



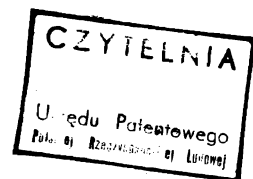
Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 17.11.75 (P. 184792)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 23.05.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.<sup>2</sup> C10G 27/04

**Twórcy wynalazku:** Tadeusz Chrapek, Wojciech Czerwiec, Stanisław Grzechkowski, Czesław Kajdas, Henryk Kolbicz, Helena Zagrodnik

**Uprawniony z patentu:** Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego, Płock (Polska)

## Sposób poprawy jakości destylatów próżniowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania destylatów próżniowych wysokiej jakości, nadających się jako surowce do produkcji mineralnych olejów smarowych, oraz jako surowiec dla procesów destrukcyjnych, przez zastosowanie reakcji utleniania ciężkich destylatów próżniowych przed lub w czasie procesu ich redestylacji i/lub przed procesem rafinacji selektywnej.

Destylaty próżniowe, zwłaszcza ciężkie np. wrzące w temperaturze powyżej 450°C, otrzymywane w procesie rozdestylowania pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, poza cennymi składnikami olejów smarowych oraz wymaganymi w surowcu dla krakingu katalitycznego, zawierają znaczne ilości wielkocząsteczkowych związków żywicznych i asfaltowych, posiadających w swojej strukturze metale i siarkę, co eliminuje możliwość wykorzystania tych destylatów jako surowców do produkcji olejów smarowych wysokiej jakości lub jako surowca dla krakingu katalitycznego.

Powszechnie znane jest w przemyśle rafineryjnym wydzielanie tych związków poprzez stosowanie procesów odasfaltowania i odżywiczania, za pomocą kwasu siarkowego lub za pomocą niskocząsteczkowych węglowodorów nasyconych, głównie n-alkanów np. propanem (opisy patentowe USA Nr 3 202 605 oraz Nr 3 379 639). Znane są też sposoby usuwania tych związków za pomocą ciężkich wyższych węglowodorów parafinowych

2

zawierających 5—10 atomów węgla w cząsteczce (opisy patentowe USA (Nr 3 278 415 i Nr 3 334 043). Stosuje się również procesy rafinacji selektywnej rozpuszczalnikami jak np. furfuroł, fenol, krezole.

5 Jednak procesy odasfaltowania i odżywiczania za pomocą kwasu siarkowego są nieekonomiczne i bardzo uciążliwe. Wadą natomiast procesów odasfaltowania propanem lub wyższymi węglowodoraми n-alkanowymi jest niedostateczne wydzielanie niskocząsteczkowych żywic z węglowodorowej części destylatu, oraz niepożądanych zarówno w olejach jak też w surowcu dla krakingu katalitycznego wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które rozpuszczają się w tych rozpuszczalnikach. Również stosowanie bezpośrednio rafinacji selektywnej posiada wady, gdyż duża część wymienionych węglowodorów przechodzi podczas procesu do rafinatu, pogarszając jego jakość.

20 Stwierdzono, że trudności tych można uniknąć prowadząc proces według wynalazku, polegający na zastosowaniu reakcji utleniania ciężkich destylatów próżniowych przed procesem ich redestylacji lub w czasie tego procesu — w przypadku produkcji surowca dla procesów destrukcyjnych, lub przed procesem rafinacji selektywnej — w przypadku produkcji surowców do wytwarzania olejów smarowych.

25 Według wynalazku, jak przedstawiono w schemacie fig. 1, ciężki destylat próżniowy A poddaje

się w dowolnym reaktorze 1, najkorzystniej rurowym, utlenianiu powietrzem B, powietrzem wzbogaconym w tlen lub innym dowolnym utleniaczem np.  $\text{KMnO}_4$ , doprowadzanym oddzielnym przewodem, przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem od 0,01 do 30 ata, w temperaturze od 140 do 400°C, w czasie od 1 do 600 minut, korzystnie w obecności pary wodnej C, lub gazu obojętnego np. azotu, doprowadzanej pod ciśnieniem do 30 ata oddzielnym przewodem lub łącznie ze składnikiem B. Następnie utleniony i odgazowany destylat D wprowadza się poprzez wymiennik ciepła 2 lub piec, do kolumny redestylacyjnej 3, gdzie zostaje poddany rozdestylowaniu na frakcje E lub E' oraz pozostałość F.

