C;

b) ropné asfaltéry v koncentrácii od 500 do 2 000 ppm hmot.; pod ropnými asfalténmi sa rozumejú ropné látky nerozpustné za podmienok ČSN 65 6073 v n-heptáne.

V dôsledku vysokého synergického efektu dvojice etylén-vinylacetátových kopolymérov a ropných asfalténov v uvedených koncentračných rozmedziach na bod tuhnutia ropnej frakcie 220 až 520 °C z parafinických rôp sa minimalizuje dozácia syntetických depresantov na báze etylén-vinylacetátových kopolymérov a dosahujú sa veľmi nízke body tuhnutia ropnej frakcie 220 až 520 °C z parafinických rôp.

Praktický príklad

V tabuľke číslo 1 je uvedená kvalita východiskových komponent, použitých podľa tabuľky číslo 2 na zostavenie modelových ropných frakcií 220 až 520 °C.

V tabuľke číslo 3 je uvedený synergický efekt ropných asfalténov v kombinácii s etylén-vinylacetátovým kopolymérom s molekulovou hmotnosťou 3 000 (Keroflux H) na zníženie bodu tuhnutia modelových ropných frakcií 220 až 520 °C. Tieto tabelárne hodnoty sú znázornené graficky na obr. číslo 1. Z funkčnej závislosti bodu tuhnutia na obsahu ropných asfalténov pri konštantnej dozácii etylén-vinylacetátového kopolyméru s molekulovou hmotnosťou 3 000 (Keroflux H) 50 ppm hmot. podľa tohto grafu vyplýva, že pri optimálnej koncentrácii ropných asfalténov 0,10 až 0,15 % hmot. je bod tuhnutia ropnej frakcie 220 až 520 °C z parafinických rôp v reálnom rozmedzí -5 až -10 °C.

V tabuľke číslo 4 je uvedený synergický efekt ropných asfalténov v kombinácii s dvojicou etylén-vinylacetátových kopolymérov.

Tabuľka č. 1:

Komponenty pre modelové ropné frakcie 220 až 520 °C.

Názov komponenty označenie komponenty	Atmosférický destilát ľahkého vykurovacieho oleja			Vákuový plynový olej	
	371/AD 4	371/AD 5	371/AVD 6	318/AVD 3	318/AVD 6
kvalita komponenty:					
viskozita/50 °C, mm ² · s ⁻¹	4,53	14,42	11,10	10,68	6,47
bod tuhnutia, °C	+2	+22	+10	+16	+6
začiatok destilácie, °C	224	236	229	326	269
predestilovaný podiel do 360 °C, % obj.	58,7	13,2	43,2	36,1	78,0
koniec destilácie, °C	481	522	505	466	410
obsah ropných asfalténov, % hmot.	0	0	0,48	0	0
obsah síry, % hmot.	1,18	1,75	1,39	1,77	1,37

Tabuľka č. 2:

Zloženie a kvalita modelových ropných frakcií 220 až 520 °C z východiskových komponent.

Typ modelovej ropnej frakcie 220 až 520 °C	A	B	C	D	E
zloženie modelovej ropnej frakcie 220 až 520 °C:					
318/AVD 3 % hmot.	20,47	0	24,80	24,80	24,47
318/AVD 6 % hmot.	24,42	30,70	29,57	29,57	0
371/AD 4 % hmot.	17,44	21,93	0	21,13	37,765
371/AVD 6 % hmot.	20,23	25,44	24,51	24,50	0
371/AD 5 % hmot.	17,44	21,93	21,12	0	37,765
kvalita modelovej ropnej frakcie 220 až 520 °C:					
obsah ropných asfalténov, % hmot.	0,097	0,122	0,118	0,118	0
viskozita/50 °C, mm ² · s ⁻¹	8,46	7,97	7,88	7,61	8,22
bod tuhnutia, °C	+6	+10	+8	+4	+14

Tabuľka č. 3:

Synergický vplyv ropných asfalténov na depresantnú účinnosť etylén-vinylacetátového kopolyméru s molekulovou hmot. 3 000 (Keroflux H) v dozácii 50 ppm hmot. do modelových ropných frakcií 220 až 520 °C.

