



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.10.77 (P. 201752)

Pierwszeństwo: 30.11.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1982

Int. Cl.² C10G 1/08
B01J 29/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: John Angelo Paraskos, Herman Taylor Jr.

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób upłynniania węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób upłynniania węgla zawierającego popiół i przekształcanie go w węglowe płynne produkty pozbawione popiołu.

Sposób według wynalazku ma zastosowanie w procesie upłynniania węgla przebiegającego kolejno w strefie podgrzewania, ewentualnie w strefie rozpuszczania i w strefie katalitycznego uwodorniania. Podgrzewacz stanowi reaktor rurowy, w zasadzie bez wtórnego mieszania, do którego dostarcza się zawieszinę sproszkowanego surowca węglowego i rozpuszczalnika, gdzie temperatura każdego rozrzedzenia lub zagęszczenia zawiesziny wzrasta podczas przepływu przez podgrzewacz do maksymalnej w ujściu podgrzewacza. Strumień wypływający z podgrzewacza można kierować wprost do strefy uwodornienia katalitycznego, jednak korzystne jest żeby najpierw uległ on przemianom w strefie rozpuszczania. Dlatego opis sposobu będzie uwzględniał strefę rozpuszczania.

Przy stosowaniu reaktora do rozpuszczania, strumień wypływający z podgrzewacza przechodzi do strefy rozpuszczania, pracującej w warunkach pozwalających na uzyskanie wtórnego mieszania, w celu uzyskania jak to jest tylko możliwe jednolitej temperatury, która jest wyższa od maksymalnej temperatury w strefie podgrzewania. Za reaktorem do rozpuszczania znajduje się strefa uwodornienia katalitycznego. Strefa uwodornienia katalitycznego pracuje w mniej ostrych warunkach w porównaniu ze strefą rozpuszczania, przy czym temperatura

2

jest niższa od temperatury w strefie rozpuszczania i/lub czas przebywania jest krótszy od czasu przebywania cieczy w strefie rozpuszczania. W strefie katalitycznej stosuje się jednorodny katalizator uwodornienia, zawierający metale grupy VI i grupy VIII na podłożu nie podlegającym krakingowi. Odpowiednimi katalizatorami są kobalt-molibden i nikiel-kobalt-molibden na tlenku glinu. Temperatura w strefie rozpuszczania jest przynajmniej około 5,5°C, korzystnie co najmniej około 27,8—55,5°C, wyższa od temperatury maksymalnej w podgrzewaczu. Temperatura w strefie katalitycznego uwodornienia może być niższa od temperatury w strefie rozpuszczania, na przykład może być około 13,6°C, korzystnie 27,8—83,3°C, niższa od temperatury w reaktorze do rozpuszczania.

Temperatura przy wyjściu z podgrzewacza jest utrzymywana w zakresie 377 do poniżej 427°C ogólnie, a korzystnie 399 do 421°C. Podczas etapu podgrzewania, lepkość każdego przyrostu masy zasilającej początkowo rośnie, następnie maleje i przy końcu wykazuje tendencję do ponownego wzrostu. Jednakże, ażeby uniknąć znacznego końcowego wzrostu lepkości ogranicza się temperaturę w czasie etapu podgrzewania do zakresu 377 do poniżej 427°C. Jeżeli temperatura w podgrzewaczu przekroczy ten zakres temperatur, może mieć miejsce znaczny wzrost lepkości, spowodowany przez polimeryzację rozpuszczonego węgla. Powinno się unikać takiej polimeryzacji ponieważ jej

rezultatem jest tworzenie się produktu zawierającego stosunkowo dużą ilość stałego niskowartościowego węgla pozbawionego popiołu kosztem bardziej wartościowego upłynnionego węgla. Te efekty wywołane przez wzrost lepkości są przedstawione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3 341 447.

Przed końcowym wzrostem lepkości w podgrzewaczu zabezpiecza zasadniczo przepuszczenie wycieku z podgrzewacza w temperaturze od około 377 do poniżej 427°C do strefy rozpuszczania, koniecznie wtórnie mieszanej utrzymanej w jednolitej temperaturze, która jest wyższa od maksymalnej temperatury podgrzewacza. Temperatura rozpuszczania waha się w granicach 399—482°C ogólnie, a korzystnie 427—482°C. Różnica temperatur pomiędzy etapami podgrzewania i rozpuszczania stanowi zakres, w którym może wystąpić niepożądana polimeryzacja węgla. W podwyższonej temperaturze rozpuszczania według wynalazku, zamiast wspomnianej uprzednio polimeryzacji węgla i wzrostu lepkości, występuje obniżenie lepkości spowodowane redukcją ciężaru cząsteczkowego poprzez reakcje hydrokrakingu. Stwierdzono, że w celu wydajnego przeprowadzenia reakcji hydrokrakingu w strefie rozpuszczania, pożądaną jest ciśnienie robocze wodoru co najmniej 217, korzystnie 245 kg/cm². Stwierdzono, że niższe ciśnienie robocze wodoru i podwyższona temperatura w strefie rozpuszczania według niniejszego wynalazku w połączeniu z wydłużonym czasem przebywania wykazany poniżej powoduje nadmierne koksovanie i tym samym sprzyja wytwarzaniu węglistych nierozpuszczalnych związków kosztem produktów upłynniania węgla. Dlatego w strefie rozpuszczania według niniejszego wynalazku przy zastosowaniu podwyższonej temperatury w zakresie 399—482°C utrzymuje się ciśnienie wodoru powyżej 217 ogólnie, a korzystnie co najmniej powyżej 245 kg/cm². Stosowanie ciśnienia wodoru ponad 350 kg/cm² daje ogólnie niewielki zysk. Jeżeli stosuje się tlenek węgla wraz z wodorem, to ciśnienie stanowi połączone ciśnienie tlenu węgla i wodoru.