W przypadku gdy uzyskuje się frakcję E' — szeroką, jest ona odprowadzana z układu, stanowiąc surowiec dla krakingu katalitycznego. Natomiast gdy uzyskiwane są frakcje E — wąskie, zostają one poddane procesowi rafinacji selektywnej w kolumnie 4, za pomocą rozpuszczalnika G, gdzie uzyskuje się rafinaty H i ekstrakty J. Pozostałość F z kolumny 3 wykorzystywana jest jako komponent oleju opałowego, surowiec dla produkcji asfaltu lub gotowy asfalt, lub surowiec do produkcji koksu naftowego. Rafinat H jest surowcem do produkcji olejów smarowych, a ekstrakt J komponentem surowca do produkcji asfaltów, oleju opałowego lub sadzy.

W przypadku prowadzenia procesu utleniania według schematu przedstawionego na fig. 2, w kolumnie destylacyjnej 1, do której wprowadza się destylat A, powietrze B lub powietrze wzbogacone w tlen lub inny utleniacz, oraz parę wodną C lub gaz obojętny, otrzymuje się destylaty E, kierowane dalej do kolumny 4 lub frakcje E' stanowiące surowiec dla krakingu katalitycznego oraz pozostałość F.

W prowadzonym według wynalazku procesie utleniania ciężkich destylatów próżniowych, związki żywiczne policykliczne oraz składniki niskocząsteczkowe, bogate w metale i heteroatomy, ulegają polimeryzacji i kondensacji, tworząc związki o wyższym ciężarze cząsteczkowym lub też przekształcają się w asfaltery. Tym samym wzrasta względna lotność destylatów próżniowych w stosunku do pozostałości, przy jednoczesnym obniżaniu się w tych destylatach zawartości metali i siarki, które w procesie destylacji pozostają w pozostałości F. Otrzymane destylaty, ze względu na niską zawartość związków metaloorganicznych oraz niższą zawartość siarki, stanowią odpowiedni surowiec dla procesów krakingu katalitycznego, jak również surowiec dla uzyskania w procesie rafinacji selektywnej wysokojakościowych rafinatów do produkcji olejów smarowych, o dużej wydajności procesu, gdyż nie wymagają one głębokiej rafinacji selektywnej.

Przykłady stosowania wynalazku.

Przykład I. 1000 g ciężkiego destylatu o temperaturze początku wrzenia 455°C, otrzymanego w procesie rozdestylowania pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, rozdestylowano na frakcje, których własności podano w tabeli.

Przykład II. 1000 g destylatu próżniowego opisanego w przykładzie I, poddano utlenianiu powietrzem w sposób ciągły, w reaktorze rurowym w temperaturze 350°C, pod ciśnieniem 1,0 ata w czasie 2 minut, w obecności azotu, a następnie utleniony destylat poddano rozdestylowaniu na frakcje, których własności podano w tabeli.

Przykład III. 1000 g destylatu próżniowego opisanego w przykładzie I, poddano utlenianiu powietrzem w sposób ciągły, w reaktorze rurowym w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem 5,0 ata w czasie 60 minut, w obecności azotu, a następnie utleniony destylat poddano rozdestylowaniu na frakcje, których własności podano w tabeli.

Przykład IV. 1000 g destylatu próżniowego opisanego w przykładzie I, poddano utlenianiu powietrzem w sposób ciągły, w reaktorze rurowym w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem 30,0 ata w czasie 600 minut, w obecności azotu, a następnie utleniony destylat poddano rozdestylowaniu na frakcje, których własności podano w tabeli.

