

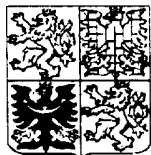
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 575

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **145-96**

(22) Přihlášeno: **17. 01. 96**

(40) Zveřejněno: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(47) Uděleno: **05. 03. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 10 L 1/02

C 10 L 1/18

(73) Majitel patentu:

CHEMOPETROL, A. S., Litvínov, CZ;
SETUZA, A. S., Ústí nad Labem, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Švajgl Oldřich Ing. DrSc., Litvínov, CZ;
Schwarz Walter Ing., Ústí nad Labem, CZ;
Čmolík Jiří Ing., Ústí nad Labem, CZ;

(74) Zástupce:

Petrášová Květuše Ing., Litvínov, 43670;

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby automobilového benzínu

(57) Anotace:

Způsob výroby automobilového benzínu spočívá ve smísení a společné dvoustupňové hydrogenaci dvou složek, kterými jsou surový rostlinný olej a ropné frakce s rozmezím teplot varu od 50 do 550°C. Automobilový benzín vyrobený bezprostředně tímto způsobem je tvořen 50 až 98 % obj. uhlovodíků pocházejících z ropy a 2 až 50 % obj. uhlovodíků pocházejících ze surových rostlinných olejů, zejména řepkového oleje a dalšími aditivy.

CZ 283 575 B6

Způsob výroby automobilového benzínu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby automobilového benzínu ze směsi uhlovodíků ropného původu a uhlovodíků získaných z organických sloučenin z obnovitelných zdrojů procesem hydrogenace.

Dosavadní stav techniky

Organické sloučeniny z obnovitelných zdrojů stále nabývají na významu jako součást kapalných pohonných látek. Jsou to především rostlinné oleje a ethylalkohol získávané ze zemědělských produktů. V posledních letech se dokonce navrhuje, aby 30 % obj. kyslíku dodávaného do reformulovaných benzínů ve formě kyslíkatých organických látek bylo z obnovitelných zdrojů. Jako hlavní důvod se uvádí zvýšené využití zemědělských ploch a zaměstnanost v zemědělství.

Kyslíkaté sloučeniny, a to jak glyceridy nenasycených mastných kyselin, tak ethylalkohol, nejsou však zcela kompatibilní s ropnými palivy. Proto se glyceridy trans-esterifikují na methylestery a k ethylalkoholu se přidává pro zlepšení jeho mísitelnosti s uhlovodíky další rozpouštědlo, např. C₄ alkohol. Navíc je třeba kyslíkatá paliva aditivovat ve větší míře antikorozními přísadami a emise z nich obsahují vyšší koncentrace škodlivých aldehydů. V posledních letech byly zahájeny výzkumné práce, jejichž podstatou je využití oleje pocházejícího z olejnatých rostlin, zejména z řepkového oleje, jako uhlovodíkového paliva po katalytické hydrogenaci za tlaku 15 až 30 MPa. Doporučuje se hydrorafinační katalyzátor, který přeměňuje glyceridy mastných kyselin na kapalné nasycené uhlovodíky C₁₄ až C₂₂, přičemž jako vedlejší produkty vznikají voda, oxid uhličitý a propan.

Pro udržení aktivity a stability katalyzátorů se surový olej nákladně rafinuje. Nasycené uhlovodíky jsou převážnou většinou n-alkany, které vřou v rozmezí teploty varu motorové nafty, mají však vysoké teploty tuhnutí a nehodí se do kvalitních zimních paliv. Kromě toho jsou zatím střední destiláty méně ceněny než autobenzínové frakce.

