

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244730 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440240**

(22) Data zgłoszenia: **2022.01.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.31 BUP 31/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.26 WUP 09/2024**

(51) MKP:

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

PKN ORLEN SPÓŁKA AKCYJNA, Płock, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANTONI MIGDAŁ, Warszawa, PL

MAREK PLESNAR, Warszawa, PL

PIOTR LEWANDOWSKI, Sobolew, PL

ROBERT BRZOZOWSKI, Brwinów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Strzelecka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania hydrorafinatu

PL 244730 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych.

Coraz większą wagę przykładą się do stosowania w paliwach składników węglowodorowych pochodzenia biologicznego, takich jak oleje roślinne czy tłuszcze zwierzęce i produkty ich rozszczepienia (ogólnie bio-składniki pochodzenia lipidowego). Związane jest to z jednej strony z coraz mniejszą ilością zasobów paliw kopalnianych, ale również z chęcią ograniczenia emisji gazów cieplarnianych.

W stanie techniki znanych jest kilka sposobów wytwarzania paliw, w których surowcem do ich wytwarzania są naturalne tłuszcze czy oleje roślinne.

Kanadyjski patent CA1313200 ujawnia sposób wytwarzania komponentu o wysokiej liczbie ceta- nowej oleju napędowego, zawierającego głównie C15-C18 parafiny, polegający na poddaniu katalitycznej reakcji hydrokonwersji oleju roślinnego w temperaturze w przedziale 350°C – 450°C, pod ciśnieniem w przedziale 4,8–15,2 MPa oraz szybkości objętościowej podawania surowca 0,5–5 h⁻¹.

Europejskie zgłoszenie patentowe EP1728844 ujawnia dwuetapowy sposób wytwarzania frakcji węglowodorowej z bioodnawialnego surowca, przy czym w pierwszym etapie następuje wstępne przetwarzanie surowca polegające na kontaktowaniu surowca z kwasową jonowymienną żywicą, a w etapie drugim następuje reakcja hydrokonwersji i hydroodtlenienia w warunkach uwodornienia w obecności katalizatora hydroodsiarczania/uwodornienia.

Patent europejski EP1396531 ujawnia kilkietapowy sposób wytwarzania komponentów węglowodorowych pochodzenia biologicznego, w którym w pierwszym etapie surowiec biologiczny poddawany jest wstępnej hydrokonwersji w temperaturze 150–250°C, pod ciśnieniem 10–100 bar, następnie poddawany jest katalitycznemu hydroodtlenieniu w temperaturze 300–400°C pod ciśnieniem 50–100 bar, po czym następuje reakcja izomeryzacji w temperaturze 300–400°C pod ciśnieniem 20–100 bar.

Polski patent PL223032 ujawnia dwuetapowy sposób wytwarzania węglowodorowego biokomponentu oleju napędowego z surowca naturalnego, polegający na katalitycznym przekształceniu surowca naturalnego w procesie zeoformingu i hydrokonwersji, przy czym zeoforming prowadzi się w obecności katalizatora ZSM-5 w temperaturze 150–460°C pod ciśnieniem 0,1–3,0 MPa, przy objętościowym podawaniu surowca względem katalizatora (LHSV) 0,5–5,0 h⁻¹ oraz przy ewentualnym podawaniu wodoru w ilości 150–1000 Nm³/m³ surowca, a hydrokonwersję prowadzi się w obecności katalizatora CoMo lub NiMo w temperaturze 300–450°C pod ciśnieniem 2–9 MPa z szybkością podawania wodoru 150–1000 Nm³/m³ surowca.

Jednak opisane w stanie techniki sposoby nie zapewniają możliwości otrzymania hydrorafinatu o odpowiednich właściwościach niskotemperaturowych w jednym, głównym etapie. Hydrorafinat oferowany w okresie zimowym powinien spełniać parametry takie jak: temperatura zablokowania zimnego filtra (ang. *cold filter plugging point* – CFPP) nie wyższa niż (-20)°C oraz temperaturę mętnienia (ang. *cloud point* – CP). Hydrorafinat oferowany w okresie przejściowym powinien charakteryzować się temperaturą zablokowania zimnego filtra (CFPP) nie wyższą niż (-10)°C. Zgodnie z ujawnieniami ze stanu techniki, aby otrzymać taki hydrorafinat konieczne jest przeprowadzenie dodatkowego etapu przed lub po etapie współuwodornienia. Takim dodatkowym etapem w przedstawionych powyżej sposobach jest hydroizomeryzacja uzyskanych w wyniku hydrokonwersji n-parafin do izo-parafin. Inną możliwością jest zastosowanie zeoformingu w obecności katalizatora ZSM-5 przed etapem hydrokonwersji.