Tabela

| Przykład                   | I      | II     | III    | IV     |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| frakcja wrząca do 490°     |        |        |        |        |
| wydajność w %              |        |        |        |        |
| wagowych                   | 26,0   | 27,5   | 26,5   | 27,0   |
| $n_{\text{D}}^{70}$        | 1,4972 | 1,4970 | 1,4960 | 1,4950 |
| wskaznik lepkości          | 61,5   | 60,0   | 61,0   | 60,5   |
| zawartość V w ppm          | 0,05   | 0,05   | 0,05   | 0,05   |
| zawartość Ni w ppm         | 0,16   | 0,10   | 0,07   | 0,011  |
| zawartość Fe w ppm         | 1,3    | 0,80   | 0,60   | 0,5    |
| frakcja wrząca w 490—525°C |        |        |        |        |
| wydajność w %              |        |        |        |        |
| wagowych                   | 37,0   | 36,0   | 35,0   | 34,0   |
| $n_{\text{D}}^{70}$        | 1,5016 | 1,5015 | 1,5010 | 1,5010 |
| wskaznik lepkości          | 42,8   | 44,0   | 46,0   | 47,5   |
| zawartość V w ppm          | 0,076  | 0,05   | 0,05   | 0,05   |
| zawartość Ni w ppm         | 0,30   | 0,15   | 0,09   | 0,034  |
| zawartość Fe w ppm         | 1,5    | 0,90   | 0,80   | 0,5    |
| pozostałość po destylacji  |        |        |        |        |
| wydajność w %              |        |        |        |        |
| wagowych                   | 36,5   | 36,0   | 38,0   | 38,5   |
| lepkość/80°C w cSt         | 126    | 190    | 220    | 277    |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób poprawy jakości destylatów próżniowych, otrzymywanych w procesie rozdestylowania pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, **znamienny tym**, że stosuje się reakcję utleniania ciężkich destylatów próżniowych, przed lub w czasie procesu ich redestylacji i/lub przed procesem rafinacji selektywnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

proces utleniania prowadzi się powietrzem, powietrzem wzbogaconym w tlen lub innym dowolnym utleniaczem np.  $\text{KMnO}_4$ , korzystnie w obecności pary wodnej lub gazu obojętnego np. azotu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się w dowolnym reaktorze, najkorzystniej rurowym lub w kolumnie destylacyjnej, pod ciśnieniem od 0,01 do 30 at, w temperaturze od 140 do 400°C, w czasie od 1 do 600 minut.

Fig. 1

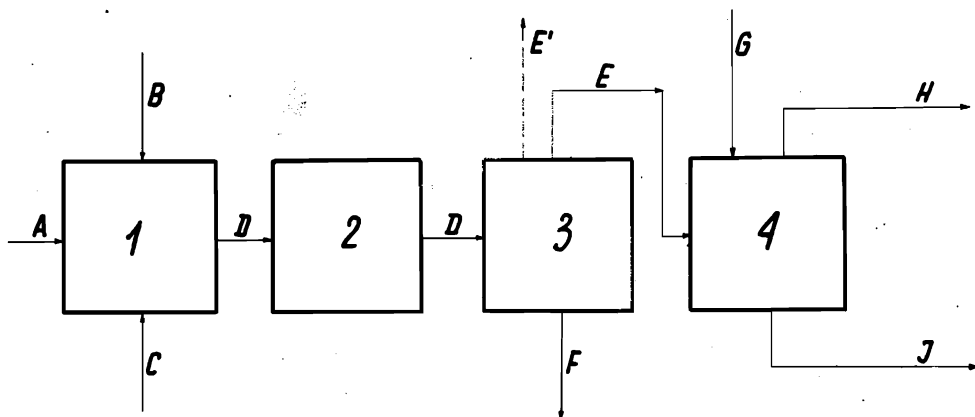


Fig. 2

