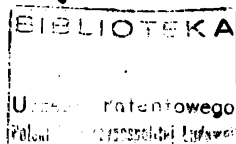


C/10g 38/102.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47528

Kl. 23 b, 1/05

Kl. internat. C 10 g

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób kilkustopniowego hydrokatalitycznego rafinowania mieszanin węglowodorów o zakresie temperatur wrzenia benzyny, zawierających siarkę i związki aromatyczne

Patent trwa od dnia 9 września 1961 r.

Pierwszeństwo: 18 listopada 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wiadomo, że w celu pokrycia wzrastającego zapotrzebowania na aromatyczne węglowodory stosuje się także benzynę z pirolizy, którą otrzymuje się jako frakcję wrzącą do około 200° C np. z oleju kondensacyjnego w urządzeniach do krakowania węglowodorów przy wytwarzaniu olefin. Usunięcie z niej niepożądanych składników jak olefiny, dwuolefiny, jak też substancji zawierających siarkę, azot i tlen, które przeszkadzają przy wyodrębnianiu związków aromatycznych, prowadzi się korzystnie przez obróbkę hydrokatalityczną. Wskutek zawartości w benzynie z pirolizy składników nietrwałych w podwyższonych temperaturach przy ogrzewaniu benzyny do wyższej temperatury tworzą się produkty polimeryzacji i (lub) kondensacji, które w końcu prowadzą

do tworzenia się koksu. Z tego powodu proces ciągły jest możliwy tylko w ograniczonym zakresie.

Jest już znany szereg środków, mających na celu zapobieganie wydzielaniu się koksu z polimerów w układzie ogrzewającym urządzenia rafinacyjnego i na katalizatorze. Najbardziej znany jest sposób, po raz pierwszy zastosowany na dużą skalę w hydorafinacji surowego benzenu, według którego surowy produkt poddaje się najpierw obróbce cieplnej pod ciśnieniem, po czym utworzone z nietrwałych termicznie składników produkty polimeryzacji wydzielają się w podłączonej wyparce ciśnieniowej. Przy tym przedsięwzięto specjalne środki, ażeby nie dopuścić do depolimeryzacji podczas odparowywania. Pomimo

to nie udało się zwłaszcza przy przerobie benzyny z pirolizy, zawierającej większe ilości cyklo — i dwucyklopentadienu oraz styrenu i indenu, uniknąć depolimeryzacji prowadzącej do tworzenia się koksu, podczas dalszego ogrzewania w układzie ogrzewającym i na katalizatorze. Poza tym dochodzi przy przerobie tego rodzaju produktów także do wydzielania się produktów polimeryzacji w reaktorze do obróbki cieplnej pod ciśnieniem i w należącem do niego układzie ogrzewającym.

Wiadomo również, że benzynę z pirolizy w temperaturze co najmniej 100°C i pod ciśnieniem powyżej 10 atm. w ciekłej fazie można poddawać uwodornianiu i po tym oddzielać wysokocząsteczkowe związki w znany sposób w wyparce ciśnieniowej w obecności wodoru od dających się odparować składników. Ponieważ w przypadku produktów wyżej wymienionych poddawanych uwodornieniu w opisanych warunkach polimeryzacja przebiega w znacznym stopniu, katalizator uwodornienia wskutek osadzania się produktów polimeryzacji stosunkowo szybko wyczerpuje się, tak że i za pomocą tych środków nie można przedłużyć okresu jego pracy. Poza tym dochodzi tu często do osadzania się produktów polimeryzacji w znajdującym się przed stopniem uwodorniania w układzie ogrzewającym, znajdującym się przed urządzeniem uwodorniającym.

Znane jest również wstępne uwodornianie produktów, które w wyparce ciśnieniowej przeszły w stan gazowy i które korzystnie uprzednio poddano obróbce cieplnej pod ciśnieniem, przy czym uwodornianie to prowadzi się w znajdującej się wewnątrz wyparki strefie katalizatora.

Proponowano już także, żeby odparowywaną w wyparce ciśnieniowej mieszaninę poddawać poza wyparką wstępnemu traktowaniu uwodorniającemu w temperaturze do 200°C , a żeby podczas odparowywania utworzone przez depolimeryzację monomery, przeprowadzić w trwałe produkty przez ich uwodornienie. Ponieważ benzyny z pirolizy, zawierające większe ilości związków termicznie nietrwałych, w wielu przypadkach już w temperaturze około 100°C skłaniają się do tworzenia nierozpuszczalnych produktów polimeryzacji, dochodzi do wydzielania się osadów już w znajdujących się przed wyparką układzie ogrzewającym. W związku z tym układ zostaje w końcu zablokowany i konieczne staje się wyłącznie urządzenia z ruchu.