typ mo- delovej frakcie	bod		ropné		bod		ropné		Keroflux H, 50 ppm hmot.		bod		ropné		bod		ropné		bod	
	tuhnutia	°C	tuhnutia	% hmot.	asfaltény	% hmot.	tuhnutia	°C	tuhnutia	% hmot.	asfaltény	% hmot.	tuhnutia	°C	tuhnutia	% hmot.	asfaltény	% hmot.	tuhnutia	°C
E	+14		+14	0,000	0,000	0,035	0,070	-10	0,070	0,105	-		0,105		-		0,105		-	
B	+10		+10	0,122	0,122	0,157	0,192	0	0,192	0,227	+6		0,227		+6		0,227		+10	
C	+8		+8	0,118	0,118	0,153	0,188	-16	0,188	0,223	-10		0,223		-10		0,223		-6	
A	+6		+6	0,097	0,097	0,132	0,167	-2	0,167	0,202	-6		0,202		-6		0,202		+2	
D	+4		+4	0,118	0,118	0,153	0,188	0	0,188	0,223	+8		0,223		+8		0,223		+10	

Tabuľka č. 4:

Synergický vplyv ropných asfalténov na depresantnú účinnosť zmesi etylén-vinylacetátových kopolymérov s molekulovou hmotnosťou 3 000 a 8 000 v pomere 1:1 (paradyn 70 S) v dozácii 50 ppm hmot. do modelových ropných frakcií 220 až 520 °C.

typ modelo- vej frakcie	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C	ropné asfal- tény, % hmot.	bod tuhnutia °C
E	+14	0,000	0,000	+12	0,035	-10	0,070	-14	0,105	-18	0,140	-20	0,175	-24	0,210	-28	0,245	-32	0,280	-36
B	+10	0,122	0,122	-20	0,157	-17	0,192	-14	0,227	-11	0,262	-8	0,297	-5	0,332	-2	0,367	1	0,402	4
C	+8	0,118	0,118	-18	0,153	-16	0,188	-16	0,223	-10	0,258	-4	0,293	2	0,328	6	0,363	10	0,398	14
A	+6	0,097	0,097	-14	0,132	-20	0,167	-18	0,202	-16	0,237	-14	0,272	-12	0,307	-10	0,342	-8	0,377	-6
D	+4	0,118	0,118	-22	0,153	-24	0,188	-24	0,223	-20	0,258	-18	0,293	-16	0,328	-14	0,363	-12	0,398	-10

V tabuľke č. 4 je uvedený synergický efekt ropných asfalténov v kombinácii s dvojicou etylén-vinylacetátových kopolymérov s molekulovou hmotnosťou 3 000 a 8 000 v pomere 1 : 1 (Paradyn 70 S) v konštantnej dozácii 50 ppm hmot. na zníženie bodu tuhnutia modelových ropných frakcií 220 až 520 °C z parafinických rôt. Tabelárne hodnoty sú znázornené graficky na obr. 2. Z