Czas przebywania w strefie podgrzewania waha się w granicach 2—20 minut ogólnie, a korzystnie 3—10 minut. Czas przebywania w strefie rozpuszczania jest dłuższy niż w strefie podgrzewania w celu zapewnienia przebiegu reakcji termicznego hydrokrakingu i waha się w granicach 5—60 minut ogólnie, a korzystnie 10—45 minut. Stosowanie zewnętrznego podgrzewania zapobiega podgrzewaniu w strefie rozpuszczania i przez to prowadzi do zmniejszenia czasu przebywania w tej strefie zmniejszając zachodzące koksovanie. Hydrokraking i koksovanie są konkurencyjnymi reakcjami w strefie rozpuszczania. Hydrokraking jest z tych dwóch reakcji bardziej szybki i każde niepotrzebne wydłużenie przebywania w reaktorze do rozpuszczania będzie odpowiednio faworyzowało wolniejsze reakcje koksovania nad bardziej szybkimi reakcjami hydrokrakingu.

Pierwsze reakcje solwatacji w strefie podgrzewania zachodzą pomiędzy rozpuszczalnikiem i węglem zasilającym i należy uważać je za endoter-

miczne. Przeciwnie, reakcje hydrokrakingu zachodzące w strefie rozpuszczania są uważane za egzotermiczne. Dlatego podgrzewacz potrzebuje wkładu ciepła dla reakcji solwatacji i dla ogrzania masy materiału zasilającego w podgrzewaczu, podczas gdy strefa rozpuszczania nie tylko pokrywa swoje zapotrzebowanie własnym ciepłem ale również wytwarza nadmiar ciepła, które może być wykorzystane i przeniesione do podgrzewacza. Jeżeli zachodzi potrzeba, temperatura w strefie rozpuszczania może być regulowana za pomocą iniekcji gorącego lub zimnego wodoru, lub przez zastosowanie ogrzewczej lub chłodzącej węzownicy. Przez utrzymanie podanej różnicy temperatur pomiędzy strefami podgrzewania i rozpuszczania nadmiar ciepła w strefie rozpuszczania posiada wystarczająco wysoki poziom temperatury tak, że może pokryć co najmniej część zapotrzebowania podgrzewacza na ciepło, zapewniając zachowanie równowagi cieplnej.

W przypadku nie stosowania późniejszego etapu katalitycznego, strumień wypływający ze strefy rozpuszczania rozpręża się i kieruje się do destylacji, korzystnie do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia poszczególnych frakcji destylatu, zawierających wytworzone produkty upłynniania węgla, wytworzony stały węgiel, po zbawiony popiołu, obiegowy rozpuszczalnik i dolne frakcje pozostałości węglowodorowej, zawierające popiół i nie poddające się destylacji. Jednakże wynikiem takiego etapu destylacji jest znaczna strata materiału węglowego z całościowych frakcji produktu w postaci stałych osadów wewnątrz kolumny destylacyjnej. Przyczyną tej straty jest to, że strumień wypływający z dna reaktora do rozpuszczania składa się głównie z rozpuszczonych asfaltenów. Asfalteny nie są stabilne gdy opuszczają reaktor do rozpuszczania i podczas destylacji niektóre z nich mogą przemienić się w nierozpuszczalny, nie poddający się destylacji materiał. Takiej właśnie przemianie zapobiega zgodnie z wynalazkiem skierowanie strumienia wypływającego pod roboczym ciśnieniem wodoru do etapu katalitycznego uwodornienia.

Chociaż etap katalityczny nie spełnia funkcji solwolizy węgla, to powoduje wzrost wydajności produktu dzięki stabilizacji asfaltenów jako płynów, które w przeciwnym wypadku oddzielałyby się jako nierozpuszczalne ciała stałe takie jak koks i przez częściowe nasycenie aromatów w zakresie wrzenia rozpuszczalnika w celu przeprowadzenia ich w materiały będące donorem wodoru dla stosowania w roli rozpuszczalnika obiegowego. Strefa rozpuszczania polepsza działanie strefy katalitycznej przez poddanie strumienia zasilającego działaniu co najmniej jednego czynnika bardziej ostrego niż ten, który przeważa w strefie katalitycznej i który powoduje reakcję hydrokrakingu przez co zmierza do zmniejszenia lepkości strumienia tak, że w strefie katalitycznej ulega poprawie szybkość przenoszenia mas wodoru do katalizatora w celu zmniejszenia procesu koksovania na katalizatorze. Bardziej surowe warunki krakingu w strefie rozpuszczania mogą obejmować zarówno dłuższy czas przebywania i wyższą temperaturę niż ta, która występuje w strefie katalitycznej. Jeżeli zachodzi

potrzeba, temperatura strumienia wpływającego ze strefy rozpuszczania może być redukowana przed wprowadzeniem do strefy katalitycznej, tak że w strefie katalitycznej jest utrzymywana temperatura w zakresie 371–441°C, korzystnie w zakresie 385 do 427°C w której nie zachodzi proces koksovania w celu ochrony katalizatora przed zakoksovaniem i przedłużenia jego czasu pracy. Jeżeli strefa katalityczna pracowałaby w bardziej ostrych warunkach od niekatalitycznej strefy rozpuszczania, szybkość przemieszczania mas wodoru byłaby nieodpowiednia, aby zapobiegać tworzeniu się koksu z powodu dużych szybkości reakcji uwodorniania-odwodorniania w obecności katalizatorów opartych na metalach z grupy VI i grupy VIII w temperaturach powyżej 371°C. Z drugiej strony, temperatury w zakresie hydrokrakingu w strefie rozpuszczania wywołują o wiele słabszy proces koksovania, ponieważ przy braku katalizatora szybkości reakcji są wystarczająco niskie tak, że szybkość przepływu mas wodoru jest zwykle odpowiednia do umiarkowanego zahamowania procesu koksovania przy średnich czasach przebywania. Stwierdzono, że koksovanie można opanować w niekatalitycznej strefie rozpuszczania w zakresie temperatur 399 do 482°C, pod warunkiem, że ciśnienie wodoru wynosi przynajmniej 217 kg/cm², jak również że proces koksovania jest zbyt nadmierny w strefie katalitycznej w tych samych temperaturach i pod tym samym ciśnieniem wodoru dla osiągnięcia odpowiednich charakterystyk starzenia się katalizatora.

