



C 10 g 39/00

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42401

Kl. 23 b, 1/04

Nagygyomásu Kiserleti Intézet

Budapeszt, Węgry

Sposób wytwarzania olejów pędnych z olejów mineralnych, zawierających znaczne ilości twardych asfaltów

Patent trwa od dnia 2 stycznia 1958 r.

W brytyjskim opisie patentowym nr 778421 omówiony jest sposób uwodorniania węglowodorowych olejów asfaltowych, w szczególności surowych olejów mineralnych o dużej zawartości twardych asfaltów, ciężkich pozostałości węglowodorowych, jak również materiałów o charakterze węglowodorów, zawierających znaczne ilości twardych asfaltów, a niewielką ilość wodoru, np. smoły węglowej, które po uwodornieniu w obecności katalizatora dają oleje lekkie i średnie. Według wspomnianego opisu patentowego produkt wyjściowy miesza się z nisko wrzącym rozcieńczalnikiem, składającym się z lekkich i, (lub) średnich destylatów oleju węglowodorowego, jak np. z destylatami naftowymi lub destylatami oleju smołowego, lub z destylatami zawierającymi te składniki, przy czym sporządza się mieszaninę reakcyjną o takim składzie, ażeby zawierała ona 20—95% frakcji o temperaturze wrzenia do 350°C. Mieszaninę poddaje się następnie reakcji, przeważnie w fazie parowej z wodorem lub z mieszaniną gazów zawierają-

cą duże ilości wodoru pod ciśnieniem mniejszym niż 110 atm w obecności katalizatora płynącego.

Najczęściej stosowanymi rozcieńczalnikami niskowrzącymi są w znanych sposobach substancje węglowodorowe, składające się głównie z destylatów lekkich i średnich olejów parafinowych. Jako katalizator stosuje się np. aktywowany koks lub sproszkowany węgiel aktywny.

Materiał wyjściowy miesza się z nisko wrzącym rozcieńczalnikiem lub poniżej opisaną domieszką, w praktyce w stosunku 1:1, a więc 100 części wagowych węglowodorowego materiału asfaltowego miesza się z 100 częściami wagowymi domieszki, która później, podczas reakcji, nie podlega żadnym przemianom chemicznym i odzyskiwana jest z produktu końcowego w postaci niezmienionej.

Obecnie stwierdzono, że związki węglowodorowe wspomnianego typu można z dobrą wydajnością rozkładać na oleje pędne, jeżeli mie-

szaninę produktu wyjściowego z niskowrzącym rozcieńczalnikiem i łagodnie działającym katalizatorem podda się w obecności lub w nieobecności gazu stanowiącego nośnik, destylacji w temperaturze niższej od temperatury rozkładu asfaltów, podczas której oddestylowują lekkie i albo średnie frakcje olejowe mieszaniny, a więc rozcieńczalnik i substancje pochodzące z surowca, po czym pozostałość, składająca się z ciężkich frakcji olejowych, asfaltów i zawiesiny katalizatora, traktuje się w znany sposób, w drugiej fazie wodorem lub gazem, zawierającym duże ilości wodoru pod ciśnieniem poniżej 110 atm., korzystnie pod ciśnieniem 10—70 atm., w temperaturze pomiędzy 430—480°C.

Przy tak prowadzonym procesie otrzymuje się 60—75% wagowych paliwa silnikowego, 5—8% wagowych produktów gazowych i niezliczną ilość koksu, podczas gdy pierwotna zawartość twardego asfaltu w materiale wyjściowym, określana za pomocą n-heksanu, zmniejsza się o około 85%. Koks nie przylega do ścian instalacji i usuwa się go razem z produktem końcowym.

Domieszka, którą częściowo lub całkowicie można ponownie, zawracać do procesu, składa się w swej głównej masie z destylatu węglowodorowego, wrzącego poniżej 350°C. Może to być destylat odpowiedniego oleju mineralnego, korzystnie produkt końcowy otrzymywany w pierwszej lub w drugiej fazie tego procesu. Jeżeli chodzi o skład chemiczny, to najodpowiedniejsze są destylaty zawierające głównie węglowodory o otwartym łańcuchu.

Odpowiednimi katalizatorami są katalizatory, które zwykle stosuje się w procesie uwodorniania, z tym jednak, że nie w postaci szlamu lecz proszku, przede wszystkim sproszkowany węgiel aktywny lub koks, zawierający lub nie zawierający tlenki metali lub inne aktywatory. Najodpowiedniejszym katalizatorem okazał się półkoks, aktywowany parą wodną, np. półkoks otrzymywany przy wytwarzaniu gazu wodnego, ewentualnie nasycony tlenkami metali. Katalizator można dodawać do mieszaniny produktu wyjściowego i rozcieńczalnika, w postaci proszku lub pasty. Katalizator wprowadza się w pierwszej fazie procesu w sposób ciągły, a usuwa z reaktora razem z produktem końcowym w drugiej fazie procesu również w sposób ciągły.