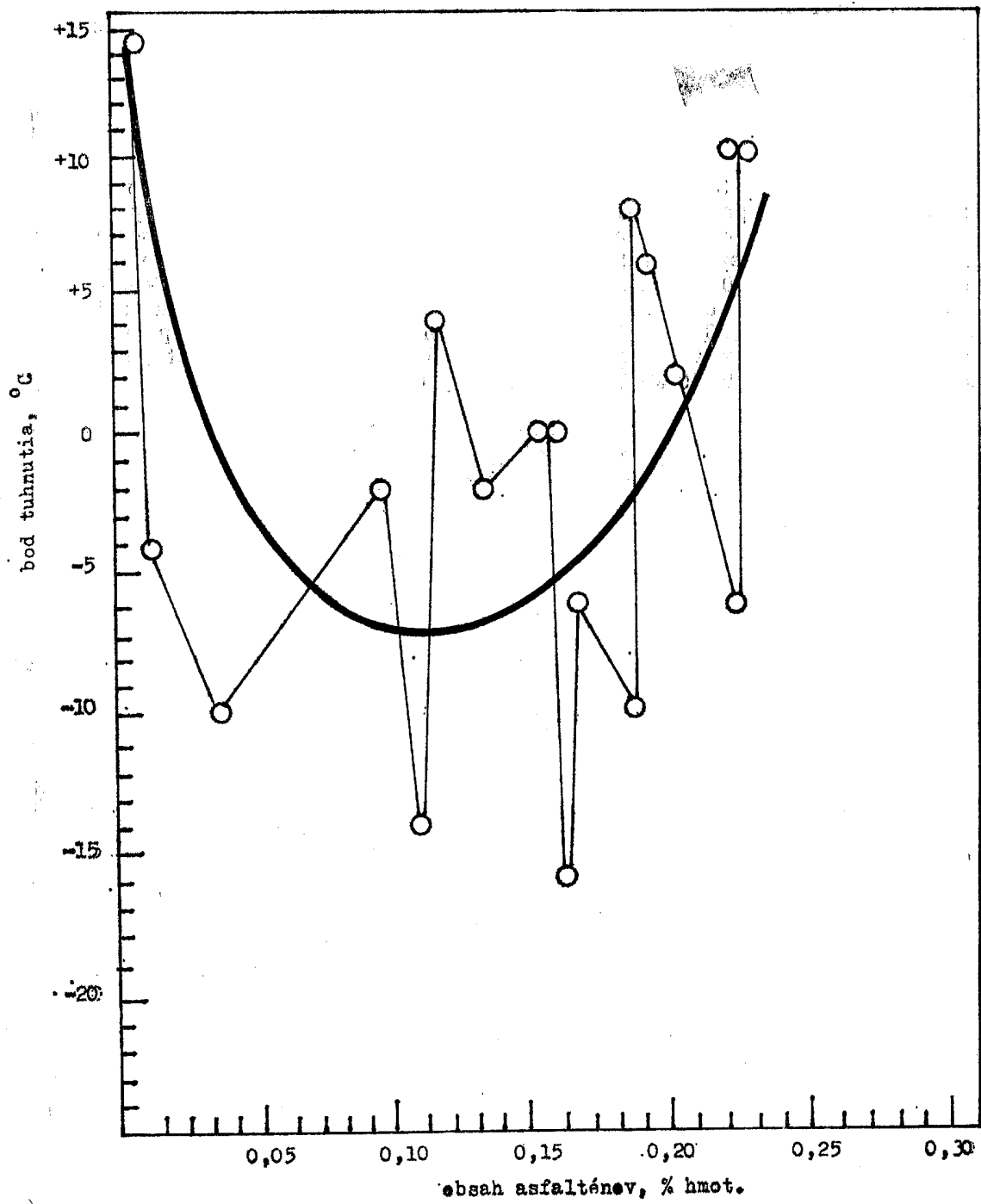
funkčnej závislosti bodu tuhnutia na obsahu ropných asfalténov pri konštantnej dozácii dvojice etylén-vinylacetátových kopolymérov 50 ppm hmot. vyplýva, že pri optimálnej koncentrácii 0,10 až 0,20 % hmot. ropných asfalténov je bod tuhnutia ropnej frakcie 220 až 520 °C z parafinických rôt podľa tohto vynálezu v reálnom rozmedzí —18 až —22 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