W ujawnionych w stanie techniki rozwiązaniach, oprócz etapów przygotowania surowców oraz oczyszczania produktu, w celu otrzymania hydrorafinatu o pożądanym niskotemperaturowym właściwościach, konieczne jest przeprowadzanie wieloetapowych sposobów, obejmujących również etap izomeryzacji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dzięki zastosowaniu odpowiednich warunków reakcji współuwodornienia frakcji mineralnych z bio-składnikami pochodzenia lipidowego, takich jak ciśnienie, temperatura, szybkość podawania wodoru czy obciążenie katalizatora, możliwe jest otrzymanie hydrorafinatu o niskotemperaturowych właściwościach w jednoetapowym procesie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych, obejmujący następujące etapy:

- dostarczenie frakcji mineralnej o zakresie wrzenia 175–300°C;
- dostarczenie frakcji olejowej na bazie: oleju roślinnego, tłuszczu posmażalniczego (ang. *used cooking oil* – UCO), tłuszczów zwierzęcych, tłuszczów kanałowych, kwasów tłuszczowych po rozszczepieniu, o liczbie atomów węgla C8 do C24, lub ich mieszanin;

- dostarczenie gazowego wodoru;
- poddanie surowca ciekłego, zawierającego mieszaninę frakcji mineralnej i frakcji olejowej, reakcji współwodorniania w obecności katalizatora hydroodsiarczania wybranego z grupy: katalizatorów o strukturze Ni-Mo lub Co-Mo, charakteryzujący się tym, że dodatek frakcji olejowej wynosi 2,5–10%, a współwodornienie prowadzi się w temperaturze w zakresie 320–400°C, pod ciśnieniem 3,0–3,3 MPa oraz przy podawaniu wodoru w ilości 150–250 Nm³/m³ surowca ciekłego i obciążeniu katalizatora surowcem ciekłym LHSV w zakresie 2,0–3,5 h⁻¹.

Korzystnie proporcja tłuszczu zwierzęcego do oleju roślinnego w mieszaninie stosowanej jako frakcja olejowa zawiera się w przedziale od 1 : 3 do 3 : 1, podobnie korzystnie proporcja tłuszczu posmazalniczego do oleju roślinnego w mieszaninie stosowanej jako frakcja olejowa zawiera się w przedziale od 1 : 3 do 3 : 1.

Korzystnie dodatek frakcji olejowej wynosi 2,5–7%, korzystniej 2,5–5%.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako olej roślinny stosuje się olej wybrany z grupy: oleju rzepakowego, oleju sojowego, oleju słonecznikowego, oleju bawełnianego, oleju ryżowego, oleju lnianego, oleju z pestek winogron, oleju z masłosza, oleju kukurydzianego, oleju z alg, oleju palmowego, oleiny palmowej, korzystniej oleju rzepakowego, sojowego i słonecznikowego.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako tłuszcz zwierzęcy stosuje się olej z ryb, oleje i tłuszcze ssaków morskich lub tłuszcze kanałowe, a jako kwasy tłuszczowe po rozszczepieniu stosuje się tłuszcze wybrane z grupy: surowych kwasów tłuszczowych po rozszczepieniu, frakcji szerokiej destylowanych kwasów tłuszczowych, frakcji głównej destylowanych kwasów tłuszczowych.

Korzystnie jako frakcję mineralną stosuje się frakcję mineralną A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej.

Korzystnie sposób według wynalazku obejmuje dodatkowo co najmniej jeden etap schłodzenia produktów reakcji oraz co najmniej jeden etap rozdzielania produktów reakcji.

Korzystnie etap rozdzielania produktów reakcji przeprowadza się za pomocą operacji jednostkowej wybranej z grupy: strippingu parą wodną lub azotem, mycia wodą, barbotażu azotem, destylacji odpędowej, odgazowania pod zmniejszonym ciśnieniem lub ich kombinacji.

