



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

270 226

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl. 4
C 10 G 9/00

(21) PV 4264-87.L
(22) Přihlášeno 10 06 87
(30) Právo přednosti od 10 06 86 DD
(WP C 10 G/291 132 7)

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 04 03 91

(72) Autor vynálezu

FROHN WERNER dr.,
BOHLMANN DIETER prof. dr.,
FRANKE HERMANN dr.,
ZIMMERMANN WERNER,
LIMMER HEINZ,
HÖPFNER EBERHARD dipl. ing.,
LINDNER HORST dipl. ing.,
MATTHEY REINHARD dipl. ing.,
MÜLLER HENNER,
POPPEN HANS dipl. ing.,
SCHÜTTER Hartmut dipl. ing., SCHWEDT,
DIETRICH DETLEV dipl. ing. VIERRADEN (DD)

(73) Majitel patentu

VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT, SCHWEDT (DD)
TOYO ENGINEERING CORPORATION, TOKIO (JP)
MUTSUI COKE LTD., TOKIO (JP)

(54)

Způsob výroby světlych produktů a běžně použí-
teľných topných olejů ze zbytků po zpracování ropy

(57) Řešení spočívá v tom, že se těžký zby-
tek tepelně štěpí alespoň ve dvou stupních,
přičemž zbytek po oddělení reakčních pro-
duktů z prvního stupně se vede do druhého
krakovacího stupně, přičemž reakce v prvním
krakovacím stupni se uskutečňuje při vyšším
tlaku a teplotě, avšak po kratší dobu než
v druhém krakovacím stupni tak, že v prvním
stupni se užije tlaku 1 MPa a ve druhém
stupni se užije tlaku, blízkého atmosféric-
kému a o 25 °C nižší teploty při trojnásob-
né době pracování, přičemž se v prvním stup-
ni užije teploty 420 až 450 °C a doby zpra-
cování 10 až 20 minut a ve druhém stupni se
postup provádí při 15 %ním obsahu páry, vzta-
ženo na vsázku.

Způsob výroby světlych produktů a běžně použitelných topných olejů ze zbytků po zpracování ropy, bohatý na těžké kovy a na síru představoval vždy podstatné problémy. Vynález se týká způsobu výroby uvedených produktů tepelným zpracováním zbytků ropy.

Způsoby přeměny těžkých zbytků ropy na cenné produkty, například na paliva, použitelná pro Diesellovy motory a další výbušné motory nabývají při stálém poklesu ropy a jejího zpracování stále na významu. Dosud používané katalytické postupy a hydrogenační postupy jsou vhodné pouze v tom případě, že se jako výchozí látka užije čistý destilát. Výchozí látky tohoto typu však v mnoha případech již nejsou v dostatečném množství dostupné. Dlouhá léta praktikovaným způsobem pro přeměnu těžkých uhlovodíků je štěpení teplem. Podle použité teploty se tyto postupy dějí na tzv. koksovací postupy, popsané například v publikaci Hydrocarbon Oricessing, sv. 59, č. 9, září 1980, str. 158, v tomto případě je podstatným produktem koks více méně horší kvality podle použité výchozí látky, při použití mírnější teploty dochází zejména ke snížení viskozity použité výchozí látky (Visbreaking), popsané například v Hydrocarbon Processing, sv. 59, č. 9, září 1980, str. 158. Koks, získaný ze zbytků, bohatých na síru a kovy má horší kvalitu a špatné usazovací vlastnosti. Nová tepelná zpracování byla popsána rovněž v japonských patentových přihláškách č. 56 - 3921, 56 - 93011, 56 - 103210 a 56 - 169427 a v NDR patentových spisech č. 201 804, 202 446, 207 923 a 208 817, tomuto tematu byla věnována také třetí mezinárodní konference pro těžké typy ropy a pro ropné písky, konaná 22. - 31.7.1985 v Long Beach pod názvem "HSC ROSE/DESUS-High Conversion Upgrading of extra heavy oils by a new process combination". Tyto nové postupy se rovněž týkaly ropných zbytků, které není možné zpracovat v běžných spalovacích zařízeních, v mnoha případech však bylo možno dosáhnout pouze mírného štěpení těchto zbytků na topné oleje s nižší viskozitou. Mírou účinnosti postupu je především snížení viskozity výsledného produktu oproti výchozímu produktu a přeměna na lehký podíl v procentech například při zpracování při teplotě nižší než 500 °C.