Ciśnienie wodoru 217 kg/cm² według wynalazku jest krytyczna w strefie katalitycznej, jak również w strefie rozpuszczania. Warunek ten wpływa stąd, że jak podano wyżej, katalizatory oparte na metalach grupy VI i grupy VIII powoduje wysokie szybkości reakcji uwodorniania i odwodorniania. Przy podwyższonych temperaturach i pod ciśnieniem wodoru poniżej 217 kg/cm² reakcje odwodorniania (koksovania) stają się nadmierne. Natomiast pod ciśnieniami 217 kg/cm² lub większymi wystarczająca ilość wodoru jest rozpuszczona w produktach upłynniania węgla w sąsiedztwie aktywnych miejsc katalizatora, powodując przebieg reakcji uwodorniania kosztem reakcji odwodorniania. Stwierdzono, że ciśnienie wodoru 217 kg/cm² jest progowym poziomem ciśnienia dla zahamowania nadmiernych reakcji odwodorniania. Na przykład pod ciśnieniem wodoru 210 kg/cm² w strefie katalitycznej stwierdzono na tyle silne koksovanie, że ogranicza cykl pracy katalizatora tylko do około 7–10 dni. W przeciwieństwie do tego podwyższając ciśnienie wodoru do 280 kg/cm² cykl pracy katalizatora przedłużono do kilku miesięcy. To ciśnienie wodoru w strefie katalitycznej połączone jest z szybkością cyrkulacji wodoru 18 do 180 m³/100 l ogólnie, a korzystnie 36–144 m³/100 l. Prędkość przestrzenna cieczy w strefie katalitycznej może wynosić 0,5 do 10 ogólnie, a korzystnie 2 do 6 jednostek wagowych oleju na godzinę na jednostkę wagową katalizatora.

Nasilenie reakcji uwodornienia w strefie katalitycznej kosztem reakcji odwodornienia przyczynia się do wzrostu wydajności płynnego produktu pod

warunkiem wysokiej wydajności w obiegu materiału będącego donorem wodoru w zakresie wrzenia rozpuszczalnika. Ponieważ jest to aromatyczny donor wodoru, który sprzyja solwatacji zasilającego węgla, obfity dodatek takiego materiału do obiegu nasila reakcje roztrawiania węgla w podgrzewaczu i reaktorze do rozpuszczania dzięki temu zmniejszając ilość węglowych ciał nierozpuszczalnych.

Ponieważ katalityczne wytwarzanie z wysoką wydajnością częściowo nasyconych związków aromatycznych jest ważne, miarą efektywności strefy katalitycznej jest ilość wodoru pochłoniętego w tej strefie. W celu przeprowadzenia wystarczającego uwodornienia w strefie katalitycznej, aktywność katalizatora powinna być taka, aby co najmniej około 112 metrów sześciennych wodoru na 1016 kg surowego zasilającego węgla było pochłaniane chemicznie, a korzystnie 280 metrów sześciennych wodoru na 1016 kg surowego zasilającego węgla. Przy takich poziomach pochłaniania wodoru wytwarza się poważna ilość wysokogatunkowego rozpuszczalnika, będącego donorem wodoru dla obiegu, wywołując wysoką wydajność ciekłego produktu w procesie. Tak wysoki poziom pochłaniania wodoru w strefie katalitycznej ilustruje ograniczoną zdolność do reakcji uwodornienia niekatalitycznego etapu rozpuszczania. Ponadto tak wysoki poziom pochłaniania wodoru w strefie katalitycznej oznacza, że deaktywacja katalizatora spowodowana koksovaniem jest minimalna, i że etap katalityczny nie jest ograniczony przenoszeniem masy wodoru. Jeżeli system byłby ograniczony przenoszeniem masy wodoru, co mogłoby wystąpić w przypadku zbyt wysokiej lepkości cieczy lub zbyt niskiego ciśnienia wodoru, to wódór mógłby nie dotrzeć do powierzchni katalizatora z wystarczającą szybkością aby zapobiec reakcjom odwodornienia, przez co mogłoby nastąpić dodatkowe koksovanie na osadkach katalitycznych i pochłanianie wodoru byłoby niskie.

Tablica I przedstawia wyniki testów przeprowadzonych w celu ukazania dogodnego efektu podniesienia temperatury w strefie rozpuszczania nawet bez następującej po nim strefy katalitycznej. W testach tych zawieszono sproszkowanego węgla Big Horn w oleju antracenowym przeprowadzono kolejno przez strefę podgrzewania i strefę rozpuszczania. Niektóre pionowe odcinki reaktora strefy rozpuszczania załadowano obojętnymi ciałami stałymi osłoniętymi porowatymi przegrodami jak to przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Am. Półn. Nr 3 957 619. Do strefy rozpuszczania nie wprowadzono katalizatora. Ciepło doprowadzono do strefy podgrzewania, ale strefa rozpuszczania pracowała adiabatycznie. Nie doprowadzano ciepła pomiędzy strefami podgrzewania i rozpuszczania. Podwyższenie temperatur w reaktorze, w którym następowało rozpuszczanie osiągnięto dzięki egzotermicznym reakcjom hydrokrakingu.

