



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.77 (P. 201170)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.04.79

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1982

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C10L 1/04

Twórcy wynalazku: Tadeusz Kapcia, Jerzy Chachulski, Stanisława Hypta,
Włodzimierz Montewski

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania paliw z produktów przerobu węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania paliw z produktów przerobu węgla. Uzyskane tym sposobem paliwa są zastosowane w silnikach wewnętrznego spalania lub jako paliwo energetyczne.

Znane sposoby wytwarzania paliw z produktów przerobu węgla polegają na otrzymaniu frakcji drogą rozdziału destylacyjnego i następującym po tym zmieszaniu frakcji węglowodnorodnych z odrębnie uzyskanymi na drodze destylacji frakcjami ropy naftowej. Produkty upłynniania węgla zawierają wodę związaną z występującymi w nich związkami tlenowymi i azotowymi w formie hydratów, ulegających rozkładowi dopiero w podwyższonych temperaturach, co przy wąskim przedziale temperaturowym ich rozkładu daje efekt pienienia przy odrębnej przeróbce takich surowców. Znane są również sposoby dalszej przeróbki uzyskanych mieszanin w procesach powodujących zmiany w budowie chemicznej węglowodorów. Paliwa otrzymane w wyniku mieszania odrębnie przygotowanych frakcji z przerobu węgla i z odrębnie otrzymanymi frakcjami naftowymi nie mają szerokiego zastosowania. W większości przypadków dodatek frakcji węglowodnorodnych pogarsza właściwości eksploatacyjne otrzymanych przez mieszanie paliw, a jeśli ma działanie korzystne, to tylko w ściśle ograniczonym zakresie.

Tak na przykład dodatek lekkich frakcji z przerobu węgla do benzyn silnikowych otrzymanych

2

z ropy naftowej zwiększa ich liczbę oktanową, pogarszając inne własności, jednak stosowany w większych ilościach powoduje ponadto nadmierne tworzenie się osadów w silniku i wzrost szkodliwości spalin. Stwierdzono, że stosując wspólną destylację mieszanin węglowodnorodnych i naftopochodnych otrzymuje się paliwa o dobrych właściwościach eksploatacyjnych.

Według wynalazku hydrogenizaty węglowe miesza się z ropą naftową o charakterze parafinowo-naftenowym np. ropą romaszką, libijską, irańską ciężką lub ich mieszaniną i poddaje się destylacji na znanych urządzeniach destylacyjnych. Przy stopniowym ogrzewaniu nie wyżej 400° pod ciśnieniem 15 hPa do 1,37 MPa. dochodzi do wzajemnego oddziaływania związków o różnym charakterze chemicznym i różnych właściwościach fizykochemicznych co powoduje zmiany struktury poszczególnych grup związków.

Następnie w czasie procesu destylacji wskutek częściowego odparowywania wzajemnie oddziaływujących grup węglowodorów frakcje otrzymane sposobem według wynalazku różnią się od uzyskanych ze zmieszania oddzielnie destylowanych węgli i naftopochodnych. Podczas wspólnej destylacji surowców węglowodnorodnych i naftopochodnych następuje szereg procesów o niewyjaśnionym jeszcze w pełni charakterze. Między innymi zachodzą tu zjawiska fizyczne: azeotropowanie związków o różnej strukturze cząsteczek, prowadzące do zmian w składzie

frakcyjnym; solwatacji trudnorozpuszczalnych wielkocząsteczkowych związków występujących w obu surowcach za pomocą innych związków z tych dwóch surowców; zapobiegające niepożądaną precypitacji związków na drodze zmiany warunków ich rozpuszczalności w mieszaninach pochodzenia węglowego i naftowego. Podczas przerobu sposobem według wynalazku zachodzą również procesy transferu wodoru tj. uwodornienia i odwodornienia w mieszaninach produktów węglowodórnych ubogich w wodor i naftowych, zawierających duże ilości wodoru. W poddanych wspólnej przeróbce destylacyjnej mieszaninach powstają nowe związki, pożądane z punktu widzenia zastosowań otrzymanych frakcji.