V případě dosud známých tepelných postupů, při nichž je možno získat jako produkt ještě použitelný topný olej se dosahuje poměrně nízkého stupně přeměny, který se pohybuje podle kvality výchozí látky a postupu v rozmezí 20 - 30 % při 500 °C.

Zvýšení přeměny je možno dosáhnout například zvýšením teploty, což má však za následek vznik dalších problémů při praktickém provozu, zejména sklon k tvorbě koksu, takže vzniklý topný olej je nestálý a jeho použití se stává obtížným.

V poslední době byla vyvinuta řada pokusů vyřešit tyto problémy, různé návrhy na zlepšený způsob byly uveřejněny například v publikaci Gaddy, Oil & Gas Journal, 18. 10. 1982, str. 120 - 122, a Lewis a další, Oil & Gas Journal 8. 4. 1985, str. 73 - 81. Podle první z těchto publikací je nutno pohlížet na výchozí látku pro snížení viskozity jako na koloidní systém. Získané asfalteny jsou vysokomolekulární uhlovodíky s vysokým poměrem C/H. Kromě síry obsahují tyto látky ještě dusík a kyslík. Jádro asfaltenu uprostřed micelly se skládá ze složek s ještě vyšším poměrem C/H, s malthenové fáze. Ve zbytcích se nachází tyto koloidní micely ve fyzikální rovnováze s olejovou fází, což znamená, že asfalteny jsou peptizovány v malthenové fázi. Tento koloidní stav rovnováhy se v průběhu tepelného štěpení rozruší. Kontinuální olejová fáze se rozštěpí na menší molekuly. Vytvoří se nové asfalteny? Změna v malthenové fázi může probíhat až do té doby, než se absorpční síly mezi asfalteny a malthenovými pryskyřicemi poklesnou natolik, že asfalteny mají tendenci k vyvločkování. V tomto okamžiku jsou topné oleje, získané snížením viskozity výchozích zbytků nestálé a vytváří se kal. Praktickým kritériem pro vyhodnocení stálosti takto získaného topného oleje byla navržena podle publikace Lewis a další, Oil & Gas Journal z 8. 4. 1985, str. 73 - 81, zejména metoda pro stanovení tvorby kalu, přičemž se tento kal po určité době stárnutí oddělí filtrací za horka, jejíž provedení je v publikaci rovněž popsáno. Topné oleje se pokládají za stálé v tom případě, že suchý kal tvoří nejvýš 0,15 % hmotnostních a rozdíl mezi čerstvým kalem a množstvím kalu po určité době stárnutí je nejvýš 0,04 % hmotnostních.

Podle Gaddy "Visbreaking as related to the blending technology of its products",

přednáška na 2. Mezinárodní konferenci těžkých ropných olejů a ropných písků 1982, Caracas, kap. 134, str. 1258 - 1261 uvádí, že stálost těchto tepných olejů je možno zlepšit velmi nesnadno, například ke zlepšení nedochází při mísení s jinými produkty nebo frakcemi, dokonce vzniká nebezpečí, že dosud stálé oleje se při smísení s jinými produkty nebo frakcemi stanou nestálými.

Je tedy zřejmé, že při snižování viskozity ropných zbytků je nutno dbát toho, že není možno dosáhnout zvýšení přeměny dosud známým způsobem a udržovat přeměnu tak, aby získané oleje byly ještě stálé. Vzhledem k tomu, že mezi různými postupy jsou značné rozdíly, je možno pouze uvést, že možné zlepšení činí pouze 1 - 2 % přeměny.

Tento výsledek je vzhledem k požadavkům na vyšší využití ropy v rafineriích neuspokojivý a bylo by tedy zapotřebí zlepšit přeměnu při zachování kvality získaných topných olejů.

