

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

93 616

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C10g 35/04

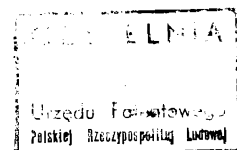
Zgłoszono: 09.06.72 (P. 155918)

Pierwszeństwo: 11.06.71 Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.²
C10G 35/04

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób konwersji węglowodorów

1

Wynalazek dotyczy sposobu konwersji węglowodorów, a w szczególności katalitycznego reformingu węglowodorów prowadzącego do wytworzenia produktów o wysokiej jakości i o takim zakresie temperatur wrzenia, jaki ma benzyna. W szczególności wynalazek dotyczy rozdzielania strumienia ze strefy reformingu katalitycznego celem otrzymania strumienia wodoru nadającego się do zawrótienia oraz odzyskania maksymalnych ilości płynnego gazu.

Produkty o wysokiej jakości i temperaturze wrzenia podobnej do benzyny, obejmujące węglowodory aromatyczne, jak benzen, toluen i ksyleny, można wytwarzać na drodze reformingu katalitycznego przepuszczając ropę naftową wraz z wodorem nad katalizatorem zawierającym platynę.

Co najmniej część wsadu ropy naftowej zostaje przetworzona w węglowodory aromatyczne. Jedną z głównych reakcji w reformingu katalitycznym jest odwodornianie naftenów.

W reakcji tej powstaje wodór. Znaczna część wytworzonego w reakcji reformingu wodoru zawracana bywa do procesów w celu utrzymania właściwej prężności cząstkowej wodoru nad katalizatorem w reaktorze, czyli w strefie reformingu. Tak więc, konieczne jest wydzielenie co najmniej części gazowego wodoru z mieszaniny reakcyjnej

* Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest James Douglas Weith

2

opuszczającej reaktor, przed zawróceniem wodoru ponownie do procesu. Rozdziału tego najczęściej dokonuje się przez ochłodzenie produktu opuszczającego reaktor w celu skroplenia produktów ciekłych, a następnie oddziela się fazę gazową wzbogaconą w wodór od cieczy. W niektórych przypadkach część reformowanego produktu można zawracać do separatora cieczy i oparów w celu zwiększenia czystości uzyskiwanego wodoru.

10 Inną reakcją, która zachodzi w procesie katalitycznego reformingu, jest hydrokraking, który powoduje rozrywanie cząsteczek węglowodorów na węglowodory o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, jak np. gazowe w warunkach normalnych węglowodory: metan, etan, propan, butan, 15 izobutan itp. Węglowodory o niskim ciężarze cząsteczkowym znajdujące się w produktach opuszczających strefę reformingu, jeśli są zawracane wraz z gazowym wodorem, wchodzi w inne reakcje i działają jako zanieczyszczenia. Dlatego węglowodory te należy wydzielić z produktu opuszczającego strefę reformingu. Chociaż węglowodory te stanowią zanieczyszczenie w zawracanym wodorze, to same przez się stanowią cenne produkty. W szczególności węglowodory C₃ i C₄ są użytecznymi surowcami w reakcji alkilowania lub w niektórych innych reakcjach, jak np. polimeryzacja. Ponadto węglowodory C₃-C₄ stanowią cenny gaz płynny (gazol). Wszystkie te, gazowe w warunkach normalnych, węglowodory należy wydzielić 30

z produktu opuszczającego strefę konwersji, np. strefę reformingu katalitycznego, przez zastosowanie dowolnej znanej metody włączając w to absorpcję i destylację frakcjonowaną prowadzącą do wytworzenia węglowodorów o temperaturach wrzenia zbliżonych do benzyny i o wysokiej jakości, następnie wydzielić strumień gazu płynnego oraz wodór obiegowy o wysokiej czystości.

W innych procesach konwersji węglowodorów tworzą się również gazowe w warunkach normalnych węglowodory. Do procesów takich należą hydrokraking, kraking katalityczny, kraking termiczny, izomeryzacje węglowodorów itp., w których powstają gazowe w warunkach normalnych węglowodory w ilościach mających znaczenie handlowe.

Dlatego istotne jest stosowanie odpowiednio efektywnych metod wydzielenia z mieszaniny opuszczającej strefę konwersji poszczególnych produktów wspomnianego typu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób konwersji węglowodorów prowadzący do wydzielenia z mieszaniny po konwersji poszczególnych produktów o wysokiej jakości.

