

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

108149

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.02.77 (P. 195944)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1980

Int. Cl.² C10G 11/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Talyat Khosrov-Ogly Melik-Akhnazarov, Vladimir Alexeevich Basov, Vladilen Anatolievich Stankevich, Roza Solomonovna Livshits, Galina Nikolaevna Chernakova, Alexandr Alexandrovich Emelyanov, Jury Semenovich Kogan, Vladimir Konstantinovich Gusev, Vasily Vasilievich Manshilin, Alexandr Vasilievich Agafonov, Irina Alexandrovna Stepanenko, Leonid Efimovich Zlotnikov, Zhora Sergeevich Iskhanov, Firudin Iskander-Ogly Zeinalov, Dmitry Ivanovich Orochko, Mamed Aga-Akhmed-Ogly Mamedov

Uprawniony z patentu: Talyat Khosrov-Ogly Melik-Akhnazarov, Moskwa; Vladimir Alexeevich Basov, Moskwa; Vladilen Anatolievich Stankevich, Moskwa; Roza Solomonovna Livshits, Moskwa; Galina Nikolaevna Chernakova, Moskwa; Alexandr Alexandrovich Emelyanov, Gorky; Jury Semenovich Kogan, Moskwa; Vladimir Konstantinovich Gusev, Moskwa; Vasily Vasilievich Manshilin, Moskwa; Alexandr Vasilievich Agafonov, Moskwa; Irina Alexandrovna Stepanenko, Ljubertsy Moskovskoi oblasti; Leonid Efimovich Zlotnikov, Ljubertsy Moskovskoi oblasti; Zhora Sergeevich Iskhanov, Baku; Firudin Iskander-Ogly Zeinalov, Baku; Anastasia Prokhorovna Zinovieva, Moskwa; Valia Mirzazagitovna Mamedova, Baku; Zagid Mamed Aga-Ogly Mamedov, Baku; Nazim Mamed-Ogly Mamedov, Baku; Chingiz Mamed-Ogly Mamedov, Baku (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób dwustopniowego katalitycznego krakowania surowca węglowodorowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób dwustopniowego katalitycznego krakowania surowca węglowodorowego, stosowanego w przemyśle przeróbki ropy naftowej i przemyśle nafto-chemicznym w celu wytworzenia wysokooktanowej benzyny,

2

skroplonych gazów o dużej zawartości węglowodorów olefinowych i średnich destylatów.

Z patentów Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr. 3 433 733 i 3 448 037 znany jest sposób dwustopniowego katalitycznego krakowania surowca wę-

głowododorowego (oleje napędowe o temperaturze wrzenia 221—566°C) w złożu fluidalnym mikrosferycznego glinokrzemianowego katalizatora w temperaturze 449—593°C. W pierwszym etapie świeży surowiec w reaktorze—podnośniku kontaktuje się we współprądzie z parową zawiesiną drobnopiękistego katalizatora.

Produkty reakcji oddziela się od zużytego katalizatora w strefie separacji i wyprowadza się z reaktora, a po rozdzielaniu w kolumnie rektyfikacyjnej nie przereagowaną część (frakcja o temperaturze wrzenia 221—482°C) kieruje się do drugiego etapu krakowania, który prowadzi się w dwóch stadiach w następnym reaktorze w złożu fluidalnym w temperaturze 449—593°C. Ciśnienie w reaktorze wynosi do 3,0 ata. Produkty reakcji drugiego etapu odprowadza się z aparatu.

Drugi etap realizuje się w dwóch stadiach we współprądzie w złożu fluidalnym całkowicie regenerowanego katalizatora.

Wydatek koksu — 5,3% wag; gazu — (C_2 i lżejszych) — 2,2% wag; całkowity wydatek C_3 — 7,8% obj., całkowity wydatek C_4 — 13,1% obj.

Wadą tego sposobu krakowania jest to, że podstawowy docelowy produkt krakowania — benzyna, zawiera znaczne ilości (do 0,5% wag) siarki i do 70% wag węglowodorów olefinowych, co powoduje tworzenie się smół, korozję silnika i zanieczyszczenie środowiska oraz pogarsza stabilność benzyny.

Benzyna wytwarzana tym sposobem wymaga dodatkowych znacznych nakładów na dalsze oczyszczanie i doprowadzenie jej jakości do zgodności z wymaganiami norm.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej opisanych wad.