W sposobie według wynalazku przygotowuje się wstępnie mieszaninę produktów upłynniania węgla z ropą naftową zawierającą od 3 do 50 części wagowych, korzystnie do 20 cz. wagowych hydrorafinatu węglowego i 50 do 97 cz. wagowych ropy naftowej parafinowo-naftenowej. Po wprowadzeniu przez podgrzewacz do urządzenia destylacyjnego odsolonej i odwodnionej mieszaniny, w destylacji wykorzystywane są zjawiska azeotropii przez co otrzymuje się zwiększoną ilość frakcji benzynowej i zmianę charakteru frakcji oleju napędowego. Po podgrzaniu do temperatury procesu destylacji nie wyżej 400°C, i pod ciśnieniem 15 hPa, do 1,37 MPa zachodzi między składnikami mieszaniny hydrogenizatu i ropy naftowej transfer wodoru i równoczesne procesy polimeryzacji, dające w efekcie obniżenie zawartości obecnych żywic, kwasowości i korozyjności otrzymanych destylatów. Różny charakter węglowodorów obu składników mieszaniny umożliwia azeotropową destylację części pożądanych węglowodorów z frakcją benzynową i z frakcją oleju napędowego, co zwiększa wydajność frakcji benzynowej powyżej osiąganą przez odrębną przeróbkę każdego z surowców i zmienia charakter frakcji oleju napędowego. Produkty upłynniania węgla zawierają wodę związaną z występującymi w nich związkami tlenowymi i azotowymi w formie hydratów, ulegających rozkładowi dopiero w podwyższonych temperaturach, co przy wąskim przedziale temperaturowym ich rozkładu daje efekt pienienia przy odrębnej przeróbce takich surowców. Przez zmieszanie produktu upłynniania węgla z ropą naftową uzyskuje się zmianę charakteru roztworu. Proces rozkładu hydratów zachodzi w tych warunkach w szerszych granicach temperatur, zmniejszając pienienie zaburzające przebieg procesu rozkładu destylacyjnego.

W procesach typu hydrovisbreakingu i uwodornienia wysokoskondensowanych aromatów, stosuje się w znanych procesach donor wodoru otrzymywany przez uwodornienie frakcji surowca poddawanego hydrovisbreakingowi lub procesowi uwodornienia. Transfer wodoru w parametrach procesu daje termiczne lub katalityczne uwodornienie silnie skondensowanych aromatów i produktów rozpadu wielkocząsteczkowych związków, niedopuszczając do tworzenia połączeń silnie nienasyconych, mających skłonność do polimeryzacji i tworzenia koksu, przy równoczesnym tworzeniu się z donora wodoru trwałych cząsteczek. Przy wspólnej prze-

robce destylacyjnej produktów upłynniania węgla z ropą naftową wg wynalazku, dochodzi do bezpośredniego oddziaływania związków o różnej zawartości wodoru w mieszaninie obu rodzajów surowca jak w procesie hydrovisbreakingu przez wykorzystanie zawartości typu policykloalkanów, z ropy naftowej bez konieczności odrębnego ich przygotowania i mieszania.

W procesach wspólnej destylacji przeróbki hydrogenizatów węglowych z ropami naftowymi możliwe jest również dodanie do mieszaniny ekstraktów z selektywnej rafinacji olejów lub smół węglowych dla wykorzystania omawianych zjawisk solubilizacji i uwodornienia, przy czym końcowymi produktami według wynalazku będą: frakcja benzyny silnikowej wrząca w granicach 30 do 200°C, o gęstości od 0,65 do 0,78 g/cm³, i liczbie oktanowej od 45—70 jednostek metodą badawczą, olejów napędowych wrzących w granicach od 200 do 320°C, o gęstości 0,80 do 0,92 g/cm³, i liczbie cetanowej powyżej 20 jedn. oraz oleje opałowe pozostałościowe o zawartości siarki poniżej 3% wagowych. W procesie destylacji mieszaniny surowców uzyskuje się w stosunku do znanego stanu techniki (mieszanina produktów):

- zwiększenie wydajności frakcji do 200°C,
- zwiększenie zawartości węglowodorów parafinowo-naftenowych we frakcji oleju napędowego co wpływa korzystnie na jego własności użytkowe,
- zmniejszenie zawartości siarki we frakcji oleju napędowego,
- obniżenie lepkości pozostałości poddestylacyjnej, co ułatwia manipulację przy jej transporcie rurociągowym i wtrysku do palników.