Nyní byl vypracován nový způsob výroby automobilového benzínu, který je předmětem tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby automobilového benzínu podle vynálezu, při němž probíhá přeměna surového rostlinného oleje na směs uhlovodíků vroucích v rozmezí teplot varu benzínu dvoustupňovým postupem hydrogenace rostlinného oleje, zejména oleje z řepky, je charakterizován tím, že rostlinný olej s ropnými frakcemi vroucími v rozmezí teplot varu od 50 do 550 °C v objemovém poměru 1:5 až 1:200 se vede nejprve do první reakční zóny naplněné katalyzátorem obsahujícím 10 až 30 % hmotn. MoS₂ nebo WS₂ a 1 až 5 % hmotn. NiS na nosiči složeném z gama aluminu o teplotě 250 až 435 °C, tlaku 6 až 25 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 2,5 objemů kapalné suroviny na objem katalyzátoru za hodinu a s poměrem vodíku k surovině 250:1 až 1500:1 objemů vodíku na objem suroviny a produkt první reakční zóny se po případné úpravě vede do druhé reakční zóny, v níž je uložen katalyzátor obsahující 10 až 30 % hmotn. MoS₂ nebo WS₂ a 1 až 5 % hmotn. NiS na nosiči složeném z aluminu a krystalických nebo amorfních aluminosilikátů, kde se při teplotě 250 až 380 °C, tlaku 6 až 25 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 4,0 objemů produktu první reakční zóny na objem katalyzátoru za hodinu a s poměrem vodíku k surovině 500:1 až 1500:1 přeměňuje směs plynných a kapalných uhlovodíků vroucích při

teplotě 20 až 550 °C, přičemž benzínových uhlovodíků vroucích při teplotě 20 až 210 °C je 10 až 80 % obj. z nastříkované suroviny.

5 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že rostlinný olej vyrobený z řepkových semen je erukový, obsahující až 50 % obj. kyseliny erukové z přítomných mastných kyselin.

10 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že rostlinný olej vyrobený z řepkových semen je nízkoerukový s max. 2 % obj. kyseliny erukové a tento olej má max. 30 ppm fosforu a jodové číslo 90 až 120.

15 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že ropnou frakci přidávanou do hydrogenace je střední destilát vroucí při teplotě 250 až 360 °C, obsahující do 1,5 % hmotn. síry a do 250 ppm organicky vázaného dusíku, přičemž tento střední destilát pochází z destilace ropy nebo ze sekundárních procesů, např. z hydrokrakování těžších ropných frakcí.

20 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že ropnou frakci přidávanou do hydrogenace je vakuový destilát z ropy vroucí při teplotě 300 až 550 °C, obsahující do 2 % hmotn. síry a do 2000 ppm organicky vázaného dusíku.

Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že teplota v první reakční zóně je v rozmezí 320 až 375 °C.

25 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že produkty první reakční zóny se zchladí a v separátoru se od plynu a vzniklé vody oddělí organická fáze, která se vede do druhé reakční zóny.

30 Způsob výroby automobilového benzínu může být charakterizován tím, že produkt první reakční zóny se vede bez zchlazení do druhé reakční zóny, přičemž poměr objemu katalyzátoru v první reakční zóně k objemu katalyzátoru ve druhé reakční zóně je v rozmezí 4:1 až 1:1.

35 Automobilový benzín charakterizovaný tím, že je tvořen 50 až 98 % obj. uhlovodíků pocházejících z ropy a 2 až 50 % obj. uhlovodíků pocházejících ze surových rostlinných olejů, zejména řepkového oleje, popřípadě za přídavku o sobě známých aditiv.

40 Způsob výroby automobilového benzínu podle vynálezu zavádí řadu úprav, které podstatně zdokonalují dřívější postupy. První je užití surového oleje bez nákladného zpracování a jeho ředění ropnými frakcemi. Druhá je zařazení štěpného stupně, v němž se n-alkany C₁₄ až C₂₂ přeměňují na alkany C₃ až C₁₁ vhodné po úpravách jako autobenzínové složky. Třetí je možnost recirkulace ve druhé zóně k získávání jen benzínů a plynných uhlovodíků s alternativním propojením obou zón do jedné složené ze dvou katalytických stupňů. Poslední alternativu lze použít pro upravené ředění a zvláště pro bezdusíkaté suroviny a nízké koncentrace olejové složky.

45

Příklady provedení vynálezu

50 Surový řepkový olej získaný kombinací lisování s extrakcí lehkými uhlovodíky a promytý vodou měl charakteristiku uvedenou v tabulce 1.