Przede wszystkim, udoskonalony sposób reformingu katalitycznego węglowodorów prowadzi w sposób łatwy i ekonomiczny do wytworzenia strumienia wodoru obiegowego o wysokiej czystości, strumienia węglowodorów gazowych w warunkach normalnych w postaci ciekłej, oraz produktu o temperaturze wrzenia zbliżonej do temperatury wrzenia benzyny.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku proces konwersji węglowodorów obejmuje następujące etapy: konwersję węglowodorów ciekłych w warunkach normalnych zmieszanych z wodorem w strefie konwersji węglowodorów, dającą w produkcie opuszczającym strefę konwersji wodór, węglowodory gazowe w warunkach normalnych oraz węglowodory ciekłe w warunkach normalnych; rozdzielanie produktów opuszczających strefę konwersji w strefie rozdzielania niskociśnieniowego, dające strumień gazowego wodoru zanieczyszczonego węglowodorami oraz strumień ciekłych produktów rozdziału zawierający węglowodory gazowe i ciekłe w warunkach normalnych; kontaktowanie strumienia wodoru gazowego z poprzedniego etapu z częścią surowca, zawierającego węglowodory ciekłe w warunkach normalnych i rozdzielanie uzyskanej mieszaniny, celem otrzymania strumienia gazu wzbogaconego w wodór, oraz strumienia cieczy zawierającego węglowodory gazowe w warunkach normalnych; przepuszczanie części strumienia ciekłych surowców z poprzedniego etapu do strefy konwersji węglowodorów tak, aby co najmniej część węglowodorów ciekłych w warunkach normalnych przeszła do strefy konwersji, oraz etap wydzielenia z ciekłego produktu rozdziału niskociśnieniowego w etapie drugim produktów zawierających węglowodory ciekłe w warunkach normalnych od produktów zawierających węglowodory gazowe w warunkach normalnych.

Sposób według wynalazku ma zastosowanie w odniesieniu do reformingu katalitycznego. Chociaż korzystnie można go stosować w przypadku refor-

mingu, to jednak może być również wykorzystany do rozdzielania produktów z dowolnych reakcji konwersji węglowodorów, gdy w produkcie występują składniki nazywane tu ogólnie węglowodorami gazowymi w warunkach normalnych, oraz węglowodorami ciekłymi w warunkach normalnych, zmieszane z wodorem.

Odpowiednimi surowcami do reformingu katalitycznego są surowce zawierające zarówno nafteny, jak i parafiny w dużych stężeniach. Surowce takie obejmują frakcje ropy naftowej o wąskim zakresie temperatury wrzenia, czyste substancje jak cykloheksan, metylocykloheksan i metylocyklopentan oraz ich mieszaniny. Szczególnie korzystnymi surowcami są frakcje lekkie i ciężkie ropy naftowej wraz z frakcją wrzącą między około 32 i 232°C, jako najkorzystniejszą do reformingu katalitycznego.

Typowymi katalizatorami stosowanym w reformingu katalitycznym są katalizatory platynowe na tlenku glinu. Katalizatory te mogą zawierać znaczne ilości platyny, lecz ze względów ekonomicznych ilość platyny zawiera się zwykle od około 0,5 do 5% wagowych. Katalizatory mogą być promotowane innymi składnikami metalicznymi, jak ren, celem zwiększenia stabilności w reakcji reformingu. Ponadto katalizatory do reformingu można także promotować halogenami celem zwiększenia ich kwasowości.

Typowymi parametrami prowadzenia procesów reformingu katalitycznego są temperatury od około 260 do 566°C, najkorzystniej od około 316 do 538°C, ciśnienia od około 4,4 do 83 atm, najkorzystniej od około 7,8 do 21,4 atm, liniowa szybkość przepływu cieczy, czyli objętość ciekłego surowca podawanego na godzinę w temperaturze 15°C odniesiona do objętości katalizatora w granicach od 0,2 do około 40, a także obecność gazu zawierającego wodór w ilości odpowiedniej do wytworzenia stosunku molowego wodoru do węglowodoru od około 0,5:1 do około 15:1.