Rozcieńczalnik oraz zawarte w surowcu wyjściowym frakcje oleju lekkiego albo średniego, można oddzielać od surowca asfaltowego i zawiesiny katalizatora za pomocą ciągłej destyla-

cji pod ciśnieniem atmosferycznym, lub pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego. Gaz z dużą zawartością wodoru może być zawracany do obiegu. Dwa przykłady różnego przeprowadzania sposobu według wynalazku uwidocznione są schematycznie na rysunku, jednak nie ograniczają one wynalazku.

Na fig. 1 przedstawiony jest schemat procesu, w którym oddzielanie lekkich i średnich frakcji olejowych mieszaniny przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym.

Do mieszalnika 4 wprowadza się przewodem 1 pastę z katalizatora, przewodem 2 asfaltowy surowiec wyjściowy, a przewodem 3 — rozcieńczalnik. Starannie wymieszana mieszanina przechodzi następnie rurą 5 do kolumny desylacyjnej 6. Destylaty uchodzą z kolumny destylacyjnej przez rurę 7, z której mogą być częściowo lub całkowicie zawracane do mieszalnika 4. Pozostałość po destylacji, uchodząca z dolnej części kolumny 6, doprowadzana jest pompą zasilającą średniego ciśnienia 8 do podgrzewacza rurowego 12. Do tegoż podgrzewacza zawracany jest rurą 9 gaz pochodzący z drugiej fazy procesu, a świeży gaz, zawierający wodór wprowadza się rurą 10 za pomocą sprężarki 11 zawracającej gaz. W podgrzewaczu 12 mieszaninę ogrzewa się do temperatury niezbędnej dla uwodornienia rozkładowego, to jest powyżej 400°C, albo poniżej 550°C, korzystnie do 430—480°C. Z podgrzewacza ogrzana mieszanina doprowadzana jest w sposób ciągły do reaktora 13. Produkty reakcji odprowadza się rurą 14 do znanego urządzenia do rozdzielania, nie uwidocznionego na rysunku.

Na fig. 2 przedstawiono schematycznie przykład urządzenia, w którym mieszaninę surowca wyjściowego, rozcieńczalnika i katalizatora, starannie wymieszaną w mieszalniku 4, ogrzewa się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w obecności lub w nieobecności gazu nośnikowego, do temperatury, w której zostają oddzielone składniki o niższej temperaturze wrzenia.

Jednolitą mieszaninę składającą się z pasty katalizatora, asfaltowego surowca wyjściowego i rozpuszczalnika, wprowadza się za pomocą pompy średniego ciśnienia 15, z gazem nośnikowym, doprowadzanym rurą 16, lub bez tego gazu, do podgrzewacza wstępnego 17, skąd przechodzi do rozdzielacza ciecz — para 18. W rozdzielaczu tym destylat oddziela się od pozostałości i odprowadza rurą 19, przy czym może on być częściowo lub całkowicie zawrócony do obiegu, do mieszalnika 4, po usunięciu gazu przeno-

szącego. Gaz zawracany rurą 20 i świeży gaz, zawierający wodór napływający rurą 21, w razie potrzeby zmieszany z gazem przenoszącym, pozbawionym rozcieńczalnika, wprowadza się za pomocą sprężarki obiegowej 22 do podgrzewacza 17, w którym ogrzewa się on mniej więcej do temperatury stosowanej przy rozkładowym uwodornianiu, po czym łączy się w rurze 23 z ciekłą pozostałością asfaltową, uchodzącą w sposób ciągły z rozdzielacza 18. Ta pozostałość oraz gaz zawierający wodór mogą być w razie potrzeby ogrzane w ogrzewaczu 24 do temperatury stosowanej przy rozkładowym uwodornianiu i wprowadzone do reaktora 25, z którego produkty uwodornione uchodzą rurą 26 do znanego urządzenia rozdzielającego, nie uwidocznionego na rysunku.

Sposób według wynalazku objaśniony jest szczegółowo w poniższych przykładach.

Przykład I. 100 kg oleju mineralnego o dużej zawartości asfaltu o ciężarze właściwym wynoszącym 0,924, w temperaturze 60°C i zawierającego 20,5% wagowych frakcji o temperaturze wrzenia do 325°C, 14,4% wagowych twardych asfaltów (asfaltenów), zmieszano z 100 kg destylatu naftowego o ciężarze właściwym 0,815 (przy temperaturze 25°C) i o temperaturze wrzenia w granicach 167—295°C, a następnie z 7,5 kg pasty z katalizatora, składającej się w 40% wagowych z drobno zmielonego, aktywowanego półkoku z węgla brunatnego i w 60% wagowych z oleju ciężkiego.

