

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

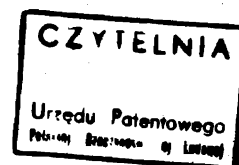
Zgłoszono: 86 06 02 /P.259825

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 88 04 14

Opis patentowy opublikowano: 89 10 31

147 661



Int. Cl.⁴ C10G 1/06

Twórcy wynalazku: Eckard Wolowski, Rainer Löring, Frank Friedrich, Bernd Strobel

Uprawniony z patentu: Ruhrkohle Aktiengesellschaft, Essen /Republika Federalna Niemiec/

SPOSÓB UWODORNIANIA WĘGLA Z ZASTOSOWANIEM UWODORNIANIA W FAZIE BŁOTNEJ I UWODORNIANIA Z KATALIZATOREM W ZŁOŻU NIERUCHOMYM

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodorniania węgla z zastosowaniem uwodorniania w fazie błotnej i uwodorniania z katalizatorem w złożu nieruchomym, w którym do węgla wsa-
dowego w fazie błotnej pod ciśnieniem powyżej 10 MPa i w temperaturze 450-500°C w obecno-
ści katalizatora dodaje się bezasfaltowy, z procesu pochodzący olej zarobowy /olej zawra-
cany/ i wodoronośny gaz obiegowy, gazowe i w postaci par występujące produkty uwodornia-
nia w fazie błotnej oddziela się w przynajmniej jednym oddzielniku gorącym od zawierają-
cego stałe substancje szlamu odpadkowego, całą frakcję szczytową z tego oddzielnika gorą-
cego w przynajmniej dwóch następnie dołączonych reaktorach ze złożem nieruchomym traktuje
się uwodorniająco pod takim samym ciśnieniem jak w fazie błotnej, a produkt olejowy wobec
równoczesnego oddzielenia gazu obiegowego po skropleniu występujących w postaci par produ-
któw reakcyjnych z drugiego reaktora ze złożem nieruchomym odbiera się w oddzielniku zi-
mnym.

W przypadku otrzymywania olejów z węgla drogą uwodorniania ciśnieniowego miesza się
węgiel z ciągle w postępowaniu recyrkulowanym rozpuszczalnikiem /olejem zarobowym, olejem
do przygotowania pasty, olejem zawracanym/ do postaci mieszaniny zdadnej do tłoczenia pom-
pą i po dodaniu zawierającego wodór gazu poddaje się przemianę pod ciśnieniem powyżej 10
MPa w temperaturze 450 - 500°C w jednym lub wielu reaktorach w fazie ciekłej /fazie bło-
tnej/. Przy tym albo stosuje się drobnocząsteczkowy katalizator i jako składnik zawiesiny
węglowej prowadzi się go stale przez przestrzeń reakcyjną, albo wykorzystuje się fluidalne
złożo katalizatora. Produkty reakcji rozdziela się najpierw w oddzielniku gorącym w tem-
peraturze nieco niższej od temperatury reakcji na dwa strumienie cząstkowe, szlam odpad-

kowy i frakcję szczytową.

Szlam odpadkowy zawiera stałe i nie upłynnione składniki węgla i ewentualnie katalizator, poza tym asfaltonosne, nie dające się destylować produkty uwodorniania węgla oraz małe lub średnie ilości dającego się destylować oleju. Olej ten ze szlamu odzyskuje się drogą destylacji lub na drodze innych zabiegów, takich jak odgazowanie niskotemperaturowe lub ekstrakcja rozpuszczalnikami, i stosuje się do wytwarzania oleju zawracanego. Ubogą w olej pozostałość stosuje się zwykle jako substancję wsadową do wytwarzania wodoru w odpowiednich sposobach zgazowywania.

Frakcję szczytową z oddzielnika można, w razie potrzeby, poprowadzić przez drugi oddzielnik gorący, aby osadzić nieco porwanych za sobą substancji czynnych i cząstek asfaltu. Szlam z drugiego oddzielnika gorącego przetwarza się następnie razem ze szlamem odpadkowym z pierwszego oddzielnika gorącego lub wykorzystuje bezpośrednio do wytwarzania oleju zawracanego. Nie zawierająca substancji czynnych i asfaltów frakcja szczytowa z oddzielnika gorącego lub z oddzielników gorących składa się z występujących w postaci pary olejów: oleju ciężkiego, wrzącego pod normalnym ciśnieniem w temperaturze powyżej 325°C, oleju średniego, wrzącego w temperaturze 200 - 325°C, i oleju lekkiego, wrzącego w temperaturze co najwyżej 200°C. Poza tym we frakcji szczytowej są zawarte: wodór i gazy węglowodorowe, oraz małe ilości dalszych produktów, takich jak para wodna i gazy nieorganiczne.

Z ogłoszeniowego opisu Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 654 635 znane jest prowadzenie ilości cząstkowej tych produktów uwodorniania węgla, które oddzielnik gorący opuszczają w postaci par i gazów, poprzez jeden lub kilka reaktorów z nieruchomo ułożonym katalizatorem w celu uzyskania rafinowanych produktów olejowych. Niedogodność tej drogi postępowania polega na tym, że na katalizatorze w złożu nieruchomym musi być przetwarzany produkt wsadowy, który składa się z oleju lekkiego, oleju średniego i oleju ciężkiego. Ponieważ wysokowrzące frakcje oleju węglowego są według wszelkich reguł znacznie trudniejsze do rafinowania niż frakcje niskowrzące, to tak wytworzony produkt olejowy wykazuje w przypadku ekonomicznie jeszcze znośnego obciążenia katalizatora dość wysokie zawartości resztkowe związków siarki, tlenu i azotu. Dalsza wada polega na tym, że ten produkt olejowy zawiera olej ciężki, podczas gdy dla stosowania lub przetwórstwa dalszego korzystnie żąda się olejów lekkich i średnich.

W innej postaci wykonania sposobu według ogłoszeniowego opisu Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 654 635 biera się cząstkową ilość par i gazów z oddzielnika gorącego znacznie wyższą niż to odpowiada nowo utworzonemu olejowi; dużą część tego stosowanego do wytwarzania pasty węglowej zawracanego oleju rafinuje się więc uwodorniająco również na katalizatorze w złożu nieruchomym. Jeżeli do tego celu nie przewiduje się odpowiednio dodatkowej przestrzeni reakcyjnej z katalizatorem, to stopień rafinacji tego produktu olejowego zmniejsza się jeszcze dalej. Przez wprowadzenie oleju lekkiego i oleju średniego w zamian za olej ciężki można w przypadku tej drogi postępowania wprawdzie obniżyć poziom wrzenia produktu olejowego, jednakże wymaga to poważnie zwiększonego zapotrzebowania na aparaty i na energię dla etapów destylacyjnych i mimo tego nie polepsza stopnia rafinacji frakcji olejowych.

