

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 999

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C10g 27/04

Zgłoszono: 06.04.74 (P. 170 158)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C10G 27/04

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977



Twórcy wynalazku: Czesław Kajdas, Wojciech Czerwec, Tadeusz Chrapek

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego,
Płock (Polska)

Sposób otrzymywania destylatorów próżniowych wysokiej jakości

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania destylatów próżniowych wysokiej jakości, uzyskiwanych w procesie frakcjonowania utlenionej pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, poprzez obniżenie w destylatach zawartości związków metaloorganicznych, związków siarki oraz związków żywiczno-asfaltowych, jak również poprawienie własności pozostałości próżniowej, jako asfaltu podestylacyjnego.

W procesie destylacji ropy naftowej, pozostałość po destylacji atmosferycznej powszechnie jest kierowana poprzez piec do kolumny próżniowej, gdzie zostaje rozfrakcjonowana na destylaty oleju napędowego i olejów smarowych, względnie na destylaty oleju napędowego i destylat stanowiący surowiec dla krakingu katalitycznego, natomiast pozostałość próżniowa stanowi najczęściej surowiec do produkcji asfaltów.

Uzyskane w przedstawionym procesie destylaty zawierają znaczne ilości związków metali i siarki, które w wielu przypadkach eliminują możliwość wykorzystania cięższych destylatów jako surowca dla krakingu katalitycznego, a własności uzyskanej pozostałości próżniowej nie kwalifikują jej do bezpośredniego zastosowania jako asfaltu drogowego, ze względu na zbyt wysoką penetrację. Znane są co prawda sposoby częściowego poprawiania własności pozostałości próżniowej np. na drodze głębszego oddestylowania frakcji olejowych, jednak wpływa to na pogorszenie jakości tych frakcji w stosunku do warunków, jakim musi odpowiadać surowiec dla krakingu katalitycznego.

Stwierdzono, że trudności tych można uniknąć prowadząc proces sposobem według wynalazku, polegającym na zastosowaniu reakcji utleniania, w pierwszej fazie procesu przeróbki pozostałości atmosferycznej.

Według wynalazku pozostałość podestylacyjną z kolumny atmosferycznej poddaje się w dowolnym reaktorze utleniającym najkorzystniej rurowym, utlenianiu powietrzem i/lub innym utleniaczem np. KMnO_4 , przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w granicach do 30 atm, w temperaturze od 150 do 400°C, w czasie od 5 do 600 minut, korzystnie w obecności pary wodnej lub innego gazu obojętnego np. azotu. Następnie utlenioną pozostałość atmosferyczną wprowadza się poprzez piec do kolumny próżniowej, gdzie zostaje rozdestylowana na frakcje boczne i pozostałość.

W prowadzonym według wynalazku procesie utleniania związki żywiczne i policykliczne węglowodory aromatyczne zawierające znaczne ilości metali i siarki, ulegają kondensacji i polimeryzacji do związków o wyż-

szym ciężarze cząsteczkowym lub przekształcają się w asfalteny, natomiast asfalteny również przez kondensację zwiększają swoją masę cząsteczkową. Tym samym wzrasta względna lotność destylatów olejowych w stosunku do pozostałości, przy jednoczesnym obniżeniu się w destylatach zawartości związków metali i siarki, które przechodzą do pozostałości próżniowej. Natomiast otrzymane destylaty ze względu na niską zawartość związków metalowo-organicznych oraz niższą zawartość siarki, stanowią odpowiedni surowiec dla procesu krakowania katalitycznego również z otrzymanych destylatów olejowych uzyskuje się wyższe wydajności olejów smarowych, gdyż nie wymagają one głębokiej rafinacji, a pozostałość próżniowa stanowi gotowy asfalt drogowy.

Przykłady stosowania wynalazku.

Przykład I. Dla porównania sposobu dotychczasowego, 1000 g pozostałości atmosferycznej rozdestylowano w kolbie Claisena pod próżnią, uzyskując następujące frakcje: 14,8 g frakcji wrzącej do 350°C, 113,5 g frakcji 350–425°C, 217,2 g frakcji 425–490°C, 106,3 g frakcji 490–515°C oraz 532,2 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Przykład II. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza w obecności pary wodnej, w czasie 120 minut, w temperaturze 350°C, pod ciśnieniem 1 ata, a następnie rozdestylowano w kolbie Claisena pod próżnią, uzyskując frakcje: 6,3 g frakcji wrzącej do 350°C, 86,6 g frakcji 350–425°C, 265,4 g frakcji 425–490°C, 81,8 g frakcji 490–515°C oraz 558,0 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Przykład III. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza, w obecności pary wodnej, w czasie 600 minut, w temperaturze 180°C pod ciśnieniem 1 ata, a następnie rozdestylowano pod próżnią w kolbie Claisena, uzyskując frakcje: 6,3 g frakcji wrzącej do 350°C, 107,9 g frakcji 350–425°C, 242,8 g frakcji 425–490°C, 94 g frakcji 490–515°C i 522,5 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Przykład IV. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza, w obecności pary wodnej, w czasie 120 minut, w temperaturze 350°C, pod ciśnieniem 10 ata, a następnie rozdestylowano pod próżnią w kolbie Claisena, uzyskując frakcje: 6,4 g frakcji wrzącej do 350°C, 86,9 g frakcji 350–425°C, 265 g frakcji 425–490°C, 81,6 g frakcji 490–515°C i 558,2 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tablicy.