Surowcem do sposobu są frakcja mineralna z destylacji ropy naftowej oraz frakcja olejowa, zawierająca w swoim składzie wolne lub związane w strukturze kwasy tłuszczowe (bio-składniki pochodzenia lipidowego). Wsad do sposobu przygotowany jest w wyniku zmieszania w mieszalniku dynamicznym dwóch strumieni: ciekłej frakcji mineralnej oraz frakcji olejowej, płynnej na etapie komponowania wsadu ciekłego do sposobu. Do wsadu ciekłego, wprowadzany jest gazowy wodór obiegowy, pod takim samym ciśnieniem i w ściśle określonym nadmiarze procesowym. Zawartość wodoru w obiegowym gazie wodorowym może być ciągle lub okresowo uzupełniana strumieniem świeżego wodoru, celem utrzymania w nim stężenia H₂ na poziomie nie niższym niż 90% obj. Na złożu katalizatora zachodzą procesy: hydroodsiarczania, hydroodtlenienia, hydroodazotowania frakcji mineralnej oraz dekarboksylacja hydroodtlenienia grup karboksylowych (fragment molekuł lipidowych frakcji olejowej) i stabilizacji (uwodornienia) wiązań podwójnych, w tym obecnych w strukturze bio-składników pochodzenia lipidowego. Reakcje te zachodzą równolegle, przy czym pierwszeństwo mają reakcje uwodornienia związków nienasyconych. Stwierdzono przy tym, że górna sekcja złoża jest również uprzywilejowana dla reakcji izomeryzacji i cyklizacji molekuł lipidowych z frakcji olejowej, posiadających w swojej strukturze wiązanie nienasycone pomiędzy sąsiadującymi atomami węgla. Dominujący kierunek przemian składowych frakcji olejowej uzależniony jest od rozmieszczenia centrów aktywnych katalizatora, ciśnienia parcjalnego wodoru, temperatury sposobu oraz nadmiaru gazu wodorowego w odniesieniu do wsadu ciekłego.

Dzięki zastosowaniu warunków niskociśnieniowych w połączeniu z odpowiednią temperaturą w zakresie 320–400°C, współwodornienie wsadu ciekłego zawierającego frakcję olejową w ilości 2,5–10% mas. prowadzi nie tylko do powstania n-parafin z molekuł lipidowych frakcji olejowej, ale również do konwersji molekuł lipidowych do związków cyklicznych, rozgałęzionych. Prowadzenie współwodornienia frakcji mineralnej z domieszką frakcji olejowej, w temperaturze złoża katalizatora nie przekraczającej 320°C, przy zachowanych pozostałych warunkach sposobu, nie pozwala na uzyskanie wystarczającego stopnia odsiarczenia. Prowadzenie współwodornienia w temperaturze złoża katalizatora powyżej 400°C, prowadzi do powstawania niepożądanych produktów krakingu. Cyklizacja (tworzenie się cyklicznych metamerów związków typu olefinowego) i izomeryzacja są zjawiskami pożądanymi, dlatego że zmiana struktury liniowej na rozgałęzioną lub cykliczną sprzyja właściwościom niskotemperaturowym mieszaniny poreakcyjnej (obniżenie wartości temperatury zablokowania zimnego filtra – CFPP). W warunkach sposobu według wynalazku zachodzą reakcje rozrywania pierścieni heterocyklicznych, np. wiązań

węgiel-siarka w pochodnych benzotiofenu, naftotiofenu i dibenzotiofenu. W kontekście tych reakcji nieoczywiste jest tworzenie się węglowodorów cyklicznych z olefin w warunkach sposobu według wynalazku. W związku z tym, poprzez prowadzenie sposobu według wynalazku we wskazanych w ujawnieniu, ściśle określonych warunkach, otrzymany hydrorafinat charakteryzuje się lepszymi właściwościami niskotemperaturowymi niż produkt otrzymany według sposobów ujawnionych w stanie techniki, przez co nie jest konieczne przeprowadzanie kolejnego etapu, np. hydroizomeryzacji.

PRZYKŁADY WYKONANIA

Przykład 1

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 216–291°C) oraz frakcji olejowej pochodzenia roślinnego – olej rzepakowy zawierający podstawniki kwasowe o liczbie atomów węgla C8–C24. Surowce te podane były pompami wirowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży. Udział frakcji olejowej wyniósł 2,5% mas. surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora hydroodsiarczania typu Ni-Mo wynosiło $3,5\text{h}^{-1}$, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł $250 : 1\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 341°C, a sposób prowadzony był pod ciśnieniem 3,1 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 24 godziny. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany poprzez stripping parą wodną w warunkach temperatury z zakresu 150–180°C i nadciśnienia z zakresu 0,32–0,35 MPa oraz poprzez suszenie azotem w warunkach temperatury z zakresu 100–120°C i nadciśnienia 24 kPa. W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych, charakterystycznych dla zimowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 74°C, CFPP wynosząca (-24)°C, CP wynosząca (-22)°C.