Węgiel Big Horn miał następujący skład.

Węgiel zasilający (Pozbawiony wilgoci)

Węgiel	70,86% wagowych
Wódór	5,26% wagowych

Azot	1,26% wagowych	a w tym Siarka	0,32% wagowych
Tlen	19,00% wagowych	Tlen	3,13% wagowych
Siarka	0,56% wagowych	Metale	3,06% wagowych
Metale	3,06% wagowych	Wilgoć	21,00% wagowych
Popiół	6,51% wagowych		

Poniżej podano wyniki uzyskane w testach:

Tablica I

Czas przebiegu (dni)	3,88	5,00	11,38
Węgiel MAF* w zawiesinie % wagowy	29,53	29,53	29,53
Szybkość węgla MAF* g/godz.	1225,71	1101,42	1035,20
Temperatura na wyjściu ogrzewacza (°C)	378	379	387
Temperatura w reaktorze do rozpuszczania (°C)	399	413	427
Ciśnienie całkowite KG/cm ²	287	287	287
H ₂ pp KG/cm ²	265	269	268
Węgiel nieprzereagowany % wagi węgla MAF*	32,48	24,67	12,20
Chemiczne pochłanianie wodoru (dcm ³) kg węgla MAF*	341,96	468,42	749,10
Konwersja % wagowy węgla MAF*			
Solwatacja	67,52	75,36	87,80
Hydrokraking (fracja węgla MAF* przetworzona w produkt wrzący poniżej 415°C)	17,31	31,65	54,33
Odazotowanie % wagowy	4,78	6,31	21,32
Usunięcie tlenu % wagowy	42,98	47,89	51,53

MAF* oznacza wolny od wilgoci i popiołu.

Dane z tablicy I pokazują, że gdy temperatura w strefie rozpuszczania wzrosła etapami od 399 do 413 i 427°C, tak, że różnica temperatur pomiędzy podgrzewaczem i strefą rozpuszczania wzrosła z 20 do 33 i 39°C, odpowiednio, ilość węgla rozpuszczonego wzrosła z 67,52 do 75,36 i 87,80 procent wagowych węgla MAF, odpowiednio, podczas gdy frakcja węgla MAF przekształconego w produkt wrzący poniżej 415°C wzrosła odpowiednio z 17,31 do 31,65 i 54,33 procent wagowych węgla MAF. Te rezultaty ilustrują znaczną przewagę zarówno co do ilości jak i co do jakości produktu uzyskanego przez autogeniczne podwyższenie różnicy temperatur pomiędzy podgrzewaczem i strefą rozpuszczania dzięki reakcji egzotermicznego hydrokrakingu w strefie rozpuszczania. Nie tylko wzrosła korzystnie ilość i jakość produktu gdy wzrosła temperatura w strefie rozpuszczania i różnica temperatur pomiędzy strefami, ale również proces stał się dogodnie samowystarczalny pod względem ciepła, dzięki przenoszeniu do podgrzewacza dającego się zaobserwować zwiększonego poziomu ciepła autogenicznie wytwarzanego w strefie rozpuszczania. Jeden ze sposobów przeprowadzania tego przepływu ciepła polega na chłodzeniu strumienia wypływającego ze strefy rozpuszczania za pomocą wymiany ciepła ze strumieniemasilającym podgrzewacz. Wartą zanotowania

cechą testów jest to, że osiągnięto podwyższenie temperatury w reaktorze do rozpuszczania bez dopływu ciepła do procesu pomiędzy strefami podgrzewania i rozpuszczania.

Sposób według niniejszego wynalazku obejmujący strefę katalityczną następującą po strefie rozpuszczania ilustrują wyniki Testów od 1 do 4, zestawione w Tablicy II. Wszystkie Testy od 1 do 4 obejmują strefę katalizatora. Test 1 wykonano stosując tylko etapy podgrzewacza i nieruchomej warstwy katalitycznej, bez żadnego sączenia i innych etapów usuwania ciał stałych i bez etapu rozpuszczania. Testy 2, 3 i 4 wykonano z zastosowaniem etapu rozpuszczania, stosując strumień zawierający 85% wodoru w roli środka chłodzącego pomiędzy etapem reaktora do rozpuszczania a etapem nieruchomej warstwy katalitycznej, ale bez etapu usuwania ciał stałych poprzedzającego etap katalityczny. We wszystkich testach w których stosowano reaktor do rozpuszczania temperatura podgrzewacza była niższa od 427°C, a mianowicie 382 do 421°C, a użyty rozpuszczalnik był górną frakcją z kolumny próżniowej z poprzednich przebiegów upłynniania węgla. W etapie wykorzystującym katalizator, katalizatorem uwodorniania jest nikiel-kobalt-molibden na tlenku glinu, ułożony w licznych pionowych strefach, posiadających porowate przegrody łączące się naprzemiennie strefami wolnymi od katalizatora.

