

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 13.06.84
(21) [FV 4466-84]

(40) Zveřejněno 22.08.85

(45) Vydáno 15.09.87

241670

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 L 1/04
//C 10 G 45/52

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Palivo pro tryskové letecké motory a postup jeho výroby

1

2

Řešení popisuje vysokojakostní letecké tryskové palivo, skládající se ze dvou složek: středně vroucí petrolejové frakce definované rozmezím bodu varu a bodem krystalizace a dearomatizované lehčí ropné frakce. Řešení dále podává postup výroby tohoto paliva z alkalické sirné ropy kombinací rektifikace, hydrorafinace a dearomatizace lehké složky. Podmínky dearomatizace a katalyzátor pro tento účel jsou zvlášť podrobně vytknuty a je zdůrazněn několikanásobný systém a platino-rheniový katalyzátor s nízkým obsahem obou kovů.

Vynález se týká vysokojakostního paliva pro tryskové letecké motory, pocházejícího ze sirné alkanické ropy, skládajícího se ze středně vroucí petrolejové frakce a z dearomatizované lehké petrolejové frakce a postupu výroby tohoto paliva z uvedeného typu ropy.

Paliva pro tryskové letecké motory jsou charakterizována prakticky stejně na celém světě řadou parametrů, které ovlivňují jejich výrobu z ropy. Hlavními parametry jsou spalovací charakteristiky, těkavost a viskozita vedle vlastností při nízkých teplotách. Spalovací charakteristiky se definují jednak podle obsahu aromátů přímo a nepřímo podle výšky nečadivého plamene a luminiscenčního čísla. Těkavost je dána destilační křivkou a bodem vzplanutí. Tekutost paliva vyznačují viskozita a teplota krystalizace. Všechny parametry lze částečně ovlivnit typem ropy. Velmi obtížná je výroba z alkanických rop, kde se musí volit při izolaci vhodné frakce nízké destilační rozmezí, aby se dosáhlo vhodných spalovacích vlastností. Na hranicích pak bývá viskozita paliva. Také výtěžek frakce vhodný jako tryskové palivo z takových rop je velmi omezen a zasahuje do rozsahu bodů varu benzinu. Tím se snižuje množství benzinu z ropy, jednak k reformování, jednak pro výrobu plynných olefinů tepelným štěpením.

Vynález definuje vysokojakostní palivo pro tryskové letecké motory pocházející ze sirné alkanické ropy jako směs 40 až 85 % obj. hydrorafinované ropné frakce I, vroucí v rozmezí 140 až 150 °C, výhodně 180 až 235 °C, s bodem krystalizace -45 až -55 °C a 15 až 60 % obj. dearomatizované ropné frakce II, vroucí v rozmezí 120 až 220 °C, výhodně 135 až 185 °C. Vynález dále popisuje způsob výroby takového vysokojakostního paliva pro tryskové letecké motory z alkanické sirné ropy kombinací destilační rektifikace, hydrogenační rafinace a hydrogenační dearomatizace. Postupuje se tak, že se vydělí z ropy destilačně benzinová frakce A vroucí mezi 20 až 180 °C a petrolejová frakce B, vroucí výhodně mezi 180 až 235 stupňů Celsia. Obě frakce se paralelně zbaví sirných sloučenin z 90 až 99,9 % na standardních hydrorafinačních katalyzátorech, například kobalt a/nebo nikl-molybdenových při tlacích 2 až 4 MPa, při zvýšených teplotách. Frakce A se pak vede do destilačního zařízení, kde se zbaví podílů do 80 až 100 °C a pak se zbytek nad 80 až 100 °C uvádí do několikastupňového dearomatizačního systému při teplotách 200 až 380 °C, pod tlakem 2 až 4 MPa s objemovou rychlostí 0,5 až 2 obj./obj. katalyzátoru za hodinu za přítomnosti plynu obsahujícího vodík a katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,4 % hmot. Pt a Re na čistém alumině a pak na destilaci, kde se oddělí destilát do 135 °C a frakce II, která se smísí s hydrorafinovanou frakcí B, označenou výše jako frakce I.