Przykład 2

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 179–273°C) oraz frakcji olejowej składającej się z oleju rzepakowego i tłuszczu posmażalniczego w proporcji masowej (3 : 1). Surowce te podane były pompami tłokowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży. Udział frakcji olejowej wyniósł 10% (mas.) surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora typu Ni-Mo wyniosło $3,5\text{ h}^{-1}$, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł $250 : 1\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 338°C, a sposób prowadzony był pod ciśnieniem 3,2 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 4 h. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez odpędzenie rozpuszczonych węglowodorów azotem w warunkach temperatury do 50°C, a następnie oddestylowanie frakcji wrzącej w warunkach temperatury do 170–180°C (temperatura par na głowicy nasadki destylacyjnej). W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla przejściowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 60,5°C, CFPP wynosząca (-18)°C, CP wynosząca (-16)°C.

Przykład 3

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 179–273°C) oraz frakcji olejowej składającej się z oleju rzepakowego i tłuszczu posmażalniczego w proporcji masowej (1 : 1). Surowce te podawane były pompami tłokowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży. Udział frakcji olejowej wyniósł 10% (mas.) surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora typu Ni-Mo wyniosło, $3,5\text{ h}^{-1}$, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł $250 : 1\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 339°C, a sposób prowadzony był pod ciśnieniem 3,2 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 4 h. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez odpędzenie rozpuszczonych węglowodorów azotem w warunkach temperatury do 50°C, a następnie oddestylowanie frakcji wrzącej w warunkach temperatury do 170–180°C (temperatura par na głowicy nasadki destylacyjnej). W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla przejściowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 59°C, CFPP wynosząca (-18)°C, CP wynosząca (-16)°C.

Przykład 4

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach nisko-temperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 179–273°C) oraz frakcji olejowej – tłuszcz posmażalniczy. Surowce te podawane były pompami tłokowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży. Udział frakcji olejowej wyniósł 10% (mas) surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora typu Ni-Mo wyniosło 3,5 h⁻¹, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł 250 : 1 Nm³/m³, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 338°C, a sposób prowadzony był pod ciśnieniem 3,2 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 4 h. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez odpędzenie rozpuszczonych węglowodorów azotem w warunkach temperatury do 50°C, a następnie wydestylowanie frakcji wrzącej w warunkach temperatury do 170–180°C (temperatura par na głowicy nasadki destylacyjnej). W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla przejściowego oleju napędowego o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 59,5°C, CFPP wynosząca (-18)°C, CP wynosząca (-18)°C.

Przykład 5

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach nisko-temperaturowych, z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 181,2–288,9°C) oraz frakcji olejowej pochodzenia roślinnego – olej rzepakowy. Surowce te podawane były pompami wirowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży (kompensacja ubytków wodoru w gazie obiegowym). Udział frakcji olejowej wyniósł 10% mas. surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora typu Ni-Mo wyniosło 3,5 h⁻¹, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł 250 : 1 Nm³/m³, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 350°C, a sposób prowadzony pod ciśnieniem 3,2 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 24 godziny. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany poprzez stripping parą wodną w warunkach temperatury z zakresu 150–180°C i nadciśnienia z zakresu 0,32–0,35 MPa oraz poprzez suszenie azotem w warunkach temperatury z zakresu 100–120°C i nadciśnienia 24 kPa. W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla przejściowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 76°C, CFPP wynosząca (-16)°C, CP wynosząca (-13)°C.

Przykład 6

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach nisko-temperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia 183–290°C) oraz frakcji olejowej pochodzenia roślinnego – olej rzepakowy zawierający podstawniki kwasowe o liczbie atomów węgla C8 – C24. Surowce te podawane były pompami wirowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży (kompensacja ubytków wodoru w gazie obiegowym). Udział frakcji olejowej wyniósł 5% mas. surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora hydroodsiarczania typu Ni-Mo wyniosło 3,5 h⁻¹, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł 250 : 1 Nm³/m³, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 346°C, a sposób prowadzony był pod ciśnieniem 3,1 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 24 godziny. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji był oczyszczany poprzez stripping parą wodną w warunkach temperatury z zakresu 150–180°C i nadciśnienia z zakresu 0,32–0,35 MPa oraz poprzez suszenie azotem w warunkach temperatury z zakresu 100–120°C i nadciśnienia 24 kPa. W wyniku sposobu uzyskano hydrorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla zimowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 67,5°C, CFPP wynosząca (-22)°C, CP wynosząca (-20)°C.