W aparacie destylacyjnym pracującym w sposób ciągły, pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 330°C rozdestylowano mieszaninę na 111,8 kg (53,9% wagowych) destylatu i 95,7 kg (46,1% wagowych) pozostałości. Destylat zawierał zasadniczo rozcieńczalnik (destylat naftowy) i pierwotne, lżejsze składniki surowca wyjściowego, podczas gdy pozostałość składała się głównie z surowca wyjściowego i katalizatora.

Pozostałość po destylacji, o ciężarze właściwym 0,945 (przy 25°C), zawierającą 15,0% wagowych twardych asfaltów i 3,1% wagowych katalizatora, wprowadzono w sposób ciągły do podgrzewacza, przy jednoczesnym przypuszczaniu 2 m³/kg gazu, zawierającego 70% objętościowych wodoru, pod ciśnieniem 70 atm. i ogrzewano do temperatury 440°C, po czym wprowadzano do reaktora z szybkością 0,5 kg/1/godz. W reaktorze wysokocząsteczkowa frakcja mineralnego oleju asfaltowego ulegała przemianie na frakcje o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, nadające się jako materiał pędny do sil-

ników. Odprowadzany w sposób ciągły produkt chłodzono i rozdzielano na frakcje w znany sposób.

Z ciężkiego asfaltowego oleju mineralnego otrzymano 63,4 kg destylatu oleju napędowego o temperaturze wrzenia do 350°C, co wraz z lekkimi frakcjami otrzymanymi przed uwodornianiem, stanowi 75,2% wagowych surowca. W czasie procesu rozkładowego 81% zawartości asfaltowej surowca uległo przemianie na oleje pędne, przy wytworzeniu 6% wagowych gazu. W całym urządzeniu nie stwierdzono odkładania się koksu.

Przykład II. 100 kg oleju mineralnego o charakterystyce jak w przykładzie I wymieszano starannie z 100 kg destylatu naftowego jak w przykładzie I i z 7,5 kg pasty z katalizatora.

Mieszaninę ogrzano w podgrzewaczu pod ciśnieniem 70 atm. do temperatury 370°C, przepuszczając równocześnie przez aparaturę 1 m³/kg gazu, zawierającego 70% wodoru. W rozdzielaczu średniociśnieniowym ciecz — para, przyłączonym do podgrzewacza, rozdzielono mieszaninę na 106,2 kg (51,2% wagowych) destylatu oraz 101,3 kg (48,8% wagowych) pozostałości. Destylat, będący w głównej masie rozcieńczalnikiem, oddzielono po ochłodzeniu od gazu, po czym można go było częściowo stosować jako rozcieńczalnik materiału wyjściowego.

Pozostałość o ciężarze właściwym 0,942 (w temperaturze 25°C), składającą się w 14,2% wagowych z twardego asfaltu i w 3% wagowych z katalizatora, ogrzewano w podgrzewaczu do temperatury około 440°C wraz 2 m³/kg gazu, zawierającego 70% objętościowych wodoru, po czym wprowadzano w sposób ciągły do reaktora, w którym przeprowadzano proces rozkładowego uwodorniania w warunkach opisanych w przykładzie I.

Z produktu otrzymano 70,4 kg frakcji oleju napędowego o temperaturze wrzenia do 350°C oraz 18,6 kg oleju o temperaturze wrzenia powyżej 350°C. Wydajność oleju napędowego wraz z lekką frakcją, oddzieloną poprzednio z rozcieńczalnikiem, wynosi 76,6% wagowych w stosunku do wyjściowego oleju mineralnego o dużej zawartości asfaltu. Rozkładowi uległo 84% wagowych twardego asfaltu. Odkładania się koksu w aparaturze nie stwierdzono.

Przykład III. 100 kg smoły, otrzymanej z węgla brunatnego w niskiej temperaturze i posiadającej następującą charakterystykę: ciężar właściwy w temperaturze 20°C 0,971 g/ml frakcje o temperaturze wrzenia do 325°C 35,5%

wagowych, zawartość twardego asfaltu (asfaltenu) 6,8% wagowych zmieszano z destylatem naftowym jak w przykładzie I oraz z 4 kg katalizatora, otrzymanego z półkoku z węgla brunatnego aktywowanego parą wodną i nasyczonego 10% wagowymi siarczany żelaza i 5% wagowymi wodorotlenku sodowego. W urządzeniu do destylacji pracującym w sposób ciągły i pod ciśnieniem atmosferycznym zafrakcjonowano mieszaninę w temperaturze 315°C na 131,0 kg (64,2% wagowych) destylatu oraz 73,0 kg (35,8% wagowych) pozostałości. Razem z rozcieńczalnikiem oddestylowano również pierwotną lekką frakcję zawartą w smołe wyjściowej.