Katalizator może stanowić złoże nieruchome lub szereg złoży nieruchomych, złoże ruchome lub złoże fluidalne, przy czym sposoby te są znane w technologii konwersji węglowodorów.

Przy reformingu katalitycznym w złożu nieruchomym można zastosować szereg złoży katalizatora umieszczonych w jednym reaktorze lub też, korzystniej, szereg odrębnych reaktorów. Trzy lub cztery reaktory z pojedynczymi złożami stanowią typową instalację do reformingu ropy naftowej.

Znamienne cechy niniejszego wynalazku można łatwiej zrozumieć w porównaniu z dotychczasowym stanem techniki. Dotychczas produkt wychodzący z reaktora do reformingu katalitycznego po ochłodzeniu rozdzielano w separatorze niskociśnieniowym pracującym pod ciśnieniem zasadniczo takim samym jak ciśnienie w reaktorze reformingu. Termin „zasadniczo to samo ciśnienie” oznacza, że różnica ciśnień między reaktorem i separatorem jest równa zwykłemu spadkowi ciśnienia związanemu z oporami przepływu przez układ. Strumień gazu zawierającego wodór wydziela się z separatora niskociśnieniowego i spręża co najmniej do ciśnienia o 3,4 atm wyższego, niż ciś-

nienie panujące w separatorze niskociśnieniowym, a następnie miesza się powtórnie z cieczą odprowadzającą z separatora niskociśnieniowego.

Uzyskaną mieszaninę rozdziela się powtórnie w separatorze wysokociśnieniowym, uzyskując strumień gazu zawierającego wodór o wyższej czystości, niż wodór uzyskiwany z separatora niskociśnieniowego. Powtórne kontaktowanie gazu i cieczy pod wyższym ciśnieniem prowadzi do zaabsorbowania w cieczy większych ilości węglowodorów gazowych w warunkach normalnych. Część produktów konwersji można również wprowadzić do co najmniej jednego z separatorów, celem ułatwienia oczyszczania uzyskiwanego wodoru.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku gaz uzyskiwany z separatora niskociśnieniowego nie jest mieszany po sprężeniu z cieczą uzyskiwaną z tego separatora, lecz zostaje zmieszany przynajmniej z częścią świeżego surowca węglowodorowego. Ponieważ surowiec stanowi zwykle ciekłą mieszaninę węglowodorów prawie nie zawierającą węglowodorów gazowych w warunkach normalnych (to jest węglowodorów C_1 do C_4), przeto mieszanina ta posiada większą zdolność absorpcyjną niż ciecz z separatora niskociśnieniowego. W szczególności, jeśli ciekłym surowcem do reformingu węglowodorów jest frakcja ropy naftowej, to wówczas surowiec — na skutek wyższego stężenia parafin i nftenów niż produkt reformingu — posiada większą zdolność absorpcyjną węglowodorów gazowych w warunkach normalnych, niż produkt bardziej wzbogacony w związki aromatyczne. Tak więc świeży surowiec naftowy umożliwia wytwarzanie strumienia bardziej czystego wodoru, oraz uzyskiwanie większych ilości gazu płynnego, niż przy zastosowaniu produktu reformingu.

Sprężony gaz można kontaktować z cieczą w konwencjonalnej przeciwprądowej kolumnie absorpcyjnej. Jeśli stosunek oparów do cieczy jest wysoki, to znaczy większy niż 2:1, tak jak to się zdarza w procesach reformingu katalitycznego, to wówczas mieszanie bezpośrednie w procesie sprężonego gazu i świeżego surowca, a następnie rozdzielanie faz przy względnie wysokim ciśnieniu, jest rozwiązaniem najkorzystniejszym.

Termin „względnie wysokie ciśnienie” i „separator wysokociśnieniowy” oznacza ciśnienie co najmniej o 3,4 atmosfery wyższe niż ciśnienie panujące w separatorze niskociśnieniowym. Korzystne jest jeśli to „wysokie ciśnienie” jest co najmniej o 6,8 atm wyższe niż „ciśnienie niskie”. Tak więc termin „ciśnienie wysokie” jest terminem względnym i wskazuje na różnicę ciśnień między dwiema strefami rozdzielania, a nie odnosi się do ciśnień absolutnych. W przypadku instalacji do reformingu, jeśli separator niskociśnieniowy pracuje w zakresie ciśnień od około 4,4 do 14,6 atm, to wówczas separator wysokociśnieniowy pracuje w zakresie od 7,8 do 21,4 atm. Jeśli w separatorze niskociśnieniowym panuje ciśnienie 14,6 do 24,8 atm, to w separatorze wysokociśnieniowym wynosić ono będzie od około 18,0 do około 35,0 atm. Korzystne jest jeśli oba separatory wysokociśnieniowy i niskociśnieniowy utrzymywane są w temperaturze od około 16 do 49°C.