Przykład I. Zmieszano 30 części wagowych hydrogenizatu węglowego (otrzymanego przez ekstrakcję uwodorniającą węglę i następnie uwodornienie ekstraktów) o własnościach:

40	Cieężar właściwy	1,03 g/cm ³
	Skład frakcyjny:	
	początek destylacji	83°C
	10% destyluje do	210°C
	50% destyluje do	328°C
45	do 360°C przedestylowało	75%
	zawartość wody	3,5% wagowych
	zawartość siarki	0,045% wagowych

z 70 cz. wagowymi ropy rurociągowej o własnościach:

50	ciężar właściwy	0,857 g/cm ³
	skład frakcyjny	
	początek destylacji	53°C
	10% destyluje do	110°C
	50% destyluje do	300°C
55	do 360°C destylowało	63%
	zawartość wody	0,3% wagowych
	zawartość siarki	1,63% wagowych

i poddano destylacji w temperaturze 350°C przy ciśnieniu 976 hPa odbierając dwa destylaty: do 200°C, 200 do 320°C oraz pozostałość poddestylacyjną. Efekt destylacji mieszaniny i własności uzyskanych produktów zestawiono poniżej: z wydajnościami i własnościami takich produktów uzyskanych przy odrębnej przeróbce destylacyjnej obu wymienio-

ných surowców, z wydajnością i własnościami mieszaniny z odrębnie uzyskanych produktów. Skład ilościowy mieszaniny produktów odpowiada uży-

skom z odrębnych surowców w stosunku ilościowym odpowiadającym składowi mieszaniny obu surowców poddanych wspólnej przeróbce.

Tablica I.

Własności	Z ropy rurociągowej	Z hydrogenizatu węglowego	Mieszanaka produktów zgodnie z uzyskami i stosunkiem surowców*	Z mieszaniny 30% hydrogenizatu węglowego 70% ropy rurociągowej**
1	2	3	4	5
Frakcja do 200°C Wydajność % wag/wsad gęstość g/cm ³	22,4 0,732	8,7 0,807	18,29 0,743	19,0 0,747
Frakcja 200 do 320°C Wydajność % wag/wsad gęstość g/cm ³ parafino-nafteny % obj.	23,5 0,842 86,2	32,1 0,984 22,6	26,08 0,889 64,97	25,8 0,895 69,8
Pozostałość powyżej 320°C gęstość g/cm ³ lepkość 50°C 10 ⁻⁶ m ² /s lepkość 80°C 10 ⁻⁶ m ² /s	0,9539 294,3 45,85	1,1058 53,5 12,34	0,9957 170 29	0,9873 110,8 22,9

U w a g a. Własność według dotych. stanu techniki poddano w rubryce 4, a według wynalazku w rubryce 5.

Przykład II. Zmieszano 10 cz. wagowych hydrogenizatu węglowego o własnościach jak w przykładzie I i 90 cz. wagowych ropy naftowej naftenowo-parafinowej o własnościach jak w przykładzie I i poddano destylacji w temperaturze 360°C

przy ciśnieniu 1000 hPa, odbierając dwa destylaty: od 30 do 200°C oraz od 200 do 320°C, a także pozostałość podestylacyjną. Efekt destylacji mieszaniny własności uzyskanych produktów zestawiono poniżej w tablicy II.

Tablica II.

Własności	Z ropy rurociągowej	Z hydrogenizatu	Wg dotychczas. stanu techniki	Wg wynalazku 10% hydrogenizatu i 90% ropy rurociągowej
1	2	3	4	5
Frakcja 30 do 200°C wydajności parafino-nafteny % obj.	22,4 97,0	8,7 73,6	21,03 94,66	22,0 95,8
Frakcja 200 do 320°C wydajność parafino-nafteny siarka % wag.	23,5 86,2 0,97	32,1 22,6 0,15	24,36 79,84 0,888	27,2 80,0 0,57
Pozostałość powyżej 320°C gęstość g/cm ³ lepkość 50°C 10 ⁻⁶ m ² /s	0,9539 294,3	1,1058 53,31	0,9691 241,0	0,9581 187,96

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania paliw z produktów przerobu węgla zwłaszcza produktów jego upłynniania metodą ekstrakcji uwodorniającej i uwodornienia, **znamienny tym**, że procesowi rozdziału destylacyjnego poddaje się w temperaturze do 400°C i pod ciśnieniem 15 hPa do 1,37 MPa mieszaninę zawie-

rającą 3—50 części wagowych hydrogenizatów węglowych i 50—97 części wagowych ropy naftowej naftenowo-parafinowej i odbiera frakcję od 30 do 200°C i od 200 do 320°C oraz pozostałość podestylacyjną.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako ropę naftową stosuje się jeden gatunek ropy lub mieszaninę rop.