



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.05.77 (P. 198364)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1981

Int. Cl.² C10L 1/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Publicznej Biblioteki

Twórcy wynalazku: Zdzisław Pyzik, Maria Ihnatowicz, Włodzimierz Kisielow, Bronisław Małecki, Jerzy Świądrowski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk — Zakład Petro- i Karbochemii, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania paliw płynnych z frakcji oleju popirolitycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania paliw płynnych z wybranej frakcji oleju popirolitycznego, otrzymywanego w procesie etylenowej pirolizy węglowodorów.

W procesie etylenowej pirolizy węglowodorów otrzymuje się produkty gazowe i kondensat popirolityczny. Zasadniczym składnikiem produktów gazowych jest etylen. Kondensat składa się z wody poreakcyjnej oraz węglowodorów ciekłych, destylujących w zakresie od około 30°C do około 400°C.

Frakcję kondensatu destylującą do temperatury 200°C stosuje się jako komponent benzyn, zaś frakcje destylujące powyżej 200°C nazwane olejem popirolitycznym wykorzystuje się jako komponenty oleju opałowego.

Znane jest również wytwarzanie paliw płynnych z frakcji oleju popirolitycznego destylującej w zakresie 200—350°C, na drodze katalitycznego uwodornienia jej wobec niklu Raney'a, w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 125 at. Obecne w przetwarzanych węglowodorach związki siarki dezaktywują jednak szybko stosowany katalizator, w związku z czym proces uwodornienia przebiega z niską wydajnością.

Stwierdzono, że uwodornianie można przeprowadzić z wysoką wydajnością rzędu 95—98%, jeżeli z jednej strony jako produkt wyjściowy do wytwarzania paliw płynnych zastosuje się frakcję

2

oleju popirolitycznego wrzącą w niższym zakresie temperaturowym od zakresu temperatur wrzenia frakcji dotychczas stosowanej, a z drugiej strony jeżeli przed procesem uwodornienia usunie się z przerabianej frakcji związki siarki na drodze hydrorafinacji.

W sposobie według wynalazku jako węglowodory odpowiednie do przerobu na paliwa płynne, stosuje się frakcję oleju popirolitycznego wrzącą w zakresie 150—320°C przy ciśnieniu 200 mm Hg. Z frakcji tej korzystnie usuwa się najpierw naftalen w znany sposób przez oziębianie do temperatury —10 do 20°C. Oddzielanie naftalenu nie jest konieczne z punktu widzenia technologicznego, ale może być wskazane ze względów ekonomicznych. Wykryształizowany naftalen oddziela się od ciekłych węglowodorów, które następnie poddaje się hydrorafinacji wobec znanego katalizatora niklowo-molibdenowego zawierającego 3—5% NiO i 10—16% MoO₃ lub kobaltowo-molibdenowego o zawartości 1,5—5% CoO i 12—16% MoO₃ osadzonych na nośniku z Al₂O₃. Hydrorafinację prowadzi się w temperaturze 300—450°C i pod ciśnieniem 150—300 at. Produkt hydrorafinacji poddaje się następnie uwodornieniu na katalizatorze zawierającym nikiel i tlenki niklu (o zawartości około 50% Ni) osadzonym na Al₂O₃ lub Cr₂O₃ jako nośnikach. Uwodornienie prowadzi się w temperaturze 150—350°C, pod ciśnieniem 50—250 at.

Według innego wariantu postępowania, frakcję oleju popirolitycznego, wrzącą w zakresie 150—320°C pod ciśnieniem 200 mm Hg i uwolnioną od naftalenu, poddaje się bezpośrednio uwodornieniu wobec katalizatora z WS_2 . Ze względu na dużą odporność WS_2 na związki siarki, katalizator zachowuje przez długi okres czasu swoją aktywność i proces przebiega z wysoką wydajnością 95—98%. Uwodornienie wobec WS_2 prowadzi się w temperaturze 350—430°C i pod ciśnieniem 150—300 zwłaszcza 250 at.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku mogą być stosowane jako paliwa lub komponenty ciekłych paliw. Produkty te można ewentualnie rozdestylować, przy czym frakcja wrząca w zakresie 150—280°C jest szczególnie przydatna jako paliwo. Frakcja ta wykazuje ponad 98% związków nasyconych oraz śladowe ilości siarki.

Następujące przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, ale nie stanowią jego ograniczenia.

Przykład I. Frakcję oleju popirolitycznego destylującą w zakresie 185—308°C przy ciśnieniu 200 mm Hg oziębiono do temperatury —15°C w celu wykrystalizowania i następnego oddzielenia naftalenu. Otrzymany filtrat poddano procesowi hydrowodorafinacji na katalizatorze niklowo-molibdenowym (o zawartości 4,5% NiO i 12% MoO_3) w temperaturze 420°C i pod ciśnieniem 250 at. Produkt hydrowodorafinacji uwodorniano następnie na katalizatorze niklowym o zawartości około 49% Ni osadzonym na Al_2O_3 , w temperaturze 250—295°C i przy ciśnieniu 150 at. Produkt końcowy zawierał 13,4% wagowych wodoru, ponad 98% węglowodorów nasyconych oraz śladowe ilości związków siarki.