Obie postacie wykonania sposobu według ogłoszeniowego opisu Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 654 635 mają ponadto tę wadę, że oleje o wszystkich poziomach wrzenia traktuje się razem na tym samym katalizatorze i dlatego z mierną sprawnością rafinacyjną. Szczególnie intensywne rafinowanie i uwodornianie zwłaszcza lżejszych frakcji jest jednakże z reguły pożądane, aby np. móc je bez dalszych stopni uwodorniania stosować w sposobie reformowania, a równocześnie zwykle wystarcza tylko umiarkowane intensywne uwodornianie oleju zawracanego dla wytwarzania pasty węglowej i ewentualnie też części oleju średniego z produktu, aby można było przy tym zaoszczędzić wodór.

Z europejskiego zgłoszenia patentowego EPA nr 0 132 526 znana jest droga postępowania, w której bezpośrednio w przyłączy do oddzielnika gorącego eksploatuje się oddzielnik

międzystopniowy, z którego odbiera się znaczną część potrzebnego oleju zawracanego, a dalszą mniejszą część również w tym sposobie uzyskuje się na drodze obróbki szlamu odpadkowego w urządzeniu do odparowywania rozprężonego /rzutowego/. Pary i gazy obecne poza oddzielnym międzystopniowym prowadzi się przez katalizator w złożu nieruchomym. Dlatego produkt olejowy tego uwodorniania węgla składa się przy tym każdorazowo z najniższej wrzących frakcji olejowych. Nawet jednak w tym sposobie nie jest możliwa selektywna obróbka frakcji lekkich i średnich oleju. Przede wszystkim jednak w tym sposobie, jak też w przypadku pierwszej postaci wykonania sposobu według ogłoszeniowego opisu Republiki Federalnej Niemiec DE-OS nr 2 654 635, nie rafinuje się uwodorniająco oleju zawracanego do wytwarzania pasty węglowej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności związanych z tego rodzaju sposobami i otrzymanie z wysoką wydajnością oleju węglowodorowego, zasadniczo nie zawierającego związków tlenu, azotu i siarki.

Osiąga się ten cel za pomocą sposobu, który według wynalazku polega na tym, że 75-100 % oleju zawracanego, potrzebnego dla wytworzenia pasty węglowej, otrzymuje się z oddzielnego międzystopniowego, dołączonego za pierwszym układem reaktora ze złożem nieruchomym, co najwyżej 25% tego oleju zawracanego otrzymuje się ze szlamu odpadkowego z oddzielnego gorącego lub z oddzielnego gorących, a frakcję szczytową z tego oddzielnego międzystopniowego poddaje się traktowaniu uwodorniającego, rafinującego i ewentualnie rozszczepiającego w drugim układzie reaktora ze złożem nieruchomym, składającym się z jednego lub kilku reaktorów.

W korzystnej postaci wykonania sposobu za oddzielnym międzystopniowym dołączony jest drugi oddzielnym międzystopniowy, z którego drogą częściowego skraplania frakcji szczytowej otrzymuje się trwały podczas składowania, ale niezupełnie oczyszczony olej średni, a z oddzielnego zimnego otrzymuje się głównie olej lekki o jakości oleju wsadowego do reformowania.

Postępuje się korzystnie tak, że olej zawracany, otrzymany ze szlamu odpadkowego z oddzielnego gorącego i z ewentualnie obecnego drugiego oddzielnego gorącego, odprowadza się przed pierwszym oddzielnym gorącym.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania sposobu olej, otrzymany ze szlamu odpadkowego z oddzielnego gorącego i z ewentualnie obecnego drugiego oddzielnego gorącego, wstępnie traktuje się uwodorniająco w dodatkowym reaktorze ze złożem nieruchomym poza obiegiem gazu i całą frakcję szczytową z tego reaktora jako olej zawracany doprowadza się do pasty węglowej przed ogrzewaniem lub podczas ogrzewania.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że już umiarkowanie intensywna, uwodorniająca rafinacja całego oleju zawracanego lub przeważającej części tego oleju zawracanego prowadzi do bardzo poważnego zwiększenia wydajności oleju w reaktorze uwodorniania węgla, i że przy tym można osiągnąć szczególnie daleko idącą rafinację produktu olejowego, jeżeli występujące w postaci pary lub gazu produkty z reaktora całkowicie lub w przeważającej części podda się umiarkowanej rafinacji w pierwszym stopniu uwodorniania na pierwszym katalizatorze w złożu nieruchomym, a po wykropleniu w oddzielnym międzystopniowym wyżej wrzącej części, potrzebnej jako olej zawracany podda się pozostałą, jeszcze w postaci par i gazów występującą część drugiemu uwodornianiu na drugim katalizatorze w złożu nieruchomym.

W sposobie według wynalazku otrzymuje się olej zawracany, który pod względem gęstości i poziomu wrzenia jest lżejszy niż nie rafinowany olej zawracany. Tylko mała część całego odparowywalnego oleju pozostaje w szlamie odpadkowym i zostaje z niego uzyskiwana. Według wszelkich reguł temperatura w głowicy oddzielnego gorącego wynosi co najmniej 440°C; przy tym ze szlamu odpadkowego otrzymuje się mniej niż 25% oleju zawracanego, to jest mniej niż 20% całkowitej ilości odparowywalnego oleju /produktu olejowego + oleju zawracanego/.

Korzystnie olej, uzyskany ze szlamu odpadkowego, bezpośrednio spręża się pompą do poziomu wysokociśnieniowego, przy czym zarówno wtryskiwanie do gorących frakcji szczytowych oddzielnika gorącego może być potrzebne, by sterować temperaturą wlotową pierwszego reaktora ze złożem nieruchomym, jak i może być potrzebne wtryskiwanie przed /pierwszym/ oddzielnikiem gorącym, przy czym wyczuwalne ciepło produktów z reaktora w fazie błotnej wystarcza do odparowania oleju ze szlamu odpadkowego.