Stwierdzono, że przy hydrokatalitycznej rafinacji mieszanin węglowodorów o zakresie temperatur wrzenia benzyny zawierających siarkę i związki termiczne nietrwałe można uniknąć wymienionych trudności przez stosowanie ciśnienia 10—200 atmosfer celowo 20—70 atmosfer i przez poddawanie produktu wyjściowego trójstopniowemu hydrokatalitycznemu traktowaniu w taki sposób, że pierwszy stopień przeprowadza się w fazie ciekłej, przed znanym odparowywaniem pod ciśnieniem a odparowany produkt poddaje dwóm dalszym stopniom katalitycznego uwodorniania. Występujący przed wyparką pierwszy stopień uwodorniania przeprowadza się w temperaturze poniżej 100°C korzystnie $60\text{--}90^{\circ}\text{C}$ w obecności odpowiednich katalizatorów uwodorniania, zwłaszcza takich, które zawierają metaliczny nikiel. Surowy produkt traktuje się na tym stopniu w znany sposób małą częścią wprowadzanej do procesu całej ilości gazu uwodorniającego.

Przez uwodorniające traktowanie surowego produktu w fazie ciekłej w temperaturach poniżej 100°C stabilizuje się nietrwałe składniki tak, że nie dochodzi do osadzania się produktów polimeryzacji.

Produkt opuszczający pierwszy stopień uwodorniania uwalnia się w wyparce ciśnieniowej od związków wysokocząsteczkowych. Odprowadzaną z głowicy wyparki mieszaninę par poddaje się drugiemu stopniowi uwodorniania w temperaturze poniżej 300°C , korzystnie poniżej 250°C , przy czym następuje dalsza stabilizacja produktu, a następnie w trzecim stopniu prowadzi się rafinację znanym sposobem.

Mieszaninę gazu i pary, opuszczającą wyparkę w drugim stopniu uwodornienia przepuszcza się przez katalizator, np. siarczek wolframu, albo nikiel na nośniku, w kierunku od góry do dołu.

Jako katalizator dla trzeciego stopnia uwodorniania okazał się najodpowiedniejszym molibdenian kobaltu.

Rysunek przedstawia przykładowo i schematycznie przeprowadzenie sposobu według wynalazku.

Surowiec zasysa się przewodem 1 za pomocą pompy 2 i doprowadza do ciśnienia produkcyjnego np. 50 atm. Przewodem 3 doprowadza się do surowego produktu zimny świeży gaz w takiej ilości, jaka jest potrzebna w pierwszym stopniu uwodorniania do utrzymywania ciekłej fazy. Mieszanina surowego produktu i gazu uwodorniającego przechodzi przez wymiennik ciepła 4, a następnie wpro-

wadza się ją od góry do reaktora 5, w którym zachodzi pierwszy stopień uwodorniania. Tu, w zakresie temperatur według wynalazku produkt zostaje najpierw uwolniony od najmniej trwałych składników. Wychodzącą mieszaninę doprowadza się w wymienniku ciepła 6 do temperatury około 200° C i doprowadza do wyparki ciśnieniowej 7. W obecności podgrzanych w wstępnym ogrzewaczu 8 połączonych gazów obiegowych produkt uwalnia się przez odparowanie od związków wysokocząsteczkowych, które odciąga się przewodem 9. Pary odprowadzone z góry wyparki podgrzewa się dalej w wymienniku ciepła 10 i w reaktorze 11, przez który również przepływając z góry na dół, poddawane są one drugiemu traktowaniu uwodorniającemu. Mieszaninę wychodzącą z reaktora dołem, po dalszym ogrzaniu w wymienniku ciepła 12 i ewentualnie po przejściu przez wstępny ogrzewacz 8, doprowadza się do reaktora 13, w którym następuje w temperaturze 300—400° C końcowa rafinacja. Produkt opuszczający ten reaktor przechodzi kolejno przez wymienniki ciepła 12, 10, 6 i 4. Po oziębieniu produktu w chłodnicy 14 do temperatury pokojowej, doprowadza się go do rozdzielacza 15, w którym oddziela się produkt rafinowania od gazu obiegowego. Produkt rafinowania odciąga się przewodem 16 i ewentualnie po przemyciu ługiem i wodą, prowadzi do dalszej obróbki. Gaz obiegowy doprowadza się za pomocą pompy 17 do ciśnienia produkcyjnego i ewentualnie po przemyciu, w przewidzianym do tego celu urządzeniu 18, przewodem 19 doprowadza do wstępnego ogrzewacza 8. Część gazu obiegowego można rozprężyć w przewodzie 20.

