

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

92 008

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.09.74 (P. 174484)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1979

MKP C10g 13/00

Int. Cl.² C10G 13/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marian Rutkowski, Alojzy Rutkowski, Marek Stolarski,
Jan Surygała

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób odpopielania surowców bitumicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób odpopielania surowców bitumicznych takich jak ekstrakty węglowe, smoły węglowe oraz pozostałości ropne, które stanowią surowce dla otrzymywania paliw płynnych w procesie katalitycznego uwodornienia.

Obecność pewnych ilości składników nieorganicznych określonych jako popiół w surowcach bitumicznych powoduje szybką utratę aktywności katalizatorów stosowanych w reakcji uwodornienia wysokowrzących surowców bitumicznych. Szybka utrata aktywności katalizatorów oraz brak możliwości ich reaktywności jest przyczyną wysokiego zużycia tych katalizatorów, stwarzając poważne trudności ruchowe związane z koniecznością częstej wymiany katalizatora oraz wzrostu kosztów operacyjnych procesu.

Znane sposoby przedłużania żywotności katalizatorów reakcji uwodornienia wysokowrzących surowców bitumicznych zawierających popiół polegają na wstępnym odpopieleniu surowca. Odpopielenie polega na przemyciu surowca w warunkach intensywnego mieszania wodnym roztworem kwasu mineralnego o stężeniu 1–10% przy stosunku roztworu kwasu do surowca większym od jedności. Sposób ten ma zastosowanie jedynie dla częściowego odpopielania wysokowrzących surowców bitumicznych pochodzenia węglowego jak na przykład ekstrakty o zawartości popiołu powyżej 0,1 procenta wagowego. W przypadku tym zastosowanie tego sposobu umożliwia obniżenie zawartości popiołu o około 50%. Zastosowanie tego sposobu dla odpopielania surowców pochodzenia ropnego, w których zawartość popiołu jest znacznie niższa, nie daje pożądanego efektu. W przypadku surowców węglowych zastosowanie tego sposobu jest związane z szeregiem trudności technicznych. Kwaśny roztwór wodny tworzy z surowcem trwałe emulsje. Rozdzielenie roztworu wodnego od surowca bitumicznego jest operacją czasochłonną, musi być prowadzone w podgrzewanych odstojnikach o dużej pojemności. Ponadto zastosowanie tego sposobu stwarza poważny problem związany z oczyszczeniem kwaśnych wód ściekowych.

Sposób według wynalazku polega na odpopieleniu ekstraktu węglowego w trzech połączonych szeregowo reaktorach w obecności naturalnych sorbentów mineralnych, jak bentonity i iły bentonitowe, znajdujące się w złożu stacjonarnym pod ciśnieniem wodoru. Proces odpopielenia prowadzony jest w temperaturze od 623 do 733°K pod ciśnieniem od 1 do 40 MN/m² wodoru, przy szybkości objętościowej surowca od 0,1 do

$1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ godz. przy stosunku wodoru w obiegu do surowca od 1 do $5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$. Produkty reakcji z ostatniego reaktora rozprężane są w gorącym rozdzielaczu. Gaz poreakcyjny oraz produkty parowe z gorącego rozdzielacza ochłodzone w chłodnicy wprowadzane są do zimnego rozdzielacza. Z gazu zawierającego nieprzereagowany wodór oraz niewielkie ilości węglowodorów gazowych odzyskiwany jest gaz wodorowy, który zawracany jest do obiegu. Produkt ciekły z zimnego rozdzielacza zawierający w swoim składzie węglowodory o temperaturze wrzenia do 633°K łączony jest ze strumieniem produktów uwodornienia odpopielonego ekstraktu węglowego, który poddawany jest destylacji w kolumnie próżniowej. Faza ciekła z gorącego rozdzielacza stanowiąca odpopielany ekstrakt węglowy odprowadzana jest do układu uwodornienia. W wyniku procesu odpopielania uzyskuje się 70 procentowy stopień odpopielenia ekstraktu węglowego. Odpopielony ekstrakt węglowy stanowi surowiec wyjściowy do otrzymywania paliw płynnych w procesie katalitycznego uwodornienia. Czas pracy katalizatora stosowanego do procesu uwodornienia odpopielonego ekstraktu węglowego jest ośmiokrotnie dłuższy od czasu pracy tego samego katalizatora nie poddanego uprzednio operacji odpopielania.

Sposób odpopielania surowców bitumicznych jest bliżej objaśniony w przykładzie wykonania.

Przykład. 150 kg ekstraktu węglowego o gęstości w 293°K równej $1,179 \text{ kg}/\text{m}^3$ i składzie elementarnym: C^b —88,08% wagowych, H^b —6,23% wagowych, N^b —1,10% wagowych, S^b —0,38% wagowych, O^b —4,23% wagowych, o zawartości popiołu 0,9% wagowych i składzie grupowym: zawartość części nierozpuszczalnych w benzenie — 23% wagowych, asfaltenów — 23% wagowych i 54% wagowych składników olejowych ogrzewany jest do upłynnienia to jest do temperatury 400°K . Stopiony ekstrakt węglowy łączy się ze strumieniem gazu wodorowego i poddaje się odpopieleniu w trzech stopniach reakcji stosując jako sorbent ił bentonitowy o naturalnej zawartości tlenków żelaza 15% wagowych. Połączone strumienie ekstraktu węglowego i wodoru wprowadzane są do podgrzewacza, w którym ogrzane są do temperatury 673°K pod ciśnieniem $30 \text{ MN}/\text{m}^2$. Podgrzana mieszanina wodoru i ekstraktu węglowego z podgrzewacza wprowadzana jest do trzech szeregowo połączonych reaktorów odpopielenia, w których znajduje się stacjonarna warstwa iłu bentonitowego. Proces odpopielenia prowadzi się w temperaturze 698°K przy ciśnieniu wodoru $30 \text{ MN}/\text{m}^2$, przy szybkości objętościowej surowca $0,3 \text{ m}^3/\text{m}^3$ godz. i przy stosunku wodoru w obiegu do surowca $2,5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$. Produkty reakcji z ostatniego reaktora odpopielenia rozprężane są w gorącym rozdzielaczu. Gaz poreakcyjny oraz produkty parowe z gorącego rozdzielacza chłodzone są w chłodnicy wprowadzane do zimnego rozdzielacza gdzie następuje rozdział gazów poreakcyjnych od kondensatu lekkich produktów reakcji odpopielenia. Z gazu z zimnego rozdzielacza zawierającego nieprzereagowany wodór oraz niewielkie ilości węglowodorów gazowych odzyskiwany jest gaz wodorowy, który zawraca się do obiegu. Produkt ciekły z zimnego rozdzielacza zawierający w swoim składzie węglowodory o temperaturze wrzenia do 633°K łączony jest ze strumieniem produktów uwodornienia odpopielonego ekstraktu węglowego, który poddawany jest destylacji w kolumnie próżniowej. Faza ciekła z gorącego rozdzielacza stanowiąca odpopielony ekstrakt węglowy odprowadzana jest do układu uwodornienia.

W rezultacie procesu odpopielenia uzyskuje się gazy węglowodorowe NH_3 , H_2S i H_2O w łącznej ilości 9,75 kg oraz produkty ciekłe w ilości 144,45 kg. Wydajność produktów liczona na wprowadzony do reakcji ekstrakt wynosiła 102,8% wagowych. Odpopielony ekstrakt węglowy posiada gęstość w 293°K — $1,121 \text{ kg}/\text{m}^3$ i zawartość popiołu 0,24% wagowych oraz charakteryzuje się wysokim stopniem przemiany ciężkich składników grupowych. Skład grupowy odpopielonego ekstraktu węglowego przedstawia się następująco: zawartość części nierozpuszczalnych w benzenie — 4,3% wagowych, asfaltenów — 8,8% wagowych, składniki olejowe — 86,9% wagowych. Odpopielony ekstrakt węglowy poddaje się reakcji uwodornienia do paliw płynnych, w której czas pracy katalizatora po odpopieleniu surowca z zastosowaniem metody według wynalazku jest ośmiokrotnie dłuższy niż na surowcu, który nie był odpopielony.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odpopielania surowców bitumicznych polegający na prowadzeniu procesu w podwyższonej temperaturze i w podwyższonym ciśnieniu, z n a m i e n n y t y m, że odpopielanie prowadzi się w trzech szeregowo połączonych reaktorach zawierających stacjonarne złożo ziarn iłu bentonitowego, bentonitu lub zużytych katalizatorów, przy szybkości objętościowej od 0,1 do $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^3$ godz. oraz przy stosunku wodoru w obiegu do surowca od 1 do $5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$, zaś uzyskany ciekły produkt poddaje się uwodornieniu w znany sposób.