Vynález si klade za úkol navrhnout způsob výroby světlých produktů a běžně použitelných topných olejů ze zbytků po zpracování ropy s podstatně vyšší hospodárností, zvláště s vyšším výtěžkem výsledných látek při tepelném zpracování zbytků po zpracování ropy s obsahem těžkých kovů a síry.

Tohoto výsledku má být dosaženo hospodárným tepelným zpracováním zbytků, bohatých na těžké kovy a na síru při současném získání ještě použitelného topného oleje novým řešením, které se podstatně liší od dosud známých způsobů.

Způsobem podle vynálezu je tento úkol vyřešen tak, že se těžké zbytky štěpí mírným tepelným zpracováním ve větším počtu stupňů, přičemž zbytek po oddělení reakčních produktů z předchozího krakovacího stupně se vede do dalšího krakovacího stupně, kde probíhá reakce vždy při vyšší teplotě a tlaku, avšak kratší dobu než při následujícím krakovacím stupni. Vyšší účinnost je možno dosáhnout i při použití dvou stupňů, přičemž v prvním stupni se užívá například tlaku 1 MPa a ve druhém stupni téměř atmosférického tlaku a o 25 °C nižší teploty, avšak přibližně trojnásobné doby zpracování než v prvním stupni. Příznivé podmínky jsou například 425 °C a 20 minut v prvním stupni a 400 °C a 60 minut za přítomnosti 15% páry, vztaženo na výchozí materiál, ve druhém stupni.

V případě, že viskozita posledního zbytku je v některých případech ještě příliš vysoká pro použití ve spalovacích zařízeních, je možno ji snížit smísením s olejovým recykátem, který pochází alespoň z části z katalytického štěpení těžkých destilačních frakcí v druhém stupni.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d y

Znáмым způsobem se zpracovává za účelem snížení viskozity zbytek po zpracování ropy s následujícími vlastnostmi:

specifická hmotnost při 15 °C (kg/l)	1,011
teplota tuhnutí (°C)	42
Conradsonův test (hmot.%)	18,3
viskozita při 130 °C (cSt)	182
zbytek nerozpustných hexanů (hmot.%)	8,1
síra (hmot.%)	3,12
dusík (hmot.%)	0,86
nikl (ppm)	74
vanad (ppm)	195

Při provádění postupu byly číněny pokusy dosáhnout maximální přeměny změnami parametrů, při nichž byl postup prováděn. Bylo dosaženo následujících výsledků:

Pokus	1	2	3	4
teplota °C	415	421	430	420
doba v min.	20	20	20	42
tlak v MPa	1	1	1	1
přeměna v hmot. %				
při teplotě 500 °C	18,2	26,3	32,5	32,8
<u>Kvalita produktu</u>				
- suchý kal po filtraci za horka hmot. %	< 0,15	< 0,15	0,45	0,41
- výtěžek destilátu za atm. tlaku v hmot. %	6,7	11,6	16,5	16,9
- doba do úplného zbavení koksu ve dnech	> 350	250	15	15

Výsledky uvedených pokusů ukazují, že při použití uvedené výchozí látky je možno dosáhnout přeměny vyšší než 25 % hmotnostních při teplotě 500 °C. Při přeměně vyšší než 30 % však není výsledek uspokojivý. Výtěžek, získaný destilací je poměrně nízký. Při další vakuové destilaci je možno očekávat zvýšení výtěžku, je to však spojeno s náklady, které v mnoha případech převyšují dosažený výsledek.

