



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 188

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 08 83
(21) PV 6271-83

(51) Int. Cl.³

C 10 G 73/44,
C 10 G 67/06

(40) Zveřejněno 19 11 84
(45) Vydáno 01 10 87

(75)
Autor vynálezu

SUŠKEVIČ BOHDAN dipl.tech., PRAHA,
SUŠKEVIČ MIRON ing.CSc., BRNO,
NOVÁK VÁCLAV ing.CSc., LITVÍNOV,
MICHALOVIČ JOZEF ing., BRATISLAVA,
SUŠKEVIČOVÁ NINA ing., PRAHA

(54)

Způsob výroby hydrogenátů z vakuových
destilátů nebo propanových deasfaltizátů
se současnou rafinací gačů

Vynález se týká způsobu výroby olejových hydrogenátů se současnou rafinací gačů na surovinu pro výrobu jakostních parafinů nebo cerezinů, při němž se směs vakuového destilátu nebo propanového deasfaltizátu s gačem s obsahem parafinu nebo cerezinu uvádí do hydrogenační reakce, kde se na ni působí vodíkem za tlaku 10 až 30 MPa, při teplotě 330 až 430 °C, objemové rychlosti 0,2 až 1,5 h⁻¹ v přítomnosti hydrogenačního nebo hydrokrakovacího katalyzátoru s obsahem kovu VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na nosiči alumině nebo aluminosilikátu při poměru vodíku k surovině 600 až 2000 : 1.

Opravy ve vytištěných popisech vynálezů

Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 237 188
(PV 6271- 83) je chybně jméno čtvrtého autora vynálezu.

Správně MIHALOVIČ JOZEF ing., BRATISLAVA

Tisk

Vynález se týká způsobu hydrogenační rafinace gačů na surovinu pro získání jakostních parafinů a cerezinů za současného zlepšení výroby olejových hydrogenátů z vakuových destilátů nebo propanového deasfaltizátu.

Ropné gače jsou výchozí surovinou pro přípravu tuhých parafinů a cerezinů, které se z nich připravují odolejováním. Samotné gače jsou vedlejším produktem při odparafinování primárních nebo selektivně rafinovaných vakuových destilátů, propanových deasfaltizátů nebo bright-slocků z procesu výroby mazacích olejů.

Gače vznikají též při odparafinování olejových hydrogenátů vyráběných vysokotlakou hydrogenací vakuových destilátů nebo propanového deasfaltizátu za tlaku 10 až 30 MPa a při poměrně ostrých podmínkách, přičemž dochází k hluboké rafinaci sloučenin síry, dusíku, kyslíku a přeměně aromatických a naftenických sloučenin za vzniku oleje s vysokým viskozitním indexem.

Odolejování^m/gačů, obsahujících vedle parafinu či cerezinu okolo 30 až 50 % oleje, se získají parafiny s obsahem 0,5-2,0 % oleje nebo cereziny s obsahem 5-7 % oleje. Takto získané parafiny nebo cereziny z primárních nebo selektivně rafinovaných, případně pouze mírně hydrogenačně rafinovaných vakuových destilátů a propanových deasfaltizátů vyžadují další poměrně náročný rafinační stupeň, aby se dosáhlo bílé nebo světlé barvy, barevné stability, odstranil se zápach a pod. a je tedy nutný

další technologický stupeň. Ze starších způsobů se nejčastěji používá rafinace kyselinou sírovou s následnou dorafinací aktivní hlinkou. Nevýhodou této technologie jsou nižší výtěžky parafinu a cerezinu a vznik kyselinových odpadů, které se obtížně likvidují. Nověji se používá pro rafinaci hydrogenace za tlaku 5 až 10 MPa v přítomnosti vodíku a pevně uloženého hydrogennačního katalyzátoru. Tím se dosáhne odstranění nenasyacených látek, pryskyřic, zlepší se barva, barevná stabilita, zápach parafinu nebo cerezinu. Proces je ale nutno vést za mírných teplotních podmínek (250 až 310°C) aby nedocházelo k zvýšení obsahu oleje a narušení stability parafinu a je proto nutné používat speciální katalyzátor, obvykle s vyšším obsahem aktivních kovů nebo obsahem drahých kovů a současně pracovat s malými objemovými rychlostmi v rozmezí 0,2 až 0,5 h⁻¹. Kromě toho zkušenosti ukazují, že při delším skladování suroviny nebo i produktu dochází vlivem styku se zařízením a se rzí k stárnutí a vznikají potíže s dosažením nebo udržením požadované barvy a barevné stability parafinu nebo cerezinu. Provozní zkušenosti s hydrogennační rafinací parafinu připraveného z gačů z primárních destilátů ukazují, že se obtížně dosahuje bílé barvy a nedosahuje se vyhovující barevné stability. Tyto gače jako potenciální zdroj žádaného parafinu zůstávají pro tyto účely nevyužity a mísí se většinou do topných olejů.