Tabulka 1

Složení kyselin v řepkovém oleji (ve formě glyceridů)

uhlíkové číslo	počet dvojných vazeb	% hmotn.
C ₁₆	0-1	5,5
C ₁₈	0	1,1
C ₁₈	1	56,1
C ₁₈	2	23,1
C ₁₈	3	10,3
C ₂₀₊	0-1	3,3

5

Řepkový olej (ŘO) se podrobil dvoustupňovému hydrogenačnímu procesu za podmínek uvedených v tabulce 2.

10 Tabulka 2

Podmínky dvoustupňové hydrogenace

stupeň reakce	I. hydrorafinace	II. hydrokrakování
teplota °C	350	150
tlak MPa	15	15
LHSV h ⁻¹	1,0	1,0
H ₂ :ŘO obj.	1000	1000
katalyzátor	Mo-Ni-Al ₂ O ₃	Mo-Ni-Y-zeolit

15 kde LHSV (liquid hour stream velocity) je objemová rychlost (objem suroviny na objem katalyzátoru)

Reakční produkt se oddělí od vodíku. Obsahoval nasycené uhlovodíkové plyny C₁ až C₄, CO₂, vodu a kapalný uhlovodíkový produkt. Produkty dvoustupňové hydrogenace jsou uvedeny v tabulce 3.

20

Tabulka 3

25 Produkty dvoustupňové hydrogenace

produkt	(s cirkulací SD)	
	% hmotn.	% hmotn.
propan a butany	8	10
lehký benzín do 90 °C	19	38
těžký benzín 90 až 205 °C	21	42
střední destilát 205 až 360 °C	42	0
voda	8	8
oxid uhličitý, methan	2	2

kde SD je střední destilát

Ze složení produktů je patrné, že proběhly tyto reakce:

- rozštěpení glyceridů mastných kyselin na kyseliny a glycerin
- hydrogenace nenasyčených kyselin na nasycené kyseliny
- 5 - hydrogenace glycerinu na propan a vodu
- odštěpení CO₂ z kyselin a jeho parciální hydrogenace na CO až CH₄
- štěpení vyšších alkanů C₁₄ až C₂₂ na C₃ až C₁₃.

- 10 Získané dvě benzínové frakce jsou podobné ropným frakcím: lehký benzín C₅ až C₆ je isoalkanický a má dobré oktanové číslo; těžký benzín je alkanický a má málo cyklanů. Střední destilát vroucí do 360 °C je dobrá motorová nafta a při cirkulaci zpět do druhého stupně se dá totálně rozštěpit na benzín. Kvality produktů jsou v tabulkách 4 až 6.

15 Tabulka 4

Složení lehkého benzínu do C₇

složka	% hmotn. relativních
C ₃ + C ₄	12,3
iC ₅	19,6
nC ₅	6,4
iC ₆	20,6
nC ₆	5,8
cC ₆	1,9
C ₇ alkany	25,1
c C ₇	2,9
OČVM	70,4
OČMM	69,1

- 20 kde OČVM je oktanové číslo výzkumnou metodou
OČMM je oktanové číslo motorovou metodou

Tabulka 5

25

Složení těžkého benzínu

uhlovodíkové skupiny	% hmotn.
parafíny	92,9
olefiny	0,5
naftény	5,6
aromáty	1,0

Tabulka 6

Složení středního destilátu

	% hmotn.
iC ₈₋₁₄	4,3
nC ₈₋₁₄	1,3
iC ₁₅ -iC ₂₂	8,7
nC ₁₅ -nC ₂₁	85,7
hustota 20 °C, kg/m ³	801
destilační rozmezí °C	214 - 344

5

Další řada pokusů se prováděla v ředění ŘO s ropnými produkty (10-50 %)

- středním destilátem 200 až 350 °C
- vakuovým destilátem 350 až 520 °C

10 při výše uvedených podmínkách. Produkty hydrogenace byly kompatibilní a použitelné jako autobenzíny.

Průmyslová využitelnost

15

Způsob výroby automobilového benzínu podle vynálezu lze užít v rafinérských závodech na zpracování ropy, které jsou běžně vybaveny potřebným zařízením, médii i katalyzátory.

20

Automobilový benzín podle vynálezu je motorovým palivem rovnocenným s benzínem pocházejícím z ropy, který kvalitou převyšuje ostatní automobilové benzíny, jejichž složky pocházejí z obnovitelných zdrojů.

25

P A T E N T O V É N Á R O K Y

30

1. Způsob výroby automobilového benzínu při němž probíhá přeměna surového rostlinného oleje na směs uhlovodíků vroucích v rozmezí teplot varu benzínu dvoustupňovým postupem hydrogenace rostlinného oleje, zejména oleje z řepky, za přítomnosti ropných frakcí, **v y z n a ě n ý t í m**, že rostlinný olej s ropnými frakcemi vroucími v rozmezí teplot varu od 50 do 550 °C v objemovém poměru 1:5 až 1:200 se vede nejprve do první reakční zóny naplněné katalyzátorem obsahujícím 10 až 30 % hmotn. MoS₂ nebo WS₂ a 1 až 5 % hmotn. NiS na nosiči složeném z gama aluminy při teplotě 250 až 435 °C, tlaku 6 až 25 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 2,5 objemů nastříkované kapalné suroviny na objem katalyzátoru za hodinu a s poměrem 250:1 až 1500:1 objemů vodíku na objem nastříkované kapalné suroviny a produkt první reakční zóny se vede do druhé reakční zóny, v níž je uložen katalyzátor obsahující 10 až 30 % hmotn. MoS₂ nebo WS₂ a 1 až 5 % hmotn. NiS na nosiči složeném z aluminy a krystalických nebo amorfních aluminosilikátů, kde se při teplotě 250 až 380 °C, tlaku 6 až 25 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 4,0 objemů produktu první reakční zóny na objem katalyzátoru za hodinu a s poměrem objemu vodíku k nastříkované kapalné surovině 500:1 až 1500:1 přeměňuje na směs plynných a kapalných uhlovodíků vroucích při teplotě 20 až 550 °C, přičemž benzínových uhlovodíků vroucích při teplotě 20 až 210 °C je 10 až 80 % obj. z nastříkované kapalné suroviny.

45

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačený tím**, že rostlinný olej vyrobený z řepkových semen je erukový, obsahující až 50 % obj. kyseliny erukové z přítomných mastných kyselin.
- 5 3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačený tím**, že rostlinný olej vyrobený z řepkových semen je nízkoerukový s max. 2 % obj. kyseliny erukové a tento olej má max. 30 ppm fosforu a jodové číslo 90 až 120.
- 10 4. Způsob výroby podle nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že ropnou frakcí přidávanou do hydrogenace je střední destilát vroucí při teplotě 250 až 360 °C, obsahující do 1,5 % hmotn. síry a do 250 ppm organicky vázaného dusíku, přičemž tento střední destilát pochází z destilace ropy nebo ze sekundárních procesů, např. z hydrokrakování těžších ropných frakcí.
- 15 5. Způsob výroby podle nároků 1 až 3, **vyznačený tím**, že ropnou frakcí přidávanou do hydrogenace je vakuový destilát z ropy vroucí při teplotě 300 až 550 °C, obsahující do 2 % hmotn. síry a do 2000 ppm organicky vázaného dusíku.
- 20 6. Způsob výroby podle nároků 1 až 5, **vyznačený tím**, že teplota v první reakční zóně je v rozmezí 320 až 375 °C.
- 25 7. Způsob výroby podle nároků 1 až 6, **vyznačený tím**, že produkty první reakční zóny se zchladí a v separátoru se od plynu a vzniklé vody oddělí organická fáze, která se vede do druhé reakční zóny.
- 30 8. Způsob výroby podle nároků 1 až 6, **vyznačený tím**, že produkt první reakční zóny se vede bez zchlazení do druhé reakční zóny, přičemž poměr objemu katalyzátoru v první reakční zóně k objemu katalyzátoru ve druhé reakční zóně je v rozmezí 4:1 až 1:1.
- 35 9. Automobilový benzín vyrobený způsobem podle nároků 1 až 8, **vyznačený tím**, že je tvořen 50 až 98 % obj. uhlovodíků pocházejících z ropy a 2 až 50 % obj. uhlovodíků pocházejících ze surových rostlinných olejů, zejména řepkového oleje, popřípadě se přidají o sobě známá aditiva.

Konec dokumentu