Jak z powyższego wynika, przy kontaktowaniu surowca ciekłego w warunkach normalnych ze strumieniem gazu wychodzącym z separatora niskociśnieniowego, korzystnie sprężonego, zawierającego wodór zanieczyszczony węglowodorami, szczególnie węglowodorem o C_1 po rozdzieleniu, uzyskuje się wzbogacony w wodór strumień gazu o zmniejszonej zawartości węglowodorów, które zostają zaabsorbowane w ciekłym surowcu. Korzystnie jest, jeśli przynajmniej część wzbogaconego wodoru zwracana jest do strefy konwersji węglowodorów, jak na przykład do reformingu katalitycznego. Stosując sposób według wynalazku można otrzymać wodór o czystości co najmniej 80% molowych.

Świeży surowiec węglowodorowy zawierający węglowodory gazowe można następnie skierować bezpośrednio do strefy konwersji bez uprzedniego usunięcia zaabsorbowanych węglowodorów gazowych. Zaabsorbowane węglowodory przechodzą w niezmienionej postaci przez strefę konwersji i znajdują się następnie w cieczy uzyskiwanej z separatora niskociśnieniowego. W celu całkowitego odzyskania węglowodorów gazowych w szczególności w postaci gazu płynnego, ze strumienia produktów konwersji węglowodorów, ciekły strumień z separatora niskociśnieniowego rozdziela się na strumień gazowy zawierający węglowodory gazowe i strumień węglowodorów ciekłych w warunkach normalnych. Na ogół, ciecz z separatora niskociśnieniowego zawiera niewielkie ilości wodoru. Wodór ten zostaje usunięty wraz z węglowodorami gazowymi w warunkach normalnych. Rozdział ten można przeprowadzić w strefie frakcjonowania. W reformingu katalitycznym stosuje się aparat zwany stabilizatorem produktu lub debutanizatorem. Debutanizer jest aparatem ogólnie znanym; w szczycie i w dole aparatu temperatura wynosi odpowiednio około 82—93°C i 232—260°C, zaś ciśnienie w górnej części aparatu wynosi 12,9—21,4 atm.

Świeży surowiec, zawierający zaabsorbowane gazowe węglowodory można również skierować do strefy rozdziału, czyli odpędzania, dla uzyskania wolnego od lekkich węglowodorów surowca w celu zawrócenia do strefy konwersji węglowodorów. W odpędzanych oparach zawarte są węglowodory gazowe w stanie normalnym, oraz ciekły strumień węglowodorów C_3 i C_4 . Celem maksymalnego odzyskania węglowodorów gazowych w warunkach normalnych, oraz gazu płynnego, z produktu odpuszczającego strefę konwersji, strumień ciekły z separatora niskociśnieniowego rozdziela się również na węglowodory gazowe, gaz płynny i ciekłe węglowodory w debutanizerze, w sposób uprzednio opisany.

Odpędzanie może stanowić wstępne rozfrakcjonowanie, w którym surowiec węglowodorowy zawierający zaabsorbowane gazowe węglowodory rozdziela się na frakcję gazową C_1 — C_4 i ciekłą w warunkach normalnych frakcję ponad C_5 . Jeśli świeżym surowcem jest ropa naftowa i procesem konwersji węglowodoru jest reforming, to wówczas odpowiednimi warunkami odpędzania są następujące parametry: temperatura szczytu kolumny 71—77°C, temperatura dołu kolumny 138—149°C i

ciśnienie na szczycie dla tych temperatur 11,2—12,9 atm.

Debutanizer działa dokładniej frakcjonująco, ponieważ produkt typowy z reformingu zawiera bardziej zróżnicowaną mieszaninę węglowodorów, niż surowiec wprowadzany do strefy konwersji, co daje bardziej dokładne rozdzielanie, tak iż węglowodory C_5 i cięższe nie są odprowadzane z górnej części kolumny.