V další době pokusů byl tentýž zbytek po zpracování ropy dále zpracováván dvoustupňovým štěpením způsobem podle vynálezu, přičemž mezi oběma stupni byly odděleny produkty přeměny. Bylo dosaženo následujících výsledků:

Pokus	5	6
teplota °C		
1. stupeň	424	425
2. stupeň	400	400
tlak MPa		
1. stupeň	1	1
2. stupeň	0,106	0,106
doba zpracování min.		
1. stupeň	20	20
2. stupeň	60	55
přidání páry ve 2. stupni v hmot. % vsázky	15	15
oddělení produkty přeměny po 1. stupni, hmot %, vztaženo na vsázku	18	25,5
celková přeměna, hmot. % při 500 °C	54,4	58,5
množství suchého kalu v hmot. % v 1. stupni po filtraci za horka	< 0,15	< 0,15

Pokus	5	6
rozdíln množství suchého kalu po stárnutí a po filtraci za horka v hmot. % po 2. stupni	0,04	0,02
obsah síry hmot. %	2,99	3,06
viskozita při 225 °C, cSt	42	45
výtěžek destilace za atm. tlaku v hmot. %, vztaženo na výchozí látku		
C ₅ - 200 °C	6,2	6,0
200 - 360 °C	21,5	20,6
350 - 500 °C	23,8	29,1
celkové množství destilátu	51,5	55,7

Výsledky těchto pokusů, prováděných způsobem podle vynálezu ukazují, že bylo dosaženo podstatného zvýšení výtěžku světlych produktů v kvalitě, ještě dostačující pro použití jako běžného topného oleje. Ze srovnání pokusu 5 a 6 vyplývá, že je výhodné odstranit po 1. stupni co možná veškerý produkt a poměrně mírným zpracováním ve 2. stupni dosáhnout ještě zvýšení celkové přeměny a zvláště posunu struktury produktu ve prospěch frakce 350 - 500 °C, která je velmi výhodná k dosažení vysokých výtěžků při zplynování kombinací tepelného štěpení a katalytického štěpení podle principu FCC včetně předběžného zpracování katalytickou hydrogenací.

V moderních zařízeních pro spalování topných olejů je možné užít oleje s viskozitou i vyšší než 40 - 50 cSt, tak, jak tomu je v případě přehřátí na teplotu 225 °C u produktů z pokusů 5 a 6.

V dalších pokusech bylo prokázáno, že je ještě možné upravit viskozitu tak, aby vyhovovala i starším zařízením, a to smísením s olejovým recyklátem z katalytického štěpení směsí z pokusu 6 nebo vakuovou destilací ropy.

Pokus	7	8
Produkt pokusu 6, hmot. %	88	74
olejový recyklát hmot. %	12	26
<u>Kvalita směsi</u>		
viskozita při 70 °C cSt	4120	356
při 100 °C cSt	1377	144
při 225 °C cSt	15	=
síra % hmot.	2,75	2,45
suchý kal po filtraci za horka, hmot. %	0,15	0,15
rozdíln množství suchého kalu po filtraci za horka a po stárnutí hmot. %	0,01	0,02

Z pokusů 7 a 8 je zřejmé, že mísením s topným olejem s viskozitou pouze 15 cSt je možné splnit i daleko vyšší požadavku na viskozitu bez skladovacích problémů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby světlych produktů a běžně použitelných topných olejů ze zbytků

po zpracování ropy tepelným zpracováním ropných zbytků s vysokým obsahem těžkých kovů a síry, vyznačující se tím, že se těžký zbytek tepelně štěpí alespoň ve dvou stupních, přičemž zbytek po oddělení reakčních produktů z prvního stupně se vede do druhého krakovacího stupně, přičemž reakce v prvním krakovacím stupni se uskutečňuje při vyšším tlaku a teplotě, avšak po kratší dobu než v druhém krakovacím stupni, tak, že v prvním stupni se užije 1 MPa a ve druhém stupni se užije tlaku, blízkého atmosferickému a o 25 °C nižší teploty při trojnásobné době zpracování, přičemž se v prvním stupni užije teploty 420 - 450 °C a doby zpracování 10 až 20 minut a ve druhém stupni se postup provádí při 15% obsahu páry, vztaženo na vsázkou.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se viskozita získaného produktu upravuje mísením s FCC-olejovým recyklátem, který alespoň zčásti pochází z katalytického štěpení předem katalytickou hydrogenací zpracované těžké destilační frakce z dvoustupňového mírného tepelného štěpení.