Podstawą wynalazku stało się zadanie, aby w sposobie dwustopniowego katalitycznego surowca węglowododorowego, drogą zmian technologicznych zwiększyć wydajność docelowego produktu z dużą liczbą oktanową i mniejszą zawartością związków siarki i węglowodorów olefinowych. Zadanie to zostało zakończone projektem przedstawiającym sposób dwustopniowego katalitycznego krakowania surowca węglowododorowego, obejmujący przeprowadzenie pierwszego etapu we współprądzie z parową zawiesiną drobnopiękistego katalizatora w temperaturze 420—560°C w strefie reakcji, przy ciśnieniu 1,1—3,0 ata, oddzielnie wytworzonych produktów od katalizatora, przeprowadzenie drugiego etapu katalitycznego krakowania wytworzonych produktów w temperaturze 420—560°C przy ciśnieniu 1,1—3,0 ata w obecności regenerowanego katalizatora, rozdzielanie wytworzonych produktów i regenerację katalizatora z pierwszego i drugiego etapu, polegający na tym, że produkty wytworzone w pierwszym etapie — bezpośrednio po oddzieleniu ich od katalizatora, bez frakcjonowania kieruje się do etapu drugiego, który przeprowadza się w przeciwprądzie w podzielonym na sekcje aparacie w złożu fluidalnym regenerowanego katalizatora, który po regeneracji kieruje się do tego drugiego etapu przy pomocy frakcji naftowych z granicą oddestylowania do 350°C i/albo

pary wodnej. Korzystnie katalizator do drugiego etapu kieruje się przy pomocy frakcji naftowej z granicą oddestylowania do temperatury 240°C.

Projekt wynalazczy najwłaściwiej realizuje się według załączonego schematu.

Świeży surowiec, uprzednio ogrzany do temperatury 300—450°C rurociągiem 1 wprowadza się do dolnej części reaktora-podnośnika 2, gdzie następuje zmieszanie surowca z katalizatorem i przebiega pierwszy etap krakowania. We współprądowym reaktorze 2 temperatura wynosi 420—560°C, ciśnienie 1,1—3,0 ata, a prędkość liniowa strumienia gazowego 1—15 m/sek.

Stężenie katalizatora w strumieniu zawiesiny parowo-gazowej zależy od prędkości strumienia gazowego i wagowego stosunku ilości cyrkulującego katalizatora do ilości surowca i utrzymuje się w granicach 10—300 kg/m³. Czas przebywania par surowca w przestrzeni reakcyjnej wynosi nie więcej niż 10 sek. Wagowa prędkość wpływu surowca 10—100 godz.⁻¹. Wagowy stosunek ilości cyrkulującego katalizatora do ilości surowca wynosi 4:15:1.

Po wyjściu z reaktora 2 zawiesina parowo-gazowa przechodzi do strefy odstawiania desorbera 3, gdzie następuje oddzielenie katalizatora od produktów pierwszego etapu krakowania i nie przereagowanego surowca.

Następnie wymienione produkty i nie przekształcony surowiec przechodzą do reaktora 4, składającego się w tym opisywanym przypadku z kilku sekcji złoża fluidalnego.

Ilość sekcji w reaktorze określa się na podstawie wyliczeń kinetyczno-ciepłotnych. Praktycznie ilość sekcji może wynosić do czterech. Kontakt produktów i surowca z regenerowanym katalizatorem w reaktorze 4 w warunkach kaskadowo-przeciwprądowych podzielonego na sekcje złoża fluidalnego zmniejsza wymieszanie nie przereagowanego surowca z produktami reakcji, powiększa średnią aktywność katalizatora w aparacie i szybkość procesu, sprzyja polepszeniu jakości benzyny kosztem zmniejszenia zawartości węglowodorów olefinowych i siarki oraz podwyższeniu liczby oktanowych. Temperatura w reaktorze 420—560°C, a ciśnienie 1,1—3,0 ata. Liniowa prędkość strumienia gazowego 0,3—1,2 m/sek, stężenie katalizatora w złożu 300—700 kg/m³. Wagowa prędkość dopływu surowca 0,6—6,0 godz.⁻¹. Wagowy stosunek wprowadzanego do reaktora świeżo regenerowanego katalizatora do ilości surowca wynosi 1,5—6,0.

Katalizator do górnej sekcji reaktora wprowadza się rurociągiem 5, w którym jest on transportowany frakcją naftową, jej mieszaniną z parą wodną lub samą parą wodną.