Otrzymano paliwo o przytoczonych właściwościach:

Cieężar właściwy, g/cm ³	0,861
początek destylacji, °C	155
10% destyluje w temperaturze, °C	178
50% „ „ „ „ °C	181
99% „ „ „ „ °C	257
zawartość wody, %	nie zawiera
„ żywic, mg/100 ml	1
„ siarki, %	0,01
„ aromatów, %	3,2
„ siarki merkaptanowej, %	0,0004
liczba jodowa, gJ/100 g	0,30
kwasowość, mg KOH/100 ml	0,31
odczyn wyciągu wodnego	obojętny
działanie korodujące	wytrzymuje
wartość opałowa Kcal/Kg	10310
lepkość kinemat. przy 20°C, cSt	2,33
lepkość przy —40°C, cSt	12,14
temperatura zapłonu, °C	52,0
temperatura krystalizacji, °C	—60,0

Przykład II. Frakcję oleju popirolitycznego wrzącą w zakresie 192—296°C poddano hydrowodorafinacji na katalizatorze kobaltowo-molibdenowym (4,2% CoO i 15% MoO_3) w temperaturze 340—345°C i pod ciśnieniem 220 at. Produkt hydrowodorafinacji uwodorniano następnie na katalizatorze niklowym (zawartość Ni około 49%) na nośniku z Al_2O_3 w temperaturze 250—295°C i pod ciśnieniem 150 at. Końcowy produkt zawierał 13,4% H_2 , 98,5% węglowodorów nasyconych i bardzo małe zawar-

tości związków siarki. Produkt ten stanowił paliwo o przytoczonych właściwościach:

Cieężar właściwy, g/cm ³	0,858
początek destylacji, °C	158
10% destyluje w temperaturze, °C	172
50% „ „ „ „ °C	185
99% „ „ „ „ °C	257
zawartość wody, %	—
„ żywic, mg/100 ml	—
„ siarki, %	0,01
„ aromatów, %	3,3
„ siarki merkaptanowej, %	—
liczba jodowa, gJ/100 g	0,05
kwasowość, mg KOH/100 ml	0,90
odczyn wyciągu wodnego	obojętny
działanie korodujące	—
wartość opałowa Kcal/Kg	10269
lepkość kinemat. przy 20°C, cSt	2,14
lepkość przy —40°C, cSt	10,20
temperatura zapłonu, °C	—
temperatura krystalizacji, °C	—

Przykład III. Frakcję oleju popirolitycznego wrzącą w zakresie 192—296°C uwodorniano na katalizatorze z WS_2 w temperaturze 400—420°C i pod ciśnieniem 250 at. Otrzymany produkt zawierał 13,0% H_2 i powyżej 90% związków nasyconych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania paliw płynnych z frakcji oleju popirolitycznego przez katalityczne uwodornienie tej frakcji pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że z kondensatu popirolitycznego otrzymanego w procesie etylenowej pirolizy węglowodorów oddziela się frakcję wrzącą w zakresie 150—320°C pod ciśnieniem 200 mm Hg, po czym frakcję tę, korzystnie po usunięciu z niej w znany sposób naftalenu, poddaje się najpierw procesowi hydrowodorafinacji na znanym katalizatorze niklowo-molibdenowym lub kobaltowo-molibdenowym osadzonych na nośniku z Al_2O_3 , w temperaturze 300—450°C i pod ciśnieniem 50—300 at., a otrzymany produkt poddaje się uwodornieniu na znanym katalizatorze zawierającym nikiel i tlenki niklu na nośniku z Al_2O_3 lub Cr_2O_3 w temperaturze 150—350°C pod ciśnieniem 50—250 at.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt uwodornienia poddaje się destylacji i wyodrębnia z niego frakcję wrzącą w zakresie 150—280°C.

3. Sposób wytwarzania paliw płynnych z frakcji oleju popirolitycznego przez katalityczne uwodornienie tej frakcji pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że z kondensatu popirolitycznego otrzymanego w procesie etylenowej pirolizy węglowodorów, oddziela się frakcję destylującą w zakresie 150—320°C pod ciśnieniem 200 mm Hg, po czym frakcję tę, korzystnie po usunięciu z niej w znany sposób naftalenu, poddaje się procesowi uwodornienia na katalizatorze z WS_2 w temperaturze 350—430°C pod ciśnieniem 150—300 at.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że produkt uwodornienia poddaje się destylacji i

wyodrębnia z niego frakcję wrzącą w zakresie 150—280°C.