Z uvedeného složení paliva a způsobu vy-

roby lze vyčíst zásadní změny proti dosavadnímu stavu poznatků dané novým vynálezem. Je patrné, že obě frakce I a II na sebe vhodně navazují a udaný bod krystalizace limituje výtěžek frakce I i její destilační rozmezí. Postup výroby zahrnuje jako hlavní část dearomatizaci jedné složky, a to složky, která se dá odsířit za obvyklých podmínek na velmi nízké zbytkové koncentrace síry. Několikastupňový dearomatizační systém je výhodně obvykle používán při reformování benzinu. Také katalyzátor pro tuto reakci je nový, obvykle pro hydrogenace nepoužívaný — platinový promotovaný rheniem. Podmínky doporučené pro dearomatizaci zahrnují implicitně možné teplotní režimy několikastupňového postupu, sestupné a/nebo vzestupné s rozdílnými výhodami a nevýhodami z hlediska úrovně dearomatizace a energetické náročnosti. Dearomatizace těžké benzinové frakce má značné výhody proti dearomatizaci petrolejové frakce, která se podstatně obtížněji odsířuje na hodnoty S pod 1 ppm.

Zvláště sestupný dearomatizační režim má přednost v systému několika reakčních vrstev. První vrstva se udržuje na teplotě o 20 až 40 °C pod mezní teplotou, při níž dochází ke změně hydrogenace na dehydrogenaci. Tím je zajištěno odstranění částí aromátů bez toho, že by došlo k neúměrně vysokému teplotnímu vzestupu a k možnému zakoksování katalyzátoru. Ochlazení za prvním reakčním stupněm dovolí pak vést další část dearomatizace při termodynamicky výhodnějších parametrech.

V níže uvedeném příkladu jsou obsaženy detaily složení paliva i způsobu jeho výroby. Uvedené parametry charakterizují vynález, nejsou však pro jeho rozsah limitující.

Příklad

V rafinerii sirné alkanické ropy se vyrábí tryskové letecké palivo vydestilováním petrolejové frakce 160 až 210 °C z ropy s výtěžkem 6 % hmot., hydrogenační rafinací petrolejové frakce a její stabilizací od H₂S a zbytků lehčích složek. Kvalita paliva označeného číslem 1 je uvedena v tab. 1 spolu s normovanými požadavky. Je patrné, že palivo je relativně nízkovroucí, má na hranici normy viskozitu i spalovací vlastnosti, tj. výšku nečadivého plamene (VNP) a luminiscenční číslo (LČ). Při výrobě se omezuje o 5 % hmot., tj. o 25 % relativní výtěžek benzinu. Tím se sníží destilační řez suroviny pro katalytické reformování ze 180 na 160 °C.

Podle vynálezu se připravilo palivo č. 2, uvedené též v tab. 1. Z ropy se vydestilovalo požadované množství benzinu do 180 °C, tj. 20 % hmot. a 9 % hmot. petrolejové frakce vroucí mezi 180 až 235 °C. Petrolejová frakce se charakterizovala bodem krystaliza-

ce, který nesměl být vyšší než -50°C . Vedle se do hydrogenační rafinace paralelně s benzinem do 180°C . Hydrorafinace se prováděla na kobalt-molybdenovém katalyzátoru u petrolejové frakce a na kobalt-molybdenovém katalyzátoru u benzinu. Hydrorafinovaný benzin se vedl pak do trojstupňové de-aromatizační jednotky, kde se hydrogenoval pod tlakem 3,5 MPa a objemovou rychlostí 1,0 obj./obj. katalyzátoru. hod. a s poměrem vodíku k uhlovodíkům 1 200 : 1 objemově. Teplota v 1. sekci se udržovala 360°C stupňů Celsia, ve druhé 340°C a ve třetí 325°C stupňů Celsia. Surovina a produkt hydrogenace za přítomnosti Pt-Re-katalyzátoru (0,3 procenta hmot. Pt a 0,3 % hmot. Re na alu-

mině] jsou uvedeny v tabulce 2. Tam jsou též uvedeny produkty destilace de-aromatizovaného benzinu.