Tablica II

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Podgrzewacz °C	—	382	—	421
Temperatura reaktora do rozpuszczania °C	brak reaktora do rozpuszczania	456	456	482
Reaktor (Kat.) °C	388	388	412	387
Reaktor WHSV (kg MAFC* (godz.) kg Kat.		1,29	1,28	1,34
Reaktor do rozpuszczania WHSV (kg A.R.C.** (godz.) litr		1,05	1,04	1,22
Wydajność w % wag. MAFC*:				
Pochłanianie H ₂	—3,12	—4,9	—5,9	—6,1
C ₁ —C ₅	1,13	11,8	13,9	18,8
C ₆ —200°C	4,14	18,1	20,7	22,4
200—415°C		9,1	16,2	4,1
415°C +	59,24	28,5	22,5	36,0
Nieprzereagowany węgiel	29,73	14,5	10,8	5,7
H ₂ S	0,23	0,5	0,3	0,3
CO, CO ₂	2,34	10,8	12,2	5,4
H ₂ O	5,95	11,6	9,3	13,4
Solvatacja	—	85,5	89,2	94,3
Konwersja (frakcja MAFC* przerobiona w materiał wrzący poniżej 415°C)	11,3	57,0	66,7	58,3
Rozpuszczalnik obiegowy 232—412°C frakcja szczytowa z kolumny próżniowej % zapotrzebowania przez proces		—	96,8	92,6

*) Węgiel pozbawiony wilgoci i popiołu

**) Jako uzyskany węgiel

Wyniki z testu i z Tablicy II wykazują, że gdy nie stosowano rozpuszczania, nie rozpuściło się 29,74% węgla pozbawionego wilgoci i popiołu i tylko 11,03% uległo hydrokrakingowi, tworząc ciecze wrzące poniżej 415°C. Pochłanianie wodoru wynosiło tylko 3,12 procent wagowych, w przeliczeniu na węgiel MAF.

Dane z testów 2,3 i 4 z Tablicy II pokazują, że zastosowanie strefy rozpuszczania podwyższyło wydajność produktów C₁—C₅ i gazoliny, obniżając ilość oleju 415°C+ i nierozpuszczalnego węgla z 29,74% do 14,5% lub mniej. Te poprawione wydajności stały się możliwe dzięki podwyższeniu pochłaniania wodoru. Wydajność ciężkiego oleju obniżyła się tak drastycznie, że w procesie nie wytwarzano pełnego zapotrzebowania na obiegowy rozpuszczalnik. Testy 2, 3 i 4 wykazują, że wzrost temperatury rozpuszczania powoduje obniżenie ilości nieprzereagowanego węgla i podwyższenie pochłaniania wodoru.

Czas przebywania w strefie rozpuszczania jest wystarczający dla osadzenia ciał stałych. Dzięki oddzielnemu usuwaniu strumienia cieczy sklarowanej nad osadem i strumienia osadzonych ciał stałych można regulować, jeżeli zachodzi potrzeba, gromadzenie się ciał stałych w strefie rozpuszczania. Ciała stałe węglowego popiołu zawierają materiały takie jak FeS, który jest katalizatorem uwodornienia i działa korzystnie na przebieg procesu. Katalityczny efekt ciał stałych węglowego popiołu w strefie rozpuszczania przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3 884 796. Dlatego w strefie rozpuszczania może

nastąpić kontrolowany efekt katalitycznego uwodornienia, chociaż nie dodaje się katalizatora z zewnątrz do strefy rozpuszczania.

Zaznaczone powyżej zwiększone poziomy pochłaniania wodoru w strefie katalitycznej są możliwe dzięki korzystnemu działaniu wysokiej temperatury strefy rozpuszczania na strefę katalityczną. Gdy w strefie rozpuszczania nie panuje wysoka temperatura, katalizator staje się nieaktywny tak szybko, że takie podwyższone poziomy pochłaniania wodoru można utrzymać tylko przez około tydzień od chwili napełnienia świeżym katalizatorem, zamiast wielu miesięcy aktywnej pracy katalizatora, którą uzyskuje się stosując wysoką temperaturę strefy rozpuszczania według wynalazku.

Jak zaznaczono, korzystny wpływ na czas pracy katalizatora, wynikający z zastosowania strefy rozpuszczania zawdzięcza się tworzeniu na dnie reaktora do rozpuszczania zawierającego popiół mułu, który można usunąć poniżej poziomu z nad którego wyprowadza się ciecz sklarowaną nad osadem. Muł ten może zawierać nawet 30—50 procent wagowych popiołu, lub więcej. Pomimo to duża ilość cząsteczek popiołu pozostaje zawieszona w strumieniu cieczy sklarowanej nad osadem, wpływającym z reaktora do rozpuszczania do strefy katalitycznej. Właśnie te cząstki osadzają się na katalizatorze i są przyczyną poważnego problemu dezaktywacji katalizatora.

Podczas katalitycznego uwodornienia zawierających metale pozostałości olejów naftowych, które zazwyczaj zawierają około 10 procent lub mniej asfaltenów, nieodwracalna dezaktywacja kataliza-

tora spowodowana jest zazwyczaj odkładaniem się metali na powierzchni i w porach katalizatora. W procesach uwodorniania pozostałości oleju zachodzi podstawowe obciążenie metalami katalizatora z powodu którego katalizator całkowicie się dezaktywuje. W przypadku kilku takich katalizatorów stwierdzono, że zwiększenie o 40 procent ich pierwotnej wagi, wywodzące się z metali uzyskanych z zasilającego oleju z około 70% przyrostem ich wyjściowej wagi, spowodowanym osadami koksu, powoduje, że nie posiadają one już dostatecznej aktywności katalitycznej w temperaturze panującej w reaktorze. Ponieważ osady koksu mają mniejszą gęstość niż osadzone metale, na każdy procent koksu na katalizatorze powyżej 7 procent maksymalna dopuszczalna zawartość metali na katalizatorze będzie zmniejszona o około 2 procent. Odwrotnie, na każdy procent osadu koksowego, który można wyeliminować z katalizatora, katalizator będzie zdolny do przyswajania około 2 dodatkowych procent metali zanim ulegnie zupełnej dezaktywacji.