Co najmniej część strumienia gazowego uzyskiwanego z kolumny odpędowej i debutanizera poddaje się kondensacji, a następnie rozdziela, uzyskując strumień gazowy zawierający metan i etan, oraz gaz płynny. Korzystnie jest oba strumienie z obu aparatów wspólnie zmieszać, a następnie ochłodzić, celem wywołania kondensacji a następnie rozdzielić.

Jeśli poddaje się odpędzaniu surowiec węglowodorowy zawierający zaabsorbowane węglowodory, to wówczas korzystnie jest odbierać frakcję węglowodorów C_5 i lżejszych oraz frakcję węglowodorów C_6 i cięższych. Celem możliwie pełnego uzyskania gazu płynnego, frakcję C_5 i lżejszych węglowodorów wprowadza się następnie do debutanizera wraz z cieczą uzyskaną z separatora niskociśnieniowego. Zapobiega to przechodzeniu znaczniejszych ilości węglowodorów C_5 przez strefę reformingu, co mogłoby prowadzić do dezaktywacji katalizatora. Należy jednak zauważyć, że odpędzanie węglowodorów C_4 lub C_5 przebiega lepiej przy zastosowaniu kolumny odpędowej. Praca instalacji do reformingu działająca sposobem według wynalazku jest możliwa z dowolnym typem kolumny odpędowej lub nawet bez niej.

Prowadzenie konwersji węglowodorów w sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie wodoru o wysokiej czystości, odpowiedniego do zwracania do procesu, jak również nadającego się do wykorzystania w innych procesach rafineryjnych. Możliwe jest również maksymalne uzyskiwanie gazu płynnego z produktów opuszczających strefę konwersji.

Na załączonym rysunku, przedstawiono schemat urządzenia do wytwarzania wysokooktanowego paliwa silnikowego oraz gazu płynnego na drodze reformingu katalitycznego bezpośrednio destylowanej frakcji ropy naftowej (ligroiny), z której usunięto węglowodory C_5 i niższe oraz poddano działaniu wodoru.

W przykładzie tym zastosowano kolumnę odpędową do usuwania gazu płynnego i węglowodorów gazowych zaabsorbowanych ze sprężonego gazu w świeżym surowcu.

Frakcję ropy naftowej otrzymaną ze wstępnego przerobu petrochemicznego, w którym usunięto siarkę i uwolniono tę frakcję od węglowodorów C_5 i lżejszych, wprowadza się do instalacji przewodem 11. Przed wprowadzeniem surowca do reaktora reformingu 4 zostaje on wykorzystany wstępnie do oczyszczania sprężonego wodoru w przewodzie 8 celem zwiększenia uzysku gazu płynnego.

Surowiec naftowy, uzyskany w sposób opisany poniżej, wprowadza się do reaktora 4 przewodem 1 i miesza się z zawracanym wodorem z przewodu

2, zaś mieszaninę przewodem 3 kieruje się do reaktora reformingu 4. Reaktor zawierający konwencjonalny katalizator platynowy, wytwarza z surowca naftowego, wysokiej jakości produkt węglowodorowy o temperaturze wrzenia zbliżonej do benzyny. Produkt z reaktora 4 odprowadza się przewodem 5. Produkt zawiera wodór, węglowodory gazowe w warunkach normalnych, oraz wysokiej jakości produkt o temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia benzyny. Produkt opuszcza reaktor 4 w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem około 21,4 atm, a następnie zostaje schłodzony w sposób nie pokazany na rysunku i przechodzi do separatora niskociśnieniowego 6. Separator 6 pracuje w temperaturze 38°C i pod ciśnieniem 19,4 atm. Spadek ciśnienia spowodowany jest jedynie oporami przepływu przez przewód 5. Z separatora 6 przewodem 7 odprowadza się strumień cieczy zawierającej węglowodory ciekłe, resztkowe ilości wodoru oraz węglowodory gazowe w warunkach normalnych. Przewodem 8 odprowadza się ze szczytu separatora 6 strumień gazów, zawierający wodór, węglowodory gazowe w warunkach normalnych, oraz niewielką ilość ciekłych węglowodorów. Gaz ten zostaje sprężony w kompresorze 9 do ciśnienia około 26,5 atm, a następnie w przewodzie 10 zostaje zmieszany ze świeżym surowcem doprowadzonym przewodem 11. Mieszaninę z przewodem 12 doprowadza się do wymiennika ciepła 13, gdzie zostaje ochłodzona do temperatury 38°C przez odebranie ciepła wytworzonego podczas sprężania, a następnie ochłodzoną mieszaninę przeprowadza się przewodem 14 do separatora wysokociśnieniowego 15.