Postupným mísením zbytku nad 135°C , jehož výtěžek z hydrogenovaného produktu byl 50 %, s hydrorafinovanou petrolejovou frakcí se získalo palivo č. 2, zařazené pro srovnání do tabulky 1. Rozdíly v nejdůležitějších vlastnostech jsou potvrzeny. Palivo podle vynálezu má vyšší viskozitu, lepší spalovací vlastnosti a jen bod krystalizace je na hranici normy. Je vyznačena též produktivita nového postupu k výrobě například 50 kt paliva ročně a výtěžkem z ropy, který je prakticky dvojnásobný.

Tabulka 1

Srovnání běžného tryskového paliva a paliva podle vynálezu.

palivo č.	1	2	norma
charakteristika	běžné	podle vynálezu	—
d ₂₀ ; kg/m ³	784	783	min. 775
destil. křivka $^{\circ}\text{C}$ zač.	150	157	min. 135
10 % obj.	165	167	max. 180
50 % obj.	174	187	max. 225
90 % obj.	190	215	max. 270
95 % obj.	201	234	max. 280
konec	203	238	—
viskozita (20°C)	1,35	1,50	min. 1,30
bod vzplanutí $^{\circ}\text{C}$	46	47	min. 38
aromáty % hmot.	17	13,2	max. 20
VNP mm	25,2	26,2	min. 23
LČ	57,7	59	min. 55
bod krystalizace $^{\circ}\text{C}$	-65	-56	max. -55
produktivita výroby 50 kt dnů	74	47	—

Tabulka 2

Surovina a produkty de-aromatizace.

	surovina	produkt	destilát do 135°C	zbytek nad 135°C
d ₂₀ ; kg/m ³	749	743	726	758
destilace začátek	—	—	94	149
10 % obj.	—	—	104	152
50 % obj.	—	—	115	156
90 % obj.	—	—	127	168
95 % obj.	—	—	131	170
konec	—	—	136	171
aromáty % hmot.	9,4	0,57	0,20	0,91
Br. index mg Br/100 g	22	63	59	72

PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Palivo pro tryskové letecké motory pocházející ze sirné alkanické ropy, vyznačené tím, že se skládá ze 40 až 85 % obj. hydrorafinované ropné frakce I vroucí v rozmezí 140 až 250 °C, výhodně 180 až 235 °C, s bodem krystalizace -45 až -55 °C a z 15 až 60 % obj. dearomatizované ropné frakce II vroucí v rozmezí 120 až 220 °C, výhodně 135 až 185 °C.

2. Způsob výroby vysokojakostního paliva pro tryskové letecké motory z alkanické sirné ropy kombinací destilační rektifikace, hydrogenační rafinace a hydrogenační dearomatizace, vyznačený tím, že se z ropy destilační rektifikace vydělí benzinová frakce A vroucí mezi 20 až 180 °C a petrolejová frakce B vroucí výhodně mezi 180 až 235 °C,

obě frakce se paralelně zbaví sirných sloučenin z 90 až 99,9 % na standardních hydrorafinačních katalyzátorech, například kobalt a/nebo niklmolybdenových, při tlacích 2 až 4 MPa, při zvýšených teplotách a frakce A se pak vede k destilaci, kde se zbaví podílů do 80 až 100 °C, a pak zbytek nad 80 až 100 °C se uvádí do několikastupňového dearomatizačního systému, při teplotách 200 až 380 °C, pod tlakem 2 až 4 MPa, s objemovou rychlostí 0,5 až 2 obj./obj. katalyzátoru za hodinu za přítomnosti plynu obsahujícího vodík a katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,4 procenta hmot. Pt a Re na čisté alumině a pak na destilaci, kde se oddělí destilát do 135 °C a frakce II, která se smísí s frakcí I, získanou hydrorafinací frakce B.