Węglowodory węglowe są ogólnie bogatsze w asfalteny niż węglowodory naftowe. Asfalteny są znane jako prekursorzy koksu. Dlatego można było oczekiwać, że podczas katalitycznego działania wodorem produkty upłyniania węgla, podstawowa ilość osadzonych metali, które katalizator mógłby znieść zanim ulegnie dezaktywacji byłaby odpowiednio niższa z powodu tworzenia się znacznej ilości koksu, spowodowanego asfaltowym charakterem ciekłych produktów węglowych. Na przykład podczas działania wodorem na ciekły produkt węglowy w obecności katalizatora uwodornienia pod ciśnieniem wodoru 210 kg/cm² katalizator uległ szybkiej dezaktywacji spowodowanej przede wszystkim tworzeniem się koksu, i zawartość na zdezaktywowanym katalizatorze metali była proporcjonalnie niska. Nieoczekiwanie stwierdzono, że pod wyższym ciśnieniem wodoru 273 kg/cm² tworzenie się koksu było na tyle małe, że ostateczna dezaktywacja nie była spowodowana osadzeniem się koksu.

Jakkolwiek stwierdzono, że dezaktywacja katalizatora uwodornienia ciekłych produktów węglowych pod ciśnieniem niższym od 217 kg/cm² spowodowana jest procesem koksowania na powierzchni katalizatora, odwracalnym tylko przez spalanie koksu, stwierdzono, że pod ciśnieniem wodoru powyżej 217 kg/cm², a zwłaszcza 245 kg/cm² dezaktywacja katalizatora zależy bardziej i prawie wyłącznie od zanieczyszczania nierozpuszczonym węglem i popiołem w postaci nieograniczonych soli metali, niż od procesu koksowania. Jakkolwiek to zablokowanie katalizatora wydaje się być stałą dezaktywacją, stwierdzono, że jest ono odwracalne nie w sposób chemiczny lub przez utlenianie, ale raczej w sposób mechaniczny. W celu cofnięcia tej dezaktywacji, katalizator wpięty oczyszcza się i suszy w reaktorze na drodze przemycania cieczą aromatyczną, taką jak olej antracenowy lub rozpuszczalnik procesowy, a następnie suszy się lub przedmucha się gazem, takim jak wodór. Katalizator usuwa się następnie z reaktora. Mimo że usunięty ziarnisty katalizator ma wygląd stałej,

zwartej masy węglopodobnej, nieoczekiwanie stwierdzono, że masę tę można łatwo rozkruszyć, a następnie przesiać na drucianym sicie, na którym sole nieorganiczne metali takie jak siarczki żelaza przechodzą przez sito. Ziarna katalizatora prawie oddzielone od tych soli, pozostają na sicie. Ziarna katalizatora, pozostające na sicie zwraca się do reaktora i ponownie używa w następnym cyklu procesu.

Cykle procesu pomiędzy tymi etapami regeneracji wydłuża się przez stosowanie opisanego wyżej rozpuszczania, w którym następuje rozpuszczanie w ostrych warunkach, poprzedzającej strefy katalitycznej. Szczególnie kiedy strefa rozpuszczania jest zaopatrzona w urządzenia do rozdzielnego usuwania części soli metali w celu zapobieżenia dostaniu się tych soli do strefy katalitycznej. Niezależne usuwanie części soli metalu można wykonać przez osadzanie i usuwanie tych soli z dna reaktora do rozpuszczania, lub stosując hydrocyklon lub inne fizyczne środki poprzedzające komorę reaktora.

Stwierdzono, że blokowanie katalizatora jest wywołane, osadzeniem się węgla i popiołu pomiędzy cząstkami katalizatora, wywołując połączenia międzycząstkowe i hamujące przepływ reagentów. Międzycząstkowe osady węgla i popiołu mają tendencję do oblepiania ziarn katalizatora tworząc zwartą stałą masę. Usuwanie tej zwartej stałej masy z reaktora ułatwia umieszczanie katalizatora w szeregu oddzielnych koszy. Zwarty w nich katalizator może być łatwo z reaktora wyjęty. Okazało się, że rozdrabnianie wyjętej z reaktora zwartej stałej masy powoduje rozdrabnianie rozmieszczonego między ziarnami węgla i popiołu, i ich oddzielenie od katalizatora bez uszkodzenia lub rozdrabniania ziarn katalizatora. Rozdrobniony węgiel i popiół prawie nie zawiera katalizatora, a ich cząstki mają mniejsze wymiary niż ziarna katalizatora, dzięki czemu mogą być od katalizatora oddzielone w jakikolwiek sposób, na przykład przez odsiewanie na sicie, na którym pozostają ziarna katalizatora, który nadaje się do zawrócenia do procesu w postaci prawie wolnej od popiołu.

Ponieważ zdeaktywowaną masę katalizatora rozdrabnia się bez zasadniczego zmniejszenia wymiarów ziarn katalizatora i bez tworzenia pyłu katalizatora, katalizator ten jako nieuszkodzony może być zawrócony do procesu, nie dopuszczając tym do powstania problemów dyfuzyjnych w procesie. Popiół oddzielony od katalizatora jest w zasadzie wolny od katalizatora, ponieważ pozostaje on nieznaruszony. Katalizator jest regenerowany bez tworzenia pyłu, dzięki czemu nie powstaje problem dyfuzji w procesie.

Te dwa korzystne efekty uzyskuje się dzięki stwierdzeniu, że łagodne działanie rozdrabniające powoduje dezintegrację jedynie materiału zawartego pomiędzy ziarnami katalizatora, uwalniając je od tego materiału i nie powodując zmniejszenia wymiarów ziarn katalizatora, jak również nie powodując powstania jego pyłu.