Przykład 7

Przeprowadzono sposób otrzymywania hydrorafinatu o podwyższonych właściwościach nisko-temperaturowych z zastosowaniem jako surowca frakcji mineralnej A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej (zakres wrzenia: 216–291°C) oraz frakcji olejowej pochodzenia roślinnego – olej rzepakowy. Surowce te podawane były pompami wirowymi do instalacji. Ponadto do instalacji doprowadzano wodór świeży (kompensacja ubytków wodoru w gazie obiegowym). Udział frakcji olejowej wyniósł 7,5% mas. surowca ciekłego. Obciążenie LHSV katalizatora typu Ni-Mo wyniósł 3,5 h⁻¹, nadmiar gazu obiegowego do wsadu ciekłego wyniósł 250 : 1 Nm³/m³, średnia temperatura złoża katalizatora (WABT) wyniosła 363°C, a sposób prowadzony pod ciśnieniem 3,1 MPa. Czas przeprowadzenia reakcji w ustalonych warunkach wyniósł 24 godziny. Po schłodzeniu w wymiennikach płaszczowo-rurowych produkt reakcji

był oczyszczany poprzez stripping parą wodną w warunkach temperatury z zakresu 150–180°C i nadciśnienia z zakresu 0,32–0,35 MPa oraz poprzez suszenie azotem w warunkach temperatury z zakresu 100–120°C i nadciśnienia 24 kPa. W wyniku sposobu uzyskano hydorafinat o właściwościach niskotemperaturowych charakterystycznych dla przejściowego oleju napędowego, o poniższej charakterystyce: temperatura zapłonu wynosząca 75°C, CFPP wynosząca (-16)°C, CP wynosząca (-13)°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydorafinatu o podwyższonych właściwościach niskotemperaturowych, obejmujący następujące etapy:
 - dostarczenie frakcji mineralnej o zakresie wrzenia 175–300°C;
 - dostarczenie frakcji olejowej na bazie: oleju roślinnego, tłuszczu posmażalniczego, tłuszczów zwierzęcych, tłuszczów kanałowych, kwasów tłuszczowych po rozszczepieniu, o liczbie atomów węgla C8 do C24, lub ich mieszanin;
 - dostarczenie gazowego wodoru;
 - poddanie surowca ciekłego, zawierającej mieszaninę frakcji mineralnej i frakcji olejowej, reakcji współwodorniania w obecności katalizatora hydroodsiarczania wybranego z grupy: katalizatorów o strukturze Ni-Mo lub Co-Mo, **znamienny tym**, że dodatek frakcji olejowej wynosi 2,5–10%, a współwodornienie prowadzi się w temperaturze w, zakresie 320–400°C, pod ciśnieniem 3,0–3,3 MPa oraz przy podawaniu wodoru w ilości 150–250 Nm³/m³ surowca ciekłego i obciążeniu katalizatora surowcem ciekłym LHSV w zakresie 2,0–3,5 h⁻¹.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proporcja tłuszczu zwierzęcego do oleju roślinnego w mieszaninie stosowanej jako frakcja olejowa zawiera się w przedziale od 1 : 3 do 3 : 1.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proporcja tłuszczu posmażalniczego do oleju roślinnego w mieszaninie stosowanej jako frakcja olejowa zawiera się w przedziale od 1 : 3 do 3 : 1.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że dodatek frakcji olejowej wynosi 2,5–7%, korzystnie 2,5–5%.
5. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–4, **znamienny tym**, że jako olej roślinny stosuje się olej wybrany z grupy: oleju rzepakowego, oleju sojowego, oleju słonecznikowego, oleju bawełnianego, oleju ryżowego, oleju lnianego, oleju z pestek winogron, oleju z masłosza, oleju kukurydzianego, oleju z alg, oleju palmowego, oleiny palmowej, korzystnie oleju rzepakowego, sojowego i słonecznikowego.
6. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–5, **znamienny tym**, że jako tłuszcz zwierzęcy stosuje się olej z ryb, oleje i tłuszcze ssaków morskich lub tłuszcze kanałowe.
7. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–6, **znamienny tym**, że jako kwasy tłuszczowe po rozszczepieniu stosuje się tłuszcze wybrane z grupy: surowych kwasów tłuszczowych po rozszczepieniu, frakcji szerokiej destylowanych kwasów tłuszczowych, frakcji głównej destylowanych kwasów tłuszczowych.
8. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–7, **znamienny tym**, że jako frakcję mineralną stosuje się frakcję mineralną A3 z destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej.
9. Sposób według któregokolwiek z zastrzeżeń 1–8, **znamienny tym**, że sposób obejmuje dodatkowo co najmniej jeden etap schłodzenia produktów reakcji oraz co najmniej jeden etap rozdzielania produktów reakcji.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że etap rozdzielania produktów reakcji przeprowadza się za pomocą operacji jednostkowej wybranej z grupy: strippingu parą wodną lub azotem, mycia wodą, barbotażu azotem, destylacji odpędowej, odgazowania pod zmniejszonym ciśnieniem lub ich kombinacji.