Możliwe jest stosowanie oleju ze szlamu odpadkowego bezpośrednio jako oleju zawracanego, jednakże rafinujące uwodornianie także tego składnika oleju zawracanego jest korzystne, gdyż na tej drodze można otrzymać najwyższą wydajność oleju i najlepszy stopień rafinacji tego produktu olejowego. Dzięki temu można zgodnie z dalszym ukształtowaniem sposobu według wynalazku olej ze szlamu odpadkowego uwodorniająco rafinować w oddzielnym reaktorze poza obiegiem gazu, jeśli żąda się szczególnie łagodnej drogi postępowania dla pierwszego układu reaktora ze złożem nieruchomym; wstępnie rafinowany olej następnie można wtryskiwać albo do frakcji szczytowej ewentualnego drugiego oddzielnika gorącego i tak w pierwszym układzie reaktora ze złożem nieruchomym rafinować w dalekiej mierze, albo można go stosować bezpośrednio jako frakcję oleju zawracanego. W tym przypadku wstępnie rafinowany olej korzystnie od razu po opuszczeniu oddzielnego reaktora i wspólnie z towarzyszącymi gazami i parami prowadzi się przed podgrzewacz fazy błotnej. Wykorzystuje się przy tym wyczuwalne ciepło i nadmiarowy wodór, a pastę węglową można sporządzić w stężeniu odpowiednio wyższym.

Selektywną rafinację w celu wytworzenia bezpośrednio jako wsad do reformowania nadającego się oleju lekkiego przy relatywnie niskim zużyciu wodoru osiąga się według dalszego ukształtowania sposobu, jeżeli po wyprowadzeniu oleju zawracanego z oddzielnika międzystopniowego prowadzi się drugie oddzielenie międzystopniowe w dalej obniżonej temperaturze. W celu polepszenia ostrości rozdziału może na drugim oddzielniku międzystopniowym być umieszczona wysokociśnieniowa kolumna frakcjonująca. Granica rozdziału układu się w temperaturze około 185°C, tak więc otrzymuje się umiarkowanie rafinowany, ale trwały podczas składowania olej średni, który można stosować np. jako olej opałowy. Mieszaninę par i gazów, opuszczającą przez głowicę kolumny frakcjonującej, po odpowiednim podgrzaniu oczyszcza się dokładnie w drugim układzie reaktora ze złożem nieruchomym. Po ochłodzeniu otrzymuje się z oddzielnika zimnego olej lekki /o temperaturze wrzenia do 185°C/, praktycznie uwolniony całkowicie od heteroaromatów.

W porównaniu ze znanymi sposobami sposób według wynalazku wykazuje omówione niżej zalety. Pomimo usunięcia tlenu i azotu z produktu olejowego nie zachodzi w następstwie równocześnie spowodowanej uwodorniającej rafinacji oleju zawracanego żadne zmniejszenie wydajności, lecz przeciwnie następuje nieoczekiwane znaczny wzrost wydajności.

Dzięki dodatkowej uwodorniającej obróbce wyłącznie produktu olejowego w za międzystopniowym oddzielnikiem następującym układzie reaktora ze złożem nieruchomym dochodzi do bardzo daleko posuniętego wyeliminowania heteroaromatów z już w pierwszym układzie reaktora ze złożem nieruchomym wstępnie rafinowanego oleju.

Eksploatacja reaktora fazy błotnej, reaktora do uwodorniania oleju zawracanego i reaktora do dokładnej rafinacji produktu olejowego we wspólnym wysokociśnieniowym obiegu gazu zaoszczędza w porównaniu z eksploatacją oddzielonych instalacji pokaźną liczbę aparatów i maszyn oraz wiele energii. Ponieważ oleje są mniej często rozprężane, to rozpuszczalnościowe straty wodoru sprężonego są mniejsze. Związki wielkocząsteczkowe, powstające podczas skraplania międzystopniowego olejów nisko rafinowanych, oddziałują silnie uszkadzająco na katalizator w złożu nieruchomym, dlatego takie oleje z reguły wymagają dodatkowej obróbki międzystopniowej, np. na drodze destylacji. W sposobie według wynalazku natomiast unika się skraplania międzystopniowego; oleje te przeważnie w postaci par i pod ciśnieniem wodoru docierają bezpośrednio do katalizatorów rafinacji, które dlatego mają

długi okres aktywności. Jako katalizatory stosuje się rozpowszechnione w uwodornianiu węgla związki żelaza, kobaltu, niklu, wolframu, molibdenu, cynku lub cyny z tlenem lub siarką przeważnie na nośniku, a także mieszaniny kilku tych związków.

Dalsze szczegóły sposobu według wynalazku omówiono bliżej w przykładach, powołując się na rysunki. Przedstawione na rysunku fig. 1-4 ukazują strumieniowy schemat technologiczny sposobu według wynalazku i kilku modyfikacji. Fig. 1 przedstawia drogę postępowania sposobem według wynalazku z oddzielnym międzystopniowym umieszczonym między dwoma reaktorami ze złożem nieruchomym.

W urządzeniu mieszalnikowym 1 miesza się zmielony węgiel i ewentualnie masę katalizatorową z olejem z oddzielnym międzystopniowym 14 do postaci pasty. Stosunek węgla /bezwodnego/ do oleju może wynosić od około 1:0,8 do około 1:3, korzystnie od 1:1 do 1:1,5. Pastę węglową tłoczy się za pomocą pompy 2 do ciśnienia roboczego instalacji uwodornienia, które wynosi powyżej 10 MPa, korzystnie 15-40 MPa. Przewodem 3 doprowadza się gaz z uwodornienia, który składa się z gazu obiegowego /przewód 21/ i wodoru /przewód 22/. Zawartość wodoru w gazie obiegowym /gaz z uwodornienia/ powinna wynosić więcej niż 50% objętościowych. Gaz obiegowy nadto wdmuchuje się w do tego potrzebnych ilościach w celu regulowania temperatury na różnych poziomach do reaktorów uwodornienia 5, 12 i 16. Całkowita ilość gazu obiegowego, mierzona przy sprężarce 20, odpowiada 1-8 m³ normalnych na 1 kg węgla /bezwodnego i bezpopiołowego/; korzystnie 3-5 m³ na 1 kg czystego węgla. Ilość świeżego wodoru wynosi, odpowiednio do zużycia wodoru, 700-1500 m³ normalnych na 1 kg wsadu węglowego.

Pastę węglową i gaz z uwodornienia ogrzewa się w podgrzewaczu 4 i poddaje się reakcji w reaktorze fazy błotnej 5 w temperaturze 450-500°C. Reaktor 5 może składać się z pojedynczego pojemnika lub z kilku pojemników. Jeżeli jest on wyposażony w fluidalne złożo katalizatorowe, to pasta węglowa nie musi zawierać żadnej masy katalizatorowej. W oddzielnym 6 oddziela się w temperaturze 440-480°C pary i gazy od substancji ciekłych i stałych /szlam odpadkowy/ i głowicą oddzielną 6 odprowadza dalej. Szlam odpadkowy rozpręża się i poddaje odparowaniu rzutowemu w celu uzyskania olejów w nim zawartych. Pozostałość po odparowaniu rzutowym służy w znany sposób do wytworzenia wodoru.