Przykład. 2,3 kg benzyny zawierającej siarkę, związki aromatyczne oraz duże ilości termiczne nietrwałych składników, jak dwuolefiny, styren itd. ogrzewa się z 280 litrami gazu zawierającego wodór, pod ciśnieniem 50 atm. do temperatury 75° C i przeprowadza nad 0,7 litrami katalizatora, zawierającego 50% niklu osadzonego na tlenku glinowym jako nośniku. Przy tym liczba bromowa wynosząca 68,5 g Br/100 g w surowym produkcie zostaje zmniejszona do 43 g Br/100 g. Zawartość styrenu spada z 4,4% do 1,7%, a z 2,7% cyklopentadienu i dwucyklopentadienu można stwierdzić tylko jeszcze 0,2%. Produkt jest w takim stopniu ustabilizowany, że bez trudności można go ogrzewać do temperatury 200° C i odparowywać w wyparce ciśnieniowej w tej temperaturze z 2,5 N m³ wstępnie ogrzanego gazu uwodorniającego, w przeciwnym kierunku. Około 5% surowca zbiera się w sposób ciągły na dnie wyparki w postaci błota. Odparowujące w tych warunkach związki przeprowadza się razem z gazem zawierającym wodór, w temperaturze 235° C w kierunku od góry do dołu nad 0,7 litrami katalizatora, zawierającego 100% niklu na tlenku glinowym jako nośniku. Liczba bromowa produktu wynosi jeszcze 30 g Br/100 g a styren i cyklopentadien znajdują się tylko w ilościach śladowych. Stabilizowaną mieszaninę gazu i pary ogrzewa się do temperatury 360° C i przepuszcza przez 0,9 litra katalizatora z tlenku kobaltu, tlenku molibdenu i tlenku glinu w ten sposób uwalnia się ją ostatecznie od jeszcze znajdujących się zanieczyszczeń olefinami, związkami siarki, azotu i tlenu.

Dane	Surowiec	Produkt rafinowania	Błoto z wyparki
Gęstość /20° C	0.811	0.793	0.974
Początek wrzenia	50° C	47° C	170° C
5% obj.	60° C	62° C	185° C
35% „	87° C	83° C	202° C
50% „	103° C	101° C	210° C
65% „	118° C	115° C	218° C
95% „	168° C	168° C	235° C
koniec wrzenia	208° C	199° C	298° C
% związków aromatycznych od C ₆ —C ₈			
—	55.3	59	—
liczba bromowa g/100 g	68.5	poniżej 0.5	85
% wagowe siarki	0.028	0.005	0.072

Próba z H_2SO_4	—	poniżej 1	—
Pozostałość po odpa- rowaniu mg/100 ml	41 ze stabilizatorem III. — butylopirokatechina	poniżej 10 (bez stabilizatora)	—
Temperatura krzep- nięcia	—	—	— 2° C
Lepkość E/20° C	—	—	1,26

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kilkustopniowego hydrokatalitycznego rafinowania mieszanin węglowodorów o zakresie temperatur wrzenia benzyny zawierających siarkę i związki aromatyczne, przy ciśnieniu 10—200 atmosfer, korzystnie 20—70 atmosfer, znamieny tym, że surowiec poddaje się trzystopniowemu traktowaniu hydrokatalitycznemu, w taki sposób, że pierwszy stopień przeprowadza się w fazie ciekłej przed znanym odparowywaniem pod ciśnieniem, w temperaturach poniżej 100° C korzystnie 60—90° C, stosując do uwodorniania tylko małą część wprowadzanej do procesu całej ilości gazu uwodorniającego, po czym tak potraktowany produkt wprowadza się do wyparki ciśnieniowej, a mieszaninę gazu zawierającą wodór i par opuszczających wyparkę poddaje drugiemu stopniowi uwodorniania w temperaturach poniżej 300° C, korzystnie poniżej 250° C, po czym trzeci stopień uwodorniania prowadzi się w temperaturach 300—400° C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pierwszy stopień uwodorniania prowadzi się w obecności katalizatorów uwodorniania, zawierających metaliczny nikiel.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że opuszczając wyparkę mieszaninę gazu i par w drugim stopniu uwodorniania przeprowadza się przez katalizator w kierunku od góry do dołu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że w trzecim stopniu uwodorniania stosuje się jako katalizator molibdenian kobaltu.

VEB — Leuna Werke
„Walter Ulbricht”
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