Rysunek 1 pokazuje krzywą starzenia się ilustrującą testy starzenia katalizatora uwodornienia ciekłych produktów węglowych wykonane pod ciśnieniem wodoru 273 kg/cm² i w temperaturze

388°C. Linia przerywana oznacza przebieg w reaktorze wypełnionym obojętnymi katalitycznie ciałami stałymi. Linie ciągłe oznaczają przebiegi starzenia z katalizatora nikiel-kobalt-molibden na tlenku glinu. W katalitycznych testach, po około 46 dniach poważnie zdeaktywowany katalizator zregenerowano przez przemycie olejem antracenowym, przedmuchanie wodorem i przesianie. Po zawróceniu ziarn katalizatora do reaktora stwierdzono, że uzyskano istotnie pełen dodatkowy cykl procesu. Nieoczekiwanie stwierdzono, że katalizator, który w ten sposób przemyto, suszono i zawrócono do procesu zachował większą ilość osadzonych metali niż podobny katalizator, który zdeaktywowano w procesie działania wodorem na ropę naftową, na który nie działało w inny sposób. Chociaż nie oparte na żadnej teorii, możliwe jest, że osadzone na katalizatorze metale w procesie działania wodorem na węgiel wnikają głębiej w pory katalizatora, przez co nie są blokowane otwory porów. Bo właśnie ta blokada otworów porów katalizatora powoduje wczesne i nagłe ograniczenie aktywności katalizatora w procesach działania wodorem na ropę naftową. Dlatego metoda regeneracji katalizatora przez odsiewanie według niniejszego wynalazku pozwala na wykorzystanie zalet odkrytej stosunkowo wysokiej, spowodowanej wychwytem metali, pojemności katalizatora uwodornienia w procesie uwodornienia ciekłych produktów węglowych w porównaniu z procesem uwodorniania ropy naftowej.

W testach starzenia z rys. 1, reakcja przebiega w podgrzewaczu, pracującym w maksymalnej temperaturze 385°C, po którym następuje komora katalityczna. Nie stosowano pomiędzy podgrzewaczem i strefą rozpuszczania wysokotemperaturowej komory rozpuszczania.

Wykresy na rys. 1 odpowiadają ilości wodoru pochłoniętego w miarę upływu czasu. Pochłonięcie wodoru jest ogólnym wskaźnikiem aktywności katalizatora w tych przebiegach. Pochłanianie wodoru związane z działaniem obojętnych katalitycznie ciał stałych było stałe, nie zmieniało się w czasie. W przebiegu starzenia się katalizatora, pochłanianie wodoru stopniowo opadało, aż do około 45 dni, kiedy zaczęło się przyspieszone opadanie i pochłanianie zbliżyło się do tego poziomu, jak przy stosowaniu obojętnych ciał stałych. Po tym czasie katalizator przemyto w reaktorze olejem antracenowym w celu usunięcia ciekłych produktów węglowych, a następnie przepuszczono przez niego wodór w celu wysuszenia. Katalizator usunięto następnie z reaktora, ręcznie rozkruszono, a następnie przesiano w celu oddzielenia osadzonego popiołu i nierozpuszczonego węgla od katalizatora. Przesiany katalizator zawrócono do reaktora i rozpoczęto drugi cykl trwający od 48 do 85 dnia. Dane odnośnie starzenia podczas drugiego cyklu pokazują, że zregenerowany katalizator był prawie tak aktywny i wykazywał prawie tak długi cykl pracy jak ten sam katalizator przed etapem regeneracji, wykazując efektywność sposobu regeneracji.

Schemat procesu dla przeprowadzenia niniejszego wynalazku ilustruje rys. 2. Zawiesinę sprosz-

kowanego węgla i świeżego rozpuszczalnika lub uzyskanego w przewodzie 10 miesza się z wodorem doprowadzonym przewodem 12 i przeprowadza przez ogrzewczą spiralę 14 umieszczoną w piecu 16, który jest ogrzewany za pomocą palnika 18. Czas przebywania w podgrzewaczu 16 wynosi 2 do 20 minut. Strumień wypływowy z pieca 16 w przewodzie 20 ma temperaturę 377–427°C. Reaktor 22 zawiera katalizator uwodornienia składający się z metali grupy VI i grupy VII na nie ulegającym krakingowi nośniku. Strumień z podgrzewacza może przechodzić wprost do reaktora 22 przewodem pokazowym przerywaną linią 24 i w tym przypadku będzie pominięty w procesie reaktor do rozpuszczania 14, hydrocyklon 48 i przewód chłodzącego wodoru 54. Reaktor 22 pracuje w temperaturze w zakresie 371–441°C. Proces przebiega pod ciśnieniem wodoru powyżej 217 kg/cm². Ciecz wypływająca z reaktora przewodem 58 podlega frakcjonowaniu w kolumnie 60 w celu uzyskania gazów zawierających wodór przechodzących przewodem 62, rozpuszczalnika obiegowego przechodzącego przewodem 26 i ciekłego produktu, który jest wprowadzany przewodem 28. Kiedy reaktor katalityczny 22 staje się zdeaktywowany, temperatura reaktora może stopniowo wzrosnąć z temperatury 371°C do temperatury 441°C. Kiedy temperatura reaktora osiągnie około 441°C cykl jest zakończony i rozpuszczalnik taki jak rozpuszczalnik procesowy lub ciecz aromatyczna, taka jak olej antracenowy, wchodzący przewodem 30 przechodzi przez katalizator w celu usunięcia ciekłych produktów węglowych z katalizatora. Potem katalizator suszy się przepuszczając przez niego przewodem 32 gaz taki jak wodór lub siarkowodór z wodorem. Dzięki siarkowodorowi katalizator pozostaje w aktywnym stanie siarczkowym przez następny cykl procesu. Katalizator, zawierający zlepiony popiół usuwa się z reaktora przewodem 34, kruszy się i wytrząsa na wibrującym sicie 36, aż do wysuszenia, przy czym zawartość zbrylonego popiołu przechodzi przez sito, podczas gdy ziarna katalizatora, o średnicy około 3 mm pozostają na sicie. Popiół usuwa się z procesu przewodem 38, podczas gdy przesiany katalizator ponownie kieruje się do reaktora przewodem 40 dla rozpoczęcia następnego cyklu.

Rysunek 2 pokazuje urządzenie adaptowane do usuwania znacznych porcji popiołu przed komorą katalityczną 22, w celu uzyskania dłuższego cyklu z katalizatora pomiędzy operacjami przesiewania. W tym urządzeniu nie wykorzystuje się przewodu pokazanego przerywaną linią 24. Zamiast tego strumień wylotowy z podgrzewacza o temperaturze 377 i 427°C przechodzi przewodem 20, a następnie 42 do wysokotemperaturowego reaktora rozpuszczania 44, który utrzymany jest w temperaturze 399 i 482°C. Temperaturę w reaktorze rozpuszczania można regulować za pomocą iniekcji gorącego lub zimnego wodoru przewodem 46. Osad zawierający nawet do 50% popiołu osadzony w reaktorze do rozpuszczania można usunąć przewodem 45 do hydrocyklonu 43, z którego popiół usuwa się przewodem 50, podczas gdy ciecz wypływa przewodem 52 do reaktora rozpuszczania.

Strumień wypływowy reaktora rozpuszczania w przewodzie 53 oziębia się wodorem wchodzącym przewodem 54, lub ochładza się w inny sposób i końcowy strumień o temperaturze 371 i 427°C przewodem 56 kieruje się do komory reaktora 22. Dzięki usunięciu pokażnej porcji nieorganicznych ciał stałych przewodem 50 cykl pracy katalizatora w reaktorze 22 wydłuża się. Kiedy temperatura w reaktorze 22 osiąga około 441°C regeneracja reaktora będzie odbywać się przez mycie rozpuszczalnikami, suszenie gazem i przesiewanie katalizatora jak opisano wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób upływniania węgla, obejmujący przepuszczanie zawiesiny zawierającego popiół węgla w rozpuszczalniku przez strefę ogrzewania i strefę katalitycznego uwodorniania z zawartymi w niej ziarnami katalizatora uwodorniania, zawierającego metale VI i VIII grupy układu okresowego, które podczas procesu ulegają oblepianiu węglem i popiołem, tworząc zwartą stałą masę, **znamienny tym**, że w strefie katalitycznego uwodorniania stosuje się ciśnienie wodoru powyżej 217 kg/cm² i temperaturę 371–441°C, a przy spadku katalitycznej aktywności uwodorniania proces przerywa się, usuwa się ze strefy uwodorniania katalizator w postaci zawierającej węgiel i popiół z zwartej masy, rozdrabnia się ją na stosunkowo małe, w porównaniu z wielkością ziarn katalizatora i w zasadzie wodne od katalizatora cząstki zanieczyszczeń zawierające popiół i węgiel, przy czym rozdrabnianie prowadzi się bez zmiany zasadniczej wielkości ziarn

katalizatora, oddziela się od ziarn katalizatora te stosunkowo małe, w porównaniu z wielkością ziarn katalizatora cząstki zanieczyszczeń, zawierające węgiel i popiół, po czym zawraca się do procesu katalizator o nie zmienionych w zasadzie pod względem wielkości ziarnach.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie katalitycznego uwodorniania stosuje się ciśnienie wodoru powyżej 245 kg/cm².

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator oczyszcza się i suszy się przed usunięciem ze strefy uwodorniania.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że katalizator oczyszcza się przez obróbkę olejem aromatycznym.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że katalizator suszy się przez przedmuchiwanie gazem.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że do obróbki stosuje się rozpuszczalnik procesowy.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do przedmuchiwania gazem stosuje się wodór.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia zawierające popiół i węgiel oddziela się od katalizatora przez odsiewanie rozdrobionej masy przez sito.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator w strefie uwodorniania umieszcza się w szeregu oddzielnych koszy.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawieszinę węgla zawierającego popiół w rozpuszczalniku i wodór przed wprowadzeniem do strefy uwodorniania przepuszcza się przez strefę ogrzewania i strefę rozpuszczania.

FIG. 1

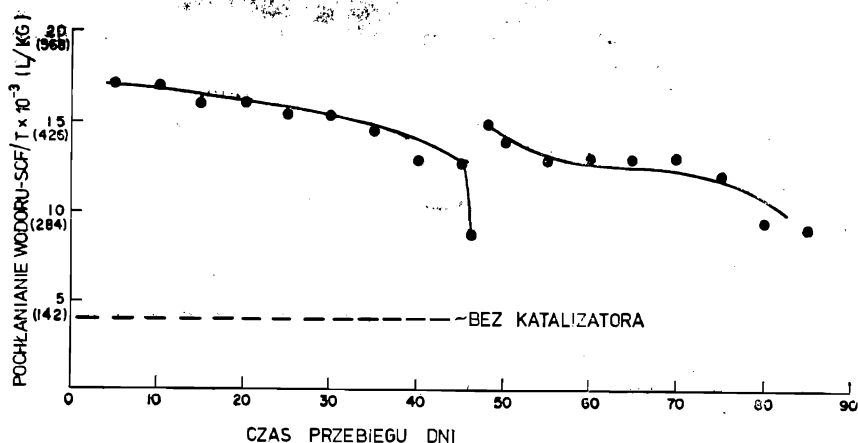


FIG. 2