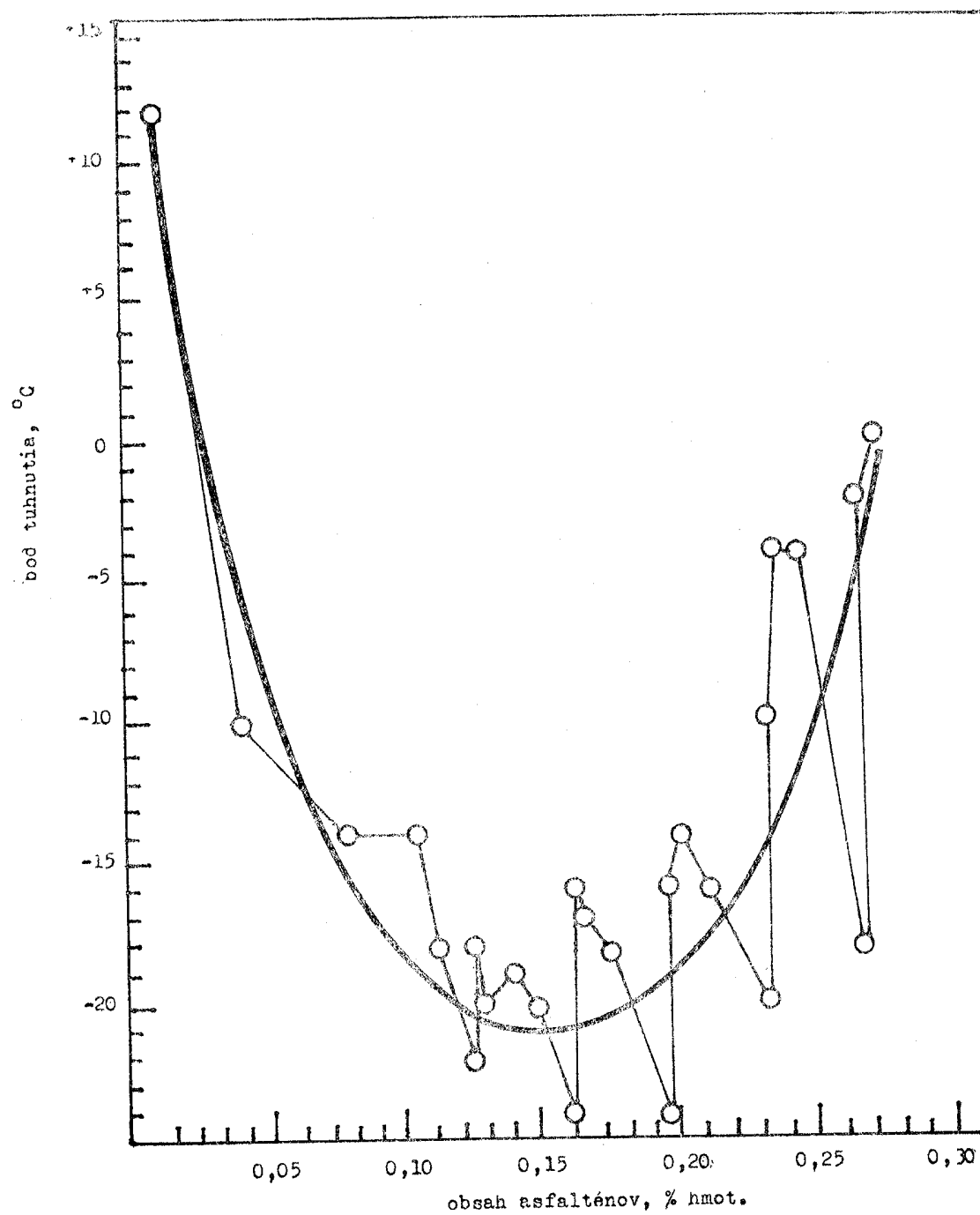
Ropná frakcia 220 až 520 °C z parafinických rôt s bodom tuhnutia pod —16 °C vyznačená tým, že je tvorená východiskovou ropnou frakciou z parafinickej ropy s destilačným rozmedzím 220 až 520 °C, s bodom tuhnutia najviac +22 °C a s obsahom podielu, ktorý predestiluje do 350 °C, najviac 28 % obj., etylén-vinylacetátovým kopolymérom s obsahom vinylacetátu 30 až 40 %

hmot. a s molekulovou hmotnosťou 2 000 až 3 000 v koncentrácii 10 až 100 ppm hmot., s výhodou 25 ppm hmot., etylén-vinylacetátovým kopolymérom s obsahom vinylacetátu 30 až 40 % hmot. a s molekulovou hmotnosťou 8 000 až 12 000 v koncentrácii 10 až 100 ppm hmot., s výhodou 25 ppm hmot. a ropnými asfalténmi v koncentrácii 300 až 2 000 ppm hmot.

2 listy výkresov



Obr. čís. 1.



Obr. čís. 2