Pary produktów z drugiego etapu krakowania oddziela się od uniesionego pyłu w odстойnikowej części reaktora i w separatorze cyklonowym 6, a następnie kieruje się je rurociągiem 7 do frakcjonowania.

Strumienie katalizatora z obu etapów krakowania miesza się w desorberze 3, w którym przy pomocy pary wodnej doprowadzanej rurociągiem

8, w warunkach złoża fluidalnego przeprowadza się odpędzenie węglowodorów z powierzchni katalizatora. Temperatura w desorberze wynosi 450—530°C, korzystnie 500°C. Czas przebywania katalizatora w strefie odpędzania wynosi 1—5 min. Zużycie pary na odpędzanie wynosi 1—5% w stosunku do surowca. Prędkość par w przekroju swobodnym desorbera wynosi 0,1—0,4 m/sek. Stężenie katalizatora w pseudociekłym złożu desorbera wynosi 400—700 kg/m³.

Po odpędzeniu katalizator rurociągiem 9 transportuje się do regeneracji utleniającej w regeneratorze 11 przy pomocy powietrza doprowadzonego rurociągiem 10.

Regenerację przeprowadza się w pseudociekłym złożu. Dymy oczyszcza się od uniesionego pyłu w separatorze cyklonowym 12 i odprowadza się do atmosfery kominem 13. Regenerację prowadzi się w znany sposób. Ciśnienie w strefie odstawiania regeneratora wynosi 1,1—3,0 ata, korzystnie 1,1—1,8 ata. Temperatura w pseudociekłym złożu wynosi 560—800°C, korzystnie 670—760°C. Prędkość strumienia gazowego w regeneratorze wynosi 0,4—0,6 m/sek. Stężenie katalizatora w złożu 60—700 kg/m³.

Do stosowania sposobu według wynalazku nadają się różne rodzaje surowców węglowodorowych, na przykład surowiec naftowy, korzystnie próżniowy olej napędowy o temperaturze wrzenia 250—500°C.

Jako surowiec można stosować frakcje zarówno z dużą jak i małą ilością siarki. Do krakowania można stosować katalizatory różne pod względem rodzaju, składu chemicznego, struktury i składu frakcyjnego, a w tej liczbie katalizatory zawierające zeolity.

Wydatek produktów wytworzonych przy stosowaniu sposobu według wynalazku na katalizatorze, zawierającym zeolit przedstawia tablica I.

Tablica I

Lp.	Produkt krakowania	Surowiec z małą zawartością siarki (0,2% wag)	Surowiec z dużą zawartością siarki (2,27% wag)
1.	Gaz suchy	2,7	3,0
2.	Frakcja C ₃ —C ₄ w tym butyleny	16,5 4,1	18,0 4,3
3.	Benzyna (frakcja C ₅ —195°C) w tym frakcja C ₅	50,6 12,0	46,6 10,7
4.	Olej napędowy	23,9	25,7
5.	Koks	5,3	5,7
6.	Straty	1,0	1,0

Sposób według wynalazku dwustopniowego katalitycznego krakowania zapewnia zwiększenie wydajności benzyny i frakcji C₃—C₄ do 15—20% por.

w stosunku do jednostopniowego krakowania we współprądowym reaktorze-podnośniku. Uzyskuje się produkty końcowe o dużo lepszej jakości w porównaniu ze znanymi sposobami jednostopniowymi i dwustopniowymi krakowania w reaktorach-podnośnikach: o 2,0—2,5 punktu wzrasta liczba oktanowa benzyny, o 20—50% wzgl. zmniejsza się zawartość węglowodorów olefinowych i związków siarki w benzynie.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady wykonania, przeprowadzone na instalacji pilotowej.

Przykład I. Procesowi krakowania poddano surowiec naftowy z małą zawartością siarki, o następującej charakterystyce:

1. Gęstość	0,8863 g/cm ³
2. Skład frakcji	% obj.
250°C	początek wrzenia
321°C	10
373°C	30
402°C	50
453°C	70
479°C	90
500°C (96,5%)	koniec wrzenia)
	% destylatu
3. Zawartość siarki	0,20 % wag
4. Koksowalność	0,054 % wag
5. Grupowy skład chem.	
— węglowodory aromatyczne:	
— lekkie	15,8 % wag
— średnie	7,9 % wag
— ciężkie	5,7 % wag
— węglowodory naftenowe +	
parafinowe	69,0 % wag
smoly	1,6 % wag
6. Wskaźnik charakterystyczny	11,9

Świeży surowiec w ilości 4,1 kg/h wstępnie ogrzewano do temperatury 420°C i podawano do dolnej części reaktora-podnośnika, gdzie następował jego kontakt z katalizatorem, ogrzanie i odparowanie.

Stosowano syntetyczny katalizator zawierający zeolit w ilości 7,5 kg/kg surowca o następującej charakterystyce:

1. Ciężar usypowy z zagęszczeniem	0,838— 0,854 g/cm ³
2. Indeks aktywności (wg standardowej metodyki)	44,5 punktu
3. Średnia równoważnikowa średnica	90,5 μm
4. Charakterystyka fizyczna	
— właściwa objętość porów	0,350 cm ³ /g
— właściwa powierzchnia	170 m ² /g
— średnica porów	82,5 Å
5. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich	2,50 % wag

Temperatura w reaktorze-podnośniku — 500°C. Ciśnienie 1,2 ata. Liniowa prędkość strumienia gazowego 3,0 m/sek. Stężenie katalizatora w strumieniu gazowo-parowej zawiesiny zależy od prędkości strumienia gazowego i stosunku wagowego ilości cyrkulującego katalizatora do ilości surowca i utrzymywano je na poziomie 32,7 kg/m³. Czas

przebywania par surowca w przestrzeni reakcyjnej nie dłuższy niż 3,5 sek. Wagowa prędkość zasilania surowcem 21,6 godz.⁻¹. Wagowy stosunek ilości cyrkulującego katalizatora do ilości surowca 7,5:1,0. Po opuszczeniu reaktora zawieszina gazo-parowa przechodzi do strefy odstawiania desorbera, gdzie zużyty katalizator został oddzielony od produktów pierwszego etapu krakowania i nie przereagowanego surowca.

Następnie produkty te i nie przereagowany surowiec wpływają do reaktora podzielonego na sekcje, gdzie przebiega drugi etap krakowania. Temperatura drugiego etapu wynosi 475°C, ciśnienie w reaktorze 1,2 ata. Stężenie katalizatora w złożu fluidalnym około 600 kg/m³, wagowa prędkość dopływu surowca 0,85 godz.⁻¹, wagowy stosunek doprowadzanego do strefy reakcji świeżo regenerowanego katalizatora do ilości surowca wynosi 3,5:1,0.

Katalizator doprowadza się z regeneratora do reaktora drugiego etapu przy pomocy pary wodnej. Pary produktów drugiego etapu krakowania oddziela się od uniesionego pyłu w cyklonie, a następnie kieruje się do frakcjonowania.

Strumienie katalizatora po pierwszym i drugim etapie krakowania miesza się w desorberze, gdzie przy użyciu pary wodnej, w warunkach złoża fluidalnego, przeprowadza się odpędzanie węglowodorów z powierzchni katalizatora. Temperatura w desorberze — 500°C, czas przebywania katalizatora w strefie 1—5 min., prędkość par w przekroju swobodnym — 0,2 m/sek., stężenie katalizatora w pseudociekłym złożu — 600 kg/m³.

Katalizator po odpędzeniu transportuje się przy użyciu powietrza rurociągiem transportowym do regeneracji utleniającej.

Regenerację przeprowadza się w pseudociekłym złożu. Dymy oddziela się od uniesionego pyłu w cyklonie i odprowadza się do atmosfery.

Bilans materiałowy w % wag w stosunku do surowca:

1. Gaz do C ₄ włącznie	23,0
w tym propylen	4,14
butylen	2,91
2. Benzyna — frakcja z granicą oddestylowania do 195°C	58,9
3. Olej napędowy — frakcja z granicą oddestylowania 195—350°C	10,2
4. Ciężki olej napędowy — frakcja z granicą oddestylowania powyżej 350°C	0,5
5. Koks	6,4
6. Straty	1,0

Jakość uzyskanej benzyny:

1. Gęstość	0,7577 g/cm ³
2. Zawartość siarki	0,03% wag
3. Liczba jodowa	24,6 g J ₂ /100 g
4. Liczba oktanowa w czystej postaci	
— określona met. motorową	82,4
— określona met. badań	92,4
5. Zawartość węglowodorów olefinowych	10,7% wag

Przykład II. Proces realizowano tak jak w przykładzie I z tym, że temperatura w pierwszym etapie wynosiła 450°C a w drugim 500°C.

Bilans materiałowy w % wag w stosunku do surowca:

1. Gaz do C ₄ włącznie	27,5
w tym propylen	5,64
butylen	3,82
2. Benzyna — frakcja z granicą oddestylowania do 195°C	49,5
3. Olej napędowy, frakcja z granicą oddestylowania 195—350°C	16,4
4. Ciężki olej napędowy, frakcja z granicą oddestylowania powyżej 350°C	1,0
5. Koks	4,6
6. Straty	1,0

Uzyskano benzynę o następującej jakości:

1. Gęstość	0,7720 g/cm ³
2. Zawartość siarki	0,04% wag
3. Liczba jodowa	27,7 g J ₂ /100 g
4. Liczba oktanowa w czystej postaci	
— określona met. motorową	82,8
— określona met. badań	93,2
5. Grupowy skład chemiczny:	
— węglowodory olefinowe	12,2% wag
— węglowodory aromat.	50,7% wag
— węglowodory naftenowe i parafinowe	37,1% wag

Przykład III. Proces realizowano tak jak w przykładzie I z tym, że stosowano surowiec z dużą (2,27% wag) zawartością siarki i temperaturę w drugim etapie 425°C.

Charakterystyka surowca wyjściowego:

1. Gęstość	0,9157 g/cm ³
2. Skład frakcyjny	332°C początek wrzenia
	367°C — 10% obj.
	391°C — 30% obj.
	407°C — 50% obj.
	427°C — 70% obj.
	463°C — 90% obj.
	500°C — koniec wrzenia
3. Zawartość siarki	2,27% wag
4. Koksowalność	0,12% wag
5. Temperatura krzepnięcia	+28°C
6. Lepkość kinematyczna γ 50	25,56 cSt
7. Grupowy skład chemiczny:	
— węglowodory aromat.	
	lekkie 16,8% wag
	średnie } 33,3% wag
	ciężkie }
— węglowodory naftenowe i parafinowe	47% wag
8. Wskaźnik charakterystyczny	11,6

Bilans materiałowy w % wag w stosunku do surowca:

1. Gaz do C ₄ włącznie	19,7% wag
w tym propylen	3,83% wag
butylen	3,68% wag
2. Benzyna — frakcja z granicą oddestylowania do 195°C	49,0% wag
3. Olej napędowy — frakcja z granicą oddestylowania 195—350°C	20,2% wag
4. Ciężki olej napędowy z granicą oddestylowania powyżej 350°C	5,0% wag
5. Koks	5,1% wag
6. Straty	1,0% wag

Uzyskano benzynę o następującej jakości:

1. Gęstość	0,7646 g/cm ³
2. Zawartość siarki	0,22% wag
3. Liczba jodowa	39,7 g J ₂ /100 g
4. Liczba oktanowa w czystej postaci	
— określona met. motorową	75,6
— określona met. badań	89,6
5. Grupowy skład chemiczny	
— węglowodory olefinowe	17,2% wag
— węglowodory aromat.	40,4% wag
— węglowodory naftenowe i parafinowe	42,4% wag

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dwustopniowego katalitycznego krakowania surowca węglowodorowego obejmujący prowadzenie pierwszego etapu we współprądzie zawiesiny drobnoziarnistego katalizatora w mieszaninie parowo-gazowej w temperaturze 420—560°C i przy ciśnieniu 1,1—3,0 ata, oddzielenie uzyskanych produktów od katalizatora, przeprowadzenie drugiego etapu katalitycznego krakowania uzyskanych produktów w temperaturze 420—560°C i przy ciśnieniu 1,1—3,0 ata w obecności regenerowanego katalizatora, rozdzielenie uzyskanych produktów i regenerację katalizatora z pierwszego i drugiego etapu, **znamienny tym**, że produkty uzyskane w pierwszym etapie, bezpośrednio po oddzieleniu od katalizatora, bez frakcjonowania kieruje się do drugiego etapu, który prowadzi się w warunkach przeciwprądu w aparacie podzielonym na sekcje
- 20 w złożu fluidalnym regenerowanego katalizatora, który po regeneracji kieruje się do tego drugiego etapu przy pomocy frakcji naftowych z granicą oddestylowania od temperatury 350°C i/lub pary wodnej.
- 25 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator do drugiego etapu kieruje się przy pomocy frakcji naftowej z granicą oddestylowania do temperatury 240°C.