Pozostałość po destylacji, składającą się z 9,3% wagowych z twardego asfaltu i 5,5% wagowych katalizatora, poddawano dalej przeróbce w urządzeniu i w warunkach opisanych w przykładzie I. Otrzymano 39,1 kg oleju napędowego o temperaturze wrzenia poniżej 350°C, co wraz z lekką frakcją, otrzymaną w pierwszej fazie, stanowi 70,1% wagowych smoły wyjściowych. W opisanych warunkach 67% wagowych asfaltenów, zawartych w surowcu, uległo rozkładowi, przy jednoczesnym wytworzeniu 8% wagowych gazu (w stosunku do surowca). Nie stwierdzono odkładania się koksu w aparaturze.

Domieszka stosowana w sposobie według wynalazku, stanowiąca głównie lekką i, lub średnią frakcję olejową parafinowo-olefinową, korzystnie z małą zawartością związków aromatycznych, różni się zasadniczo od oleju, stosowanego w technologii uwodorniania pod wysokim ciśnieniem, który ogólnie biorąc, jest olejem ciężkim o temperaturze wrzenia powyżej 350°C. Z drugiej strony zgodnie z wynalazkiem domieszka oddziela się od materiału asfaltowego, poddanego rozkładowi, przed wprowadzeniem tego materiału do komory reakcyjnej i w temperaturze niższej od temperatury rozkładu asfaltowych składników surowca. Według wynalazku domieszka spełnia też inną rolę, aniżeli w znanych sposobach adasfaltowania olejów mineralnych. Zgodnie z tymi znanymi sposobami substancje asfaltowe rozcieńczalnika, oddziela się od surowców wyjściowych przez sączenie lub odwirowywanie, a surowiec uwolniony w ten sposób od asfaltu, poddaje się uwodornianiu. W przeciwieństwie do tego, zgodnie z wynalazkiem, frakcję oleju ciężkiego z surowca wprowadza się do reaktora wraz ze związkami asfaltowymi, które w głównej swej masie przemieniane są w nim na frakcje oleju pędnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania olejów pędnych z olejów mineralnych, zawierających znaczne ilości twardych asfaltów oraz z innych surowców węglowodorowych, zawierających twarde asfalty, jak np. z smoły, z węgla brunatnego lub z smoły pogazowej, z torfu i ich pozostałości, przez uwodornianie w obecności katalizatora płynącego o średniej aktywności, przy zastosowaniu niskowrzącego rozcieńczalnika, składającego się głównie z węglowodorów o otwartym łańcuchu, znamieny tym, że mieszaninę z surowca wyjściowego, rozcieńczalnika i katalizatora poddaje się destylacji w temperaturze niższej od temperatury rozkładu składników asfaltowych, a następnie w drugiej fazie, na pozostałość po destylacji, składającą się z frakcji oleju ciężkiego i asfaltów, pochodzących z materiału wyjściowego oraz z zawiesiny katalizatora, działa się w znany sposób wodorem lub gazem, zawierającym znaczną ilość wodoru, pod ciśnieniem mniejszym od 110 atm. i w temperaturze powyżej 400°C, korzystnie między 430—480°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że rozcieńczalnik oraz lekkie lub średnie frakcje olejowe mieszaniny oddestylowuje się w sposób ciągły w obecności lub w nieobecności gazu nośnikowego.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że rozcieńczalnik oraz lekkie i, lub średnie frakcje olejowe mieszaniny oddestylowuje się pod ciśnieniem różnym od ciśnienia atmosferycznego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że oddestylowany rozcieńczalnik o niskiej temperaturze wrzenia zawraca się do obiegu całkowicie lub częściowo.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako katalizator o średniej aktywności stosuje się aktywowany, sproszkowany półkok.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że dokładnie sproszkowany, aktywowany katalizator z półkoku stosuje się pod postacią pasty.

Nagynyomásu Kisérleti Intézet

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

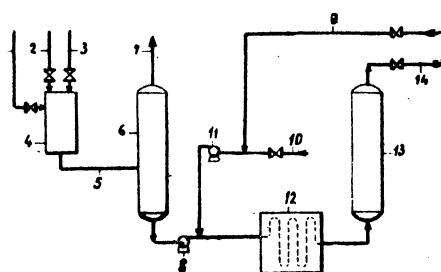


Fig. 1

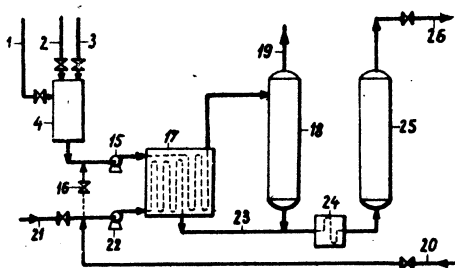


Fig. 2