Pary z procesu odparowywania rzutowego skrapla się w wymienniku cieplnym 8 i jako olej rzutowy wprowadza do odbieralnika 9. Ten olej rzutowy albo bezpośrednio przewodem 10A przesyła się do wytworzenia pasty, albo wysokociśnieniową pompą 10 tłoczy się olej rzutowy do par/gazów/ z oddzielną gorącą 6. Temperaturę tej mieszaniny reguluje się dzięki wymiennikowi cieplnemu 11 tak, żeby wlotowa temperatura do reaktora 12 otrzymała żadaną wartość /350-420°C/.

Jako katalizatory w reaktorach 12 i 16 stosuje się katalizatory uwodornienia i rafinacji tego rodzaju, jakie rozpowszechnione są w przypadku przeróbki olejów węglowych i ropy naftowej; przy tym można w reaktorach 12 lub 16 stosować jednakowe lub różne katalizatory, aby odnośnie stopnia rafinacji, nasycenia, rozszczepienia i zużycia wodoru osiągnąć najkorzystniejsze wyniki np. dla danego wsadu węglowego lub danego produktu końcowego.

Pary/gazy/ z reaktora 12 chłodzi się w wymienniku cieplnym 13 tak dalece, aby ciągle do postaci oleju skraplała się taka ilość, jaką zużywa się przy wytwarzaniu pasty węglowej. Ten olej zawracany rozpręża się w oddzielnym międzystopniowym 14 i zawraca do urządzenia do mieszania 1. Potrzebna temperatura przed oddzielnym międzystopniowym 14 wynosi 250-350°C.

Pary i gazy, które opuszczają oddzielną międzystopniową 14, doprowadza się drogą wymiany ciepła i ewentualnie dodatkowego regulowania temperatury [chłodnica/ ogrzewacz 15] do wlotowej temperatury /350-420°C/ reaktora 16 ze złożem nieruchomym. Przez schłodzenie do temperatury poniżej 50°C w wymienniku cieplnym 17 wydzielą się z mieszaniny par i gazów produkt olejowy; poza tym skrapla się w tym miejscu woda z uwodornienia, amoniak i kwas siarkowy. Ciecze te rozprężając odbiera się z oddzielną zimną 18 i prowa-

dzi do dalszej przeróbki lub do dalszego stosowania.

Z głowicy oddzielnika zimnego 18 odbiera się mieszaninę gazową, która głównie składa się z wodoru i gazów węglowodorowych, jednakże zawiera też siarkowodór, amoniak i małe ilości tlenków węgla. W wysokociśnieniowym przemywaniu gazu 19 oczyszcza się ten gaz w potrzebnym zakresie i wzbogaca wodorem. Sprężarka 20 gazu obiegowego przetłacza gaz obiegowy z powrotem przed reaktory uwodorniania.

Fig. 2 przedstawia ukształtowanie sposobu według wynalazku z zastosowaniem dwóch oddzielników międzystopniowych 14 i 15A między oboma reaktorami 12 i 16. Ta droga postępowania jest korzystna wówczas, gdy jedynie strumień oleju lekkiego z produktu olejowego musi być rafinowany w bardzo daleko posuniętym stopniu, natomiast strumień oleju średniego może być dalej stosowany w postaci trwałego podczas składowania, umiarkowanie rafinowanego produktu. Z mieszaniny par/gazów/ za reaktorem 12, jak już opisano, uzyskuje się olej zwracany. Frakcję szczytową z oddzielnika międzystopniowego 14 chłodzi się w wymienniku cieplnym 15 tak dalece, żeby z drugiego oddzielnika 15A odbierać głównie olej średni /o temperaturze wrzenia 185-325°C/. Ten oddzielnik międzystopniowy 15A może w zależności od rodzaju kolumny destylacyjnej być wyposażony w kształtki wypełnienia lub inne elementy wzbogacane w celu polepszenia ostrości rozdziału. Pary i gazy, odbierane w głowicy oddzielnika lub kolumny doprowadza się w wymienniku cieplnym 15 B do wlotowej temperatury /350-420°C/ reaktora ze złożem nieruchomym. Z oddzielnika zimnego 18 w tej drodze postępowania otrzymuje się olej, który głównie składa się z oleju lekkiego /o krańcowej temperaturze wrzenia 185°C/ i wykazuje jakość wsadu do reformowania.

Fig. 3 przedstawia dalsze ukształtowanie sposobu według wynalazku. W przypadku tej drogi postępowania destylat z urządzenia do odparowywania rzutowego 7 za pomocą pompy 10 przewodem 26 wtryskuje się do gorących produktów z reaktora fazy błotnej 5 przed ich wlotem do oddzielnika gorącego. Ciepło, potrzebne do odparowania oleju rzutowego, odbiera się przy tym produktom z reaktora fazy błotnej 5.

Fig. 4 przedstawia ukształtowanie sposobu według wynalazku, w którym dodatkowy reaktor 25 jest umieszczony poza wspólnym obiegiem gazu. Według tej drogi postępowania olej rzutowy po dodaniu wodoru lub wodoronośnego gazu przewodem 23 ogrzewa się w wymienniku cieplnym/podgrzewaczu/ 24 i uwodornia w reaktorze 25 ze złożem nieruchomym w temperaturze 350-420°C pod prawie takim samym ciśnieniem jak w innych reaktorach. Dodatek wodoru do oleju rzutowego mieści się przy tym w zakresie 0,5-5 m³/kg. Wszystkie produkty z wylotu reaktora 25 doprowadza się przewodem 26 przed podgrzewaczem 4 do pasty węglowej, znajdującej się pod ciśnieniem. Zawartość substancji stałej w paście węglowej, sporządzonej w urządzeniu do mieszania 1, nastawia się odpowiednio wyżej niż w przypadku zwykłych dróg postępowania. Wodór, nie zużyty w reaktorze 25, jest całkowicie do dyspozycji dla uwodorniania w fazie błotnej, stąd też doprowadzanie świeżego wodoru przewodem 22 można odpowiednio zmniejszyć.

W ramach wynalazku możliwe są też połączenia omawianych ukształtowań. I tak np. drogę postępowania według fig. 2 można w odpowiedni sposób ukształtować jak drogę według fig. 1. Ponadto możliwe są dalsze ukształtowania, np. produkty z reaktora 25 ze złożem nieruchomym /droga postępowania według fig. 4/ można dodawać również w innym miejscu urządzenia do uwodorniania, np. za oddzielnikiem gorącym 6 lub za reaktorem 12 ze złożem nieruchomym.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej drogę postępowania i z nią związane zalety sposobu według wynalazku.

P r z y k ł a d I. /Droga postępowania według zastrz. 1 sposobu według wynalazku/.

W urządzeniu według fig. 1 miesza się do postaci pasty 126 kg/h bezwodnego węgla gazowo-płomiennego [w przeliczeniu 120 kg/h węgla bezwodnego i bezpopiołowego] z 5 kg/h katalizatora i 134 kg/h zawracanego oleju i razem z 650 m³/h gazu z uwodornienia /ilości gazu w warunkach normalnych/, składającego się ze 150 m³/h świeżego wodoru i 500 m³/h gazu obiegowego /zawierającego 60% objętościowych wodoru/, prowadzi się przez reaktor fazy

błotnej 5. Ciśnienie w reaktorze wynosi 40 MPa, a temperatura 470°C. W przestrzeni par oddzielacza gorącego 6 utrzymuje się temperaturę 440°C. Szlam odpadkowy z oddzielacza gorącego 6 poddaje się odparowaniu rozprężeniowemu /odparowanie rzutowe/ pod próżnią, otrzymując przy tym 24 kg/h oleju rzutowego, który bez dalszej obróbki stosuje się do wytwarzania oleju zawracanego. Całą frakcję szczytową z oddzielacza gorącego 6 prowadzi się przez reaktor 12 ze złożem nieruchomym, zawierający 80 kg dostępnego w handlu katalizatora z siarczku niklu i molibdenu na nośniku $Al_2O_3-SiO_2$. Średnia temperatura katalizatora wynosi 380°C, a ciśnienie 40 MPa. Wyprowadzane produkty chłodzi się do temperatury 275°C. Otrzymuje się przy tym 110 kg/h ciekłego oleju, który odbiera się z oddzielacza międzystopniowego 14 i łączy z olejem rzutowym z przewodu 10A. Tak wytworzony olej zawracany zawiera 38% oleju ciężkiego /o temperaturze wrzenia powyżej 325°C/ i 62% oleju średniego. Frakcję szczytową z oddzielacza międzystopniowego 14 prowadzi się przez reaktor 16 ze złożem nieruchomym, wypełniony 80 kg dostępnego w handlu katalizatora, składającego z siarczku molibdenu i siarczku niklu, osadzonych na nośniku z tlenku glinowego. Średnia temperatura katalizatora wynosi 390°C, a ciśnienie 40 MPa. Drogą ochłodzenia do temperatury 20°C z produktów reakcji wykrapla się 65 kg/h produktu olejowego o przezroczystości wody, który spuszcza się z oddzielacza zimnego 18. Produkt olejowy zawiera 20 mg/kg zasadowego azotu i 50 mg/kg fenolowego tlenu. Po upływie 1 miesiąca składowania z wykluczeniem dostępu powietrza i światła olej jest lekko żółtawo zabarwiony. Wydajność oleju jest wyższa, a równocześnie jakość oleju jest znacznie lepsza niż w przypadku uwodorniania węgla bez zintegrowanych stopni rafinacji.

P r z y k ł a d II. /Droga postępowania według zastrz. 1 sposobu według wynalazku, w której olej zawracany całkowicie uzyskuje się z oddzielacza międzystopniowego/

W urządzeniu według fig. 1 miesza się do postaci pasty 105 kg/h bezwodnego węgla gazowo-płomiennego [w przeliczeniu 100 kg/h węgla bezwodnego i bezpopiołowego] z 4 kg/h katalizatora i 154 kg/h zawracanego oleju i razem z 625 m³/h gazu z uwodornienia, składającego się ze 125 m³/h świeżego wodoru i 500 m³/h gazu obiegowego /zawierającego 80% objętościowych wodoru/, prowadzi się przez reaktor fazy błotnej 5 o zawartości 200 litrów. Ciśnienie w reaktorze 5 wynosi 30 MPa, a temperatura 470°C. W oddzielaczu gorącym 6 utrzymuje się temperaturę 440°C. Szlam odpadkowy z oddzielacza gorącego 6 poddaje się odparowaniu rozprężeniowemu pod próżnią, otrzymując przy tym 21 kg/h destylatu, który wtłacza się przed wlotem reaktora 12 ze złożem nieruchomym. Przez ten reaktor 12 poza tym prowadzi całą frakcję szczytową z oddzielacza gorącego 6. Reaktor 12 zawiera 80 kg dostępnego w handlu katalizatora rafinacyjnego na osnowie niklu, molibdenu i tlenku glinowego; średnia temperatura katalizatora wynosi 390°C. Przez ochłodzenie do temperatury 290°C produktu opuszczającego reaktor 12 otrzymuje się 154 kg/h oleju, odbieranego z oddzielacza międzystopniowego 14; olej ten nieprzerwanie zawraca się do wytwarzania pasty węglowej.

Olej zawracany składa się z 30% oleju ciężkiego o temperaturze wrzenia powyżej 325°C i z 70% oleju średniego o temperaturze wrzenia nie przewyższającej 325°C. Pary i gazy, odciągane z głowicy oddzielacza międzystopniowego 14, prowadzi się przez reaktor ze złożem nieruchomym 16, który również zawiera 80 kg dostępnego w handlu katalizatora rafinacyjnego na osnowie Ni, Mo i Al_2O_3 . Temperatura katalizatora wynosi średnio 390°C. Drogą ochłodzenia do temperatury 20°C produktów wyprowadzanych z reaktora otrzymuje się w zimnym oddzielaczu 18 55 kg produktu olejowego o przezroczystości wody, składającego się z 40% oleju lekkiego /poniżej 185°C/ i z 60% oleju średniego /185-325°C/. Po upływie 1 miesiąca olej ten jest stale bezbarwny. Olej ten zawiera tylko 6 mg/kg zasadowego azotu i mniej niż 15 mg/kg fenolowego tlenu. Sam olej lekki zawiera mniej niż 2 mg/kg azotu. Wydajność oleju wynosi 55%, a jakość oleju jest dobra.

P r z y k ł a d III. /Droga postępowania według zastrz. 2 sposobu według wynalazku z dodatkowym oddzielaczem międzystopniowym/.

Próbe przeprowadza się w takich samych warunkach jak w przykładzie II, lecz prowadzone w temperaturze 290°C przez głowicę oddzielnika międzystopniowego 14 pary i gazy chłodzi się do temperatury 170°C i wprowadza do części odpędowej kolumny z wypełnieniem kształtkowym 15A o około 25 półkach teoretycznych [przy obciążeniu cieczą 20 litrów/h], wykazującej wykonanie odporne na wysokie ciśnienia. Z fazy błotnej tej kolumny rozprężając otrzymuje się 33 kg/h oleju średniego o temperaturze wrzenia $175\text{--}325^{\circ}\text{C}$. Pary i gazy, odciągane u szczytu kolumny w temperaturze 160°C , ogrzewa się i prowadzi przez reaktor ze złożem nieruchomym 16. Reaktor 16 zawiera 50 kg dostępnego w handlu katalizatora rafinacyjnego $\text{Ni-Mo-Al}_2\text{O}_3$. Średnią temperaturę tego złoża katalizatorowego utrzymuje się na poziomie 375°C . Produkt wyprowadzony z reaktora chłodzi się do temperatury 20°C , otrzymując z oddzielnika zimnego 22 kg/h oleju lekkiego o krańcowej temperaturze wrzenia 185°C .

Olej średni zawiera 0,06% zasadowego azotu i mniej niż 0,1% tlenu. Po 1-miesięcznym składowaniu z wykluczeniem dostępu powietrza i światła olej ten jest szlamiasto-żółty i nie tworzy żadnych osadów. Olej lekki zawiera po mniej niż 1 mg/h dających się miareczkować azotu i tlenu. Po 1-miesięcznym składowaniu wykazuje niezmiennie przezroczystość wody.

P r z y k ł a d IV. /Droga postępowania według zastrz. 3 sposobu według wynalazku/.

W urządzeniu do uwodorniania podobnym do fig. 3 prowadzi się 100 kg/h węgla płomieniowego /w przeliczeniu na węgiel bezwodny i bezpopiołowy/ razem z 4 kg/h katalizatora i 154 kg/h zawracanego oleju w temperaturze 448°C pod ciśnieniem 28 MPa przez reaktor fazy błotnej 5 o pojemności 200 litrów. Ponadto wprowadza się $550\text{ m}^3/\text{h}$ gazu obiegowego /o zawartości 80% wodoru/ i $125\text{ m}^3/\text{h}$ świeżego wodoru. Produkty wyprowadzone z reaktora rozdzielają się w oddzielniku gorącym 6 w temperaturze 450°C na strumień ciekłego szlamu odpadkowego i na strumień par/gazów odciąganych z głowicy. Ten ostatni strumień prowadzi się przez bezpośrednio następujący drugi oddzielnik gorący 9 w temperaturze 445°C .

Ze szlamu odpadkowego oddzielnika gorącego 6 oddestylowuje się w urządzeniu 7 do odparowywania rozprężeniowego pod próżnią 18 kg/h oleju rzutowego. Olej ten łączy się ze składającym się głównie z oleju szlamem odpadkowym [2 kg/h] drugiego oddzielnika gorącego 9 i przewodem 26 wtłacza do produktów wyprowadzonych z reaktora, zanim one osiągną oddzielnik gorący 6.

Szczytową frakcję z drugiego oddzielnika gorącego 9 prowadzi się w temperaturze 380°C przez 80 litrów katalizatora $\text{Ni-Mo-tlenek glinowy}$ w reaktorze 12. Po ochłodzeniu do temperatury 280°C otrzymuje się w oddzielniku międzystopniowym 14 154 kg/h oleju, który stosuje się do wytwarzania pasty węglowej. Strumień frakcji szczytowej z oddzielnika międzystopniowego 14 ogrzewa się do temperatury 390°C i prowadzi się w temperaturze 400°C przez 80 litrów katalizatora $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ w reaktorze 16. Po ochłodzeniu produktów reaktora 16 otrzymuje się z oddzielnika zimnego 18 54 kg/h produktu olejowego o zawartości 10 mg/kg zasadowego azotu i 15 mg/kg fenolowego tlenu. Olej ten składa się z 45% oleju lekkiego i 55% oleju średniego. Po 1-miesięcznym składowaniu występuje lekko żółte zabarwienie oleju, który początkowo wykazywał przezroczystość wody.

P r z y k ł a d V. /Droga postępowania według zastrz. 4 sposobu według wynalazku/.

W zgodnie z fig. 4 wyposażonym urządzeniu do uwodorniania prowadzi się próbę uwodorniania z subbitumicznym węglem. Przy tym do postaci zawiesiny miesza się 109 kg/h bezwodnego węgla [w przeliczeniu 100 kg/h węgla bezwodnego i bezpopiołowego] z 4 kg/h katalizatora i 87 kg/h oleju zawracanego. Zawiesinę tę nieprzerwanie tłoczy się za pomocą pompy wysokociśnieniowej 2 do podgrzewacza 4. Przed podgrzewaczem 4 wprowadza się gaz obiegowy, zawierający 85% objętościowych wodoru, w ilości $150\text{ m}^3/\text{h}$. Poza tym do brzości węglowej przed podgrzewaczem 4 wprowadza się domieszkę gorących ciekłych i gazowych produktów z reaktora ze złożem nieruchomym 25, wypełnionego 25 kg katalizatora Ni-Mo na nośniku z tlenku glinowego. W reaktorze 25 poddaje się obróbce cały olej rzutowy [25 kg/h] za pomocą $125\text{ m}^3/\text{h}$ świeżego wodoru w temperaturze 385°C pod ciśnieniem 15,2 MPa. Reaktor

fazy błotnej ma objętość 200 litrów, a eksploatuje się go w temperaturze 458°C pod ciśnieniem 15 MPa. Produkty te rozdziela się w gorącym oddzielniku 6 w temperaturze 450°C na strumień ciekłego szlamu odpadkowego i na strumień par i gazów, który po ochłodzeniu do temperatury 370°C prowadzi się przez reaktor 12 wypełniony 80 kg nieruchomego złoża katalizatorowego. Katalizatorem jest dostępny w handlu katalizator uwodorniania, składający się z siarczku wolframu i niklu na nośniku z tlenku glinowego. Ciśnienie w reaktorze tym wynosi 15 MPa, a temperatura 390°C. Produkty z reaktora 12 chłodzi się do temperatury 330°C, a z kolejno następującego oddzielnika międzystopniowego 14 można odbierać 87 kg/h mieszaniny olej średni/olej ciężki, którą w całości stosuje się jako olej zawracany.