W separatorze 15, w którym panuje ciśnienie 26,2 atm rozdziela się mieszaninę świeżego surowca naftowego i oparów z separatora niskociśnieniowego. Gaz usuwa się przewodem 16; zawiera on więcej czystego wodoru i mniej węglowodorów gazowych i ciekłych w warunkach normalnych niż gaz w przewodzie 8. Część oczyszczonego gazu kierowana jest przewodem 2, jako wodór obiegowy, zaś resztę wodoru stanowiącą produkt wodorowy netto reaktora 4 odprowadza się przewodem 17 do innych instalacji rafineryjnych.

Ciecz odprowadzana dołem separatora 15 zawiera świeży surowiec naftowy z zaabsorbowanymi w nim węglowodorami gazowymi w warunkach normalnych. Ten bogaty olej kierowany jest przewodem 18 do kolumny odpędowej 19, w której zaabsorbowane węglowodory gazowe w warunkach normalnych oddziela się od świeżego surowca naftowego. Kolumna odpędowa 19 jest konwencjonalną kolumną odpędową lub frakcjonującą, pracującą w warunkach normalnie stosowanych w takich przypadkach. Z góry tej kolumny odprowadza się frakcję parową przewodem 20; frakcja ta zawiera węglowodory gazowe w warunkach normalnych. Jeśli frakcja górna z kolumny odpędowej 19 zawiera węglowodory C_1 do C_4 oraz resztkowe ilości wodoru, to wówczas gaz płynny uzyskuje się przepuszczając tę frakcję przewodem 20a do kondensatora 27 i gaz płynny oddziela się w sposób opisany niżej. Korzystnie jest, jeśli produkt górny z kolumny odpędowej 19 zawiera węglowo-

dory $C_1 - C_5$ i wówczas przeprowadza go się przewodem 20 do debutanizera 25, a gaz płynny zawarty w tej frakcji wydziela się wraz z gazem płynnym zawartym w cieczy odprowadzonej z separatora niskociśnieniowego 6. Kolumnę odpędową 19 można w celu zwiększenia stopnia rozdziału zraszać zawrotem stanowiącym część produktu górnego, zgodnie z normalnie stosowanymi metodami.

Surowiec naftowy uwolniony od węglowodorów gazowych w warunkach normalnych i w korzystnym przypadku od węglowodorów C_5 i lżejszych odprowadzany jest przewodem 21 do kotła 22, gdzie oddaje ciepło bogatemu olejowi kierowanemu do kolumny odpędowej 19 celem odpędzenia gazowych węglowodorów. Kocioł 22 może być dodatkowo ogrzewany, co nie zostało pokazane na rysunku. Część tak podgrzanej ropy przechodzi przewodem 23 celem dostarczenia ciepła odparowania. Pozostałą frakcję, korzystnie jeśli posiada ona własności fizyczne identyczne ze świeżym surowcem wprowadzanym przewodem 11, usuwa się przewodem 1 i wprowadza do reaktora 4 jako surowiec reformingu.

Ciecz z usuniętą z separatora niskociśnieniowego 6 ogrzewa się przeponowo w wymienniku ciepła 24 ciepłem produktu z dolnej części debutanizera, doprowadzonego przewodem 33. Ogrzana ciecz z separatora niskociśnieniowego przechodzi do debutanizera 25, gdzie oddzielone zostają węglowodory gazowe w stanie normalnym, korzystnie w mieszaninie z górnym produktem z kolumny odpędowej doprowadzanym przewodem 20, od produktu o temperaturze wrzenia zbliżonej do benzyny. Debutanizer 25 jest konwencjonalnym urządzeniem frakcjonującym. Ciepło do tego urządzenia (zwane również stabilizatorem produktu) doprowadza się przez wyprowadzanie frakcji dolnych przewodami 33 i 35 do podgrzewacza 36