Przykład V. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza, w obecności pary wodnej, w czasie 300 minut, w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem 5 ata, a następnie rozdestylowano pod próżnią w kolbie Claisena, uzyskując frakcje: 8,1 g frakcji wrzącej do 350°C, 106,6 g frakcji 350–425°C, 21,1 g frakcji 425–490°C, 96 g frakcji 490–515°C i 559,4 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Przykład VI. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza, w obecności pary wodnej, w czasie 120 minut, w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem 30 ata, a następnie rozdestylowano pod próżnią w kolbie Claisena, uzyskując frakcje: 6,4 g frakcji wrzącej do 350°C, 86,5 g frakcji 350–425°C, 265 g frakcji 425–490°C, 81 g frakcji 490–515°C i 558,8 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Przykład VII. 1000 g pozostałości atmosferycznej utleniano w reaktorze laboratoryjnym tlenem powietrza, w obecności pary wodnej, w czasie 120 minut, w temperaturze 220°C, pod ciśnieniem 1 ata, a następnie rozdestylowano pod próżnią w kolbie Claisena, uzyskując frakcje: 6 g frakcji wrzącej do 350°C, 86,9 g frakcji 350–425°C, 265,8 g frakcji 425–490°C, 81,4 g frakcji 490–515°C i 558 g pozostałości próżniowej. Własności otrzymanych frakcji podano w tabeli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania destylatów próżniowych wysokiej jakości, uzyskiwanych w procesie frakcjonowania pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, z n a m i e n n y t y m, że pozostałość podestylacyjną z kolumny atmosferycznej poddaje się utlenianiu powietrzem i/lub Innym utleniaczem np. KMnO_4 , pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w granicach do 30 atn, w temperaturze od 150–400°C, w czasie od 5 do 600 minut, w typowym reaktorze najkorzystniej rurowym, korzystnie w obecności pary wodnej lub Innego gazu obojętnego np. azotu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces utleniania prowadzi się przed podawaniem pozostałości atmosferycznej przez piec do kolumny próżniowej.

Tablica

Własności	I	II	III	IV	V	VI	VII
Frakcja do 350°C n_D^{20}	1,4736	1,4728	1,4719	1,4725	1,4723	1,4726	1,4728
Frakcja 350–425°C n_D^{20}	1,4784	1,4782	1,4768	1,4782	1,4770	1,4781	1,4782
wskaznik lepkości	84,7	86,8	91,2	87,0	90,1	87,0	84,8
zaw.wanadu w ppm	0,30	0,25	0,25	0,29	0,27	0,28	0,30
„ niklu „	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
„ miedzi „	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03
„ ołowiu „	0,30	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
„ siarki w % wag.	1,78	1,76	1,69	1,75	1,73	1,77	1,76
Frakcja 425–490°C n_D^{20}	1,4912	1,4902	1,4887	1,4901	1,4889	1,4889	1,4902
wskaznik lepkości	83,4	84,0	91,0	87,0	89,2	86,9	86,1
zaw.wanadu w ppm	0,40	0,35	0,27	0,34	0,30	0,34	0,35
„ niklu „	0,15	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
„ miedzi „	0,025	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
„ ołowiu „	5,50	0,01	0,006	0,01	0,007	0,01	0,01
„ siarki w % wag.	1,86	1,83	1,78	1,83	1,80	1,84	1,84
Frakcja 490–515°C n_D^{20}	1,5019	1,5010	1,5007	1,5009	1,5008	1,5008	1,5010
wskaznik lepkości	60,4	60,8	70,6	62,5	68,2	62,1	60,9
zaw.wanadu w ppm	1,60	1,00	0,38	1,00	0,40	1,00	1,10
„ niklu „	0,08	0,05	<0,01	0,05	<0,01	0,05	0,05
„ miedzi „	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04	0,04
„ ołowiu „	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
„ siarki w % wag.	1,98	1,90	1,76	1,90	1,79	1,90	1,96
Pozostałość próżniowa							
ciągłość (25°C cm	47	>100	51	>100	52	>100	100
temp.miękn.PiK w °C	40	45,5	59,5	47	58	47	43,5
„ łamliwości „	-21	-20	-12	-16	-13	-16	-19
penetracja (25°C)100 g	309	75	31	58	40	60	105