Ze szlamu odpadkowego z oddzielnika gorącego 6 otrzymuje się w trakcie obróbki w odparowywalniku rzutowym 25 kg/h oleju rzutowego, który na drodze nasycenia kwasem siarkowodorowym zasiarcza się, a następnie, jak podano, uwodornia się i stosuje w dalszej przeróbce.

Występującą w postaci par i gazów frakcję szczytową z oddzielnika międzystopniowego o temperaturze 330°C ogrzewa się do temperatury 370°C i prowadzi przez reaktor 16 wypełniony 80 kg stałego katalizatora Ni-Mo-Al₂O₃, przy czym ciśnienie wynosi nadal 15 MPa i utrzymuje się temperaturę 375°C. Po ochłodzeniu produktów reakcji do temperatury 20°C otrzymuje się z oddzielnika zimnego 18 56,6 kg/h produktu olejowego, składającego się z 40% oleju lekkiego i 60% oleju średniego. Zawartość zasadowego azotu wynosi 8 mg/kg, a zawartość fenolowego tlenu około 15 mg/kg. Po upływie 1 miesiąca wobec wykluczenia dostępu powietrza i światła olej niezmiennie wykazuje przezroczystość wody.

P r z y k ł a d VI. /Przykład porównawczy bez rafinacji oleju zawracanego i produktu olejowego/.

Próbie przeprowadza się tak, jak w przykładzie II, lecz urządzenie nie zawiera ani reaktora ze złożem nieruchomym 12 za oddzielnikiem gorącym 6 ani reaktora ze złożem nieruchomym 16 za oddzielnikiem międzystopniowym 14. Ilość świeżego wodoru wynosi 100 m³/h. Godzinna ilość destylatu olejowego z odparowania rozprężeniowego szlamu odpadkowego wynosi 30 kg. Na drodze ochłodzenia par z oddzielnika gorącego 6 do temperatury 300°C otrzymuje się z oddzielnika międzystopniowego 14 124 kg/h oleju, łączy z destylatem otrzymanym ze szlamu odpadkowego i nieprzerwanie zawraca do wytwarzania pasty węglowej. Olej zawracany zawiera 45% oleju średniego, a resztę stanowi olej ciężki. W oddzielniku zimnym 18 otrzymuje się 49,5 kg/h produktu olejowego, zawierającego 23% oleju lekkiego i 77% oleju średniego. W oleju tym zawartość zasadowego azotu wynosi 0,76%, a zawartość fenolowego tlenu 2,7%. Początkowo żółtawo zabarwiony olej zabarwia się po upływie 1 miesiąca na czarno. Bez rafinacji oleju zawracanego i produktu olejowego otrzymuje się więc niższą wydajność i znacznie gorszą jakość oleju.

P r z y k ł a d VII. /Przykład porównawczy - rafinacja tylko produktu olejowego/.

Prowadzi się próbę tak jak w przykładzie VI, lecz za oddzielnikiem międzystopniowym 14 eksploatuje się reaktor ze złożem nieruchomym 16, wypełniony 160 kg katalizatora. Ilość świeżego wodoru wynosi 125 m³/h.

Jako produkt olejowy w oddzielniku zimnym 18 otrzymuje się 48,5 kg/h trwałego podczas składowania oleju o jasności wody. Składa się on z 42% oleju lekkiego i 58% oleju średniego. Zawartość zasadowego azotu wynosi 12 mg/kg. Jakość oleju jest zatem podobna, ale wydajność jest znacznie niższa niż w sposobie według wynalazku.

P r z y k ł a d VIII. /Przykład porównawczy - rafinacja całego oleju/. W próbie podobnej, jak w przykładzie II, pierwszy reaktor ze złożem nieruchomym 12 zawiera 160 kg katalizatora, zaś drugi reaktor ze złożem nieruchomym 16 nie jest eksploatowany. Ilość świeżego wodoru wynosi 125 m³/h, a w ciągu godziny otrzymuje się 20 kg destylatu ze szlamu odpadkowego. Z oddzielnika zimnego 18 otrzymuje się w ciągu godziny 55 kg oleju. Olej ten składa się z 36% oleju lekkiego i 64% oleju średniego. Zawartość azotu wynosi 100 mg/kg. Początkowo bezbarwny olej zabarwia się po upływie 1 miesiąca żółto. Wydajność w tej drodze

postępowania według stanu techniki jest dobra, lecz jakość oleju jest niewystarczająca.

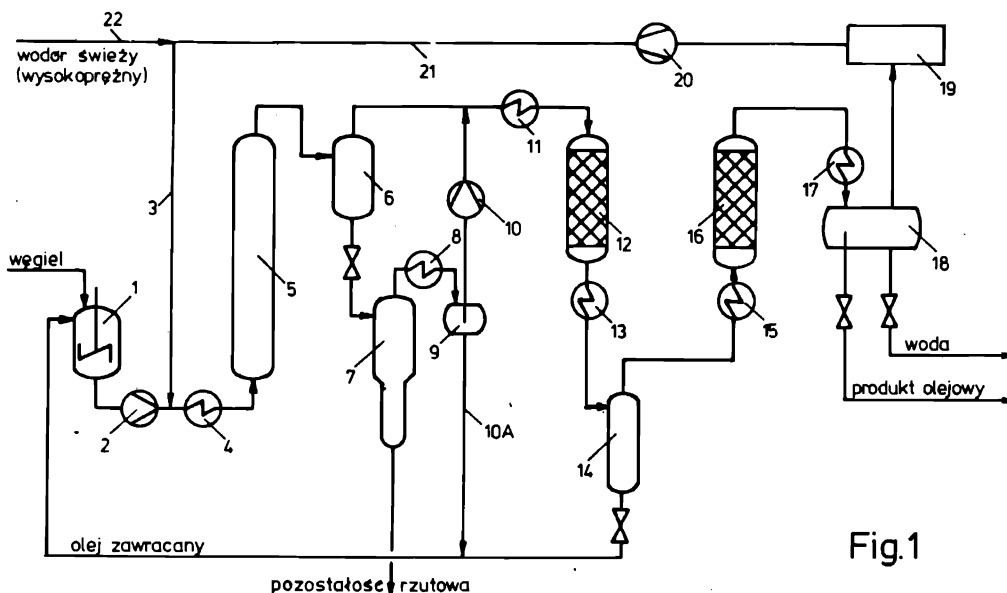
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób uwodorniania węgla z zastosowaniem uwodorniania w fazie błotnej i uwodorniania z katalizatorem w złożu nieruchomym, w którym do węgla wsadowego w fazie błotnej pod ciśnieniem powyżej 10 MPa i w temperaturze 450-500°C w obecności katalizatora dodaje się bezasfaltowy, pochodzący z procesu olej zarobowy /olej zawracany/ i wodoronośny gaz obiegowy, gazowe i w postaci par występujące produkty uwodorniania w fazie błotnej oddziela się w przynajmniej jednym oddzielniku gorącym od zawierającego stałe substancje szlamu odpadkowego, całą frakcję szczytową z tego oddzielnika gorącego w przynajmniej dwóch następnie dołączonych reaktorach ze złożem nieruchomym traktuje się uwodorniająco pod takim samym ciśnieniem jak w fazie błotnej, a produkt olejowy wobec równoczesnego oddzielenia gazu obiegowego po skropleniu występujących w postaci par produktów reakcyjnych z drugiego reaktora ze złożem nieruchomym odbiera się w oddzielniku zimnym, z n a m i e n n y t y m , że 75-100% oleju zawracanego, potrzebnego dla wytworzenia pasty węglowej, otrzymuje się z oddzielnika międzystopniowego, dołączonego za pierwszym układem reaktora ze złożem nieruchomym, przy czym co najwyżej 25% tego oleju zawracanego otrzymuje się ze szlamu odpadkowego z oddzielnika gorącego lub z oddzielników gorących, a frakcję szczytową z tego oddzielnika międzystopniowego poddaje się traktowaniu uwodorniającemu, rafinującemu i ewentualnie rozszczepiającemu w drugim układzie reaktora ze złożem nieruchomym, składającym się z jednego lub kilku reaktorów.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że za oddzielnikiem międzystopniowym dołączony jest drugi oddzielnik międzystopniowy, z którego drogą częściowego skraplania frakcji szczytowej otrzymuje się trwały podczas składowania, ale niezupełnie oczyszczony olej średni, a z oddzielnika zimnego otrzymuje się głównie olej lekki o jakości oleju wsadowego do reformowania.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m , że olej zawracany, otrzymany ze szlamu odpadkowego z oddzielnika gorącego i z ewentualnie obecnego drugiego oddzielnika gorącego, odprowadza się przed pierwszy oddzielnik gorący.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m , że olej, otrzymany ze szlamu odpadkowego z oddzielnika gorącego i z ewentualnie obecnego drugiego oddzielnika gorącego, wstępnie traktuje się uwodorniająco w dodatkowym reaktorze ze złożem nieruchomym poza obiegiem gazu i całą frakcję szczytową z tego reaktora jako olej zawracany doprowadza się do pasty węglowej przed ogrzewaniem lub podczas ogrzewania.



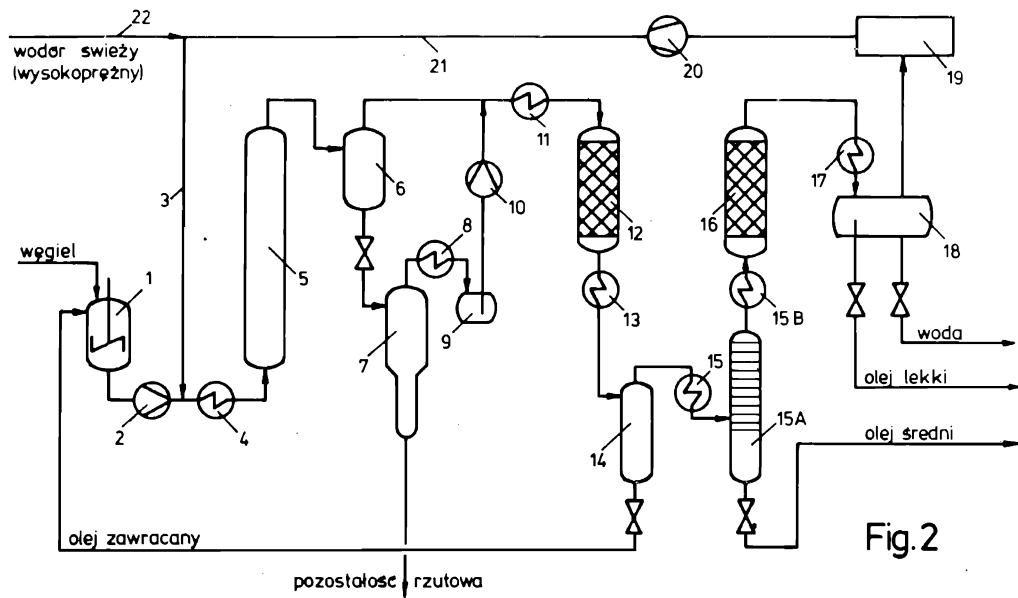


Fig. 2

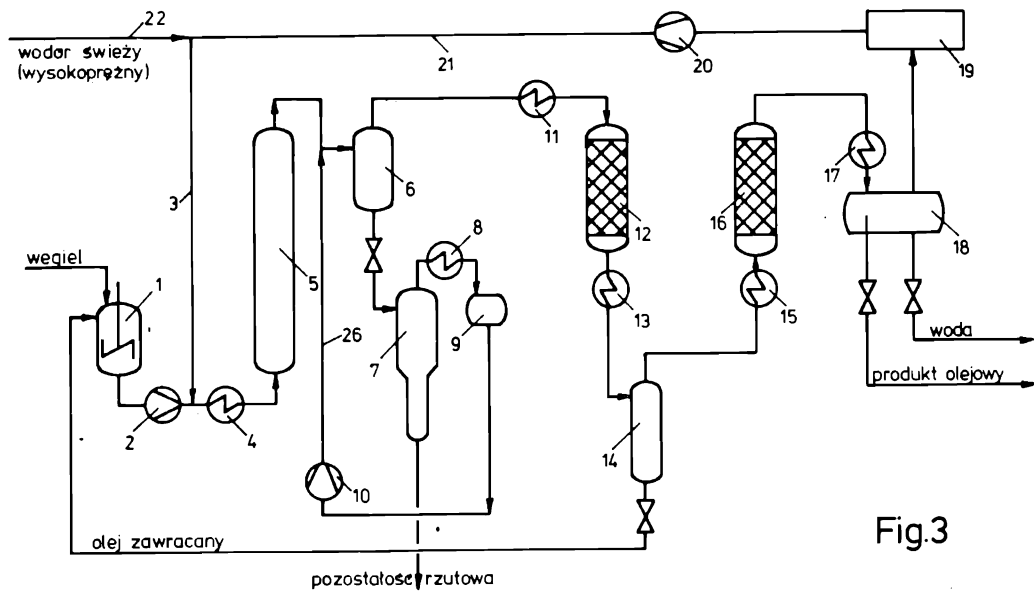


Fig. 3