Nevýhody těchto rafinačních postupů a rovněž nutnost použít tuto speciální technologii pro získání parafinů a cerezinů lze vyloučit způsobem podle vynálezu.

Způsob výroby olejových hydrogenátů z vakuových destilátů nebo propanových deasfaltizátů se současnou rafinací gačů na surovinu pro výrobu jakostních parafinů nebo cerezinů hydrogenací nebo /a hydrokrakováním s následným rozdestilováním produktu na frakce a zbytek, z nichž se připraví olej, parafin nebo /a cerezin, postupy odparafinování a odolejování a dorafinací např. aktivní hlinkou spočívá podle vynálezu v tom, že se vakuový destilát nebo propanový deasfaltizát mísí s gačem v libovolném po-

měru, výhodně na obsah gače ve směsi 4 až 30 % a na směs se působí vodíkem za tlaku 10 až 30 MPa, při teplotě 330 až 430°C, objemové rychlosti 0,2 až 1,5 h⁻¹ v přítomnosti hydrogenačního nebo hydrokrakovacího katalyzátoru s obsahem kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na nosiči alumině nebo aluminosilikátu při poměru vodíku k surovině 600:1 až 2000:1. Výhodně se na surovinu působí vodíkem při tlaku 15 až 22 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 1,2 h⁻¹.

Způsob podle vynálezu lze využít výhodně v těch případech, kdy je k dispozici pro výrobu mazacích olejů vedle selekční rafinace i vysokotlaká hydrogenace, při které se vakuové destiláty nebo propanové deasfaltizáty přímo hydrogenují nebo mírně hydrokrakují na surovinu pro přípravu základových mazacích olejů.

Bylo zjištěno, že přidavek gačů příznivě ovlivňuje průběh hydrogenace, zvyšuje výtěžek olejového hydrogenátu, vzniká méně lehčích frakcí a zlepšují se jakostní ukazatele hydrogenovaného oleje.

Příklad 1

Gač s destilačním rozmezím 360 až 460°C a obsahem tuhého parafinu 53,1 % hmot. získaný při rozpustidlovém odparafinování primárního vakuového destilátu byl smísen s lehkým vakuovým destilátem vroucím v rozmezí 350 až 465°C s viskozitou 4,92 mm²/s při 100°C, obsahem 8,5 % hmot. tuhého parafinu v poměru 20:80. Směs se hydrogenovala resp. mírně hydrokrakovala za tlaku 20 MPa, objemové rychlosti nástřiku 0,8 h⁻¹, teplotě 390°C při poměru vodíku k surovině 800:1 l/l na katalyzátoru s obsahem 34,4 % WO₃, 15,6 % NiO na aluminosilikátu s obsahem 13,2 % SiO₂ a obsahem fluorového promotoru. Za stejných podmínek se zpracoval i samotný vakuový destilát. Produkt hydrogenace se destilačně rozdělil na destilát do 370°C a zbytek. Zbytek se podrobil rozpustidlovému odparafinování a odolejování a získal se olej a parafin:

237 188

	I vakuový destilát	II směs vakuového destilátu a gače v poměru 80 : 20
Obsah parafinu %	8,5	18,8
Výtěžek zbytku nad 370 °C po hydrogenaci % hmot	65,3	67,5
Obsah parafinu ve zbytku % hmot	14,2	26,2
n_D^{50}	1,4565	1,4548
Výtěžek oleje při odparafinování % hmot	85,0	73,3
Výtěžek tuhého parafinu % hmot	13,5	25,1
Viskozitní index oleje	102	104
Jodové číslo (Hanuš mod.)	2,2	1,3
Aromaticky vázaný uhlík $C_A\%$	1,5	1,1
Obsah diaromátů % hmot	0,3	0,1
Obsah triaromátů % hmot	0,1	0,05
Barva oleje (ASTM)	pod 0,5	pod 0,5

Přídavek gače se projevil příznivě, zvýšil se výtěžek zbytku, a tím kleslo množství méněžádoucích lehčích frakcí a zlepšila se rafinace oleje.

Příklad 2

237 188

Parafiny gradace 52/52 připravené z produktu hydrogenace z příkladu 1 a dále parafiny stejné gradace připravené odolejováním gače ze selektivního rafinátu a gače z primárního vakuového destilátu byly dorafinovány a podrobeny zkoušce na barevnou stabilitu na rozptýleném světle po dobu 7 dní podle ČSN 65 7101 a dále po dobu 21 dní pro objektivnější posouzení barevných změn. Stabilita barvy se podle ČSN posuzuje vizuálně a označí se jako vyhovující nenastane-li za 7 dní patrná změna barevného odstínu parafinové destičky vystavené rozptýlenému světlu ve srovnání s barvou destičky uschované ve tmě. Stabilita na rozptýleném světle po 21 dnech se posuzovala podle změny barvy (v červených) měřené na přístroji Lovibond v kyvetě o síle 2 palce v kapalném stavu.

	Barevná stabilita podle ČSN 65 7101	Změna barvy Lovibond 2 na rozptýleném světle 21 dní
1. Parafin z pokusu I (příklad 1) dorafinovaný aktivní hlinkou	vyhovuje	0,3 č.
2. Parafin z pokusu II (příklad 1) dorafinovaný aktivní hlinkou	vyhovuje	0,3 č.
3. Parafin z gače ze selekčního rafinátu dorafinovaný kyselinou a aktivní hlinkou	vyhovuje	0,4 č.
4. Parafin z gače ze selekčního rafinátu dorafinovaný hydrogenačně tlak 5 MPa, méně aktivní katalyzátor	nevyhovuje	0,8 č.

237 188

- | | | |
|--|------------|--------|
| 5. Parafin z gače ze selekčního rafinátu dorafinovaný hydro- genačně za tlaku 7 MPa, aktivní katalyzátor | vyhovuje | 0,4 č. |
| 6. Parafin z gače z primárního vakuového destilátu dorafinovaný hydrogenačně | nevyhovuje | 1,2 č. |

Tuhé parafiny připravené podle vynálezu i z méně kvalitních gačů z primárních destilátů jsou bílé a stejně barevně stabilní jako dobré kyselinové nebo středotlacc hydrogenačně rafinované parafiny připravené z gačů ze selektivních rafinátů.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

237 188

1. Způsob výroby olejových hydrogenátů z vakuových destilátů nebo propanových deasfaltizátů se současnou rafinací gačů na surovinu pro výrobu jakostních parafinů nebo cerezinů hydrogenací nebo/a hydrokrakováním s následným rozdestilováním produktu na frakce a zbytek, z nichž se připraví olej, parafin nebo /a cerezin postupy odparafinování a odolejování a derafinací například aktivní hlinkou, vyznačený tím, že se vakuový destilát nebo propanový deasfaltizát mísí s gačem v libovolném poměru, výhodně na obsah gače ve směsi 4 až 30% hmot. a směs se působí vodíkem za tlaku 10 až 30 MPa při teplotě 330 až 430°C, objemové rychlosti 0,2 až 1,5 h⁻¹ v přítomnosti hydrogenačního nebo hydrokrakovacího katalyzátoru s obsahem kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na nosiči alumině nebo aluminosilikátu při poměru vodíku k surovině 600:1 až 2000:1.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že na výchozí směs surovin se působí vodíkem při tlaku 15 až 22 MPa a objemové rychlosti 0,5 až 1,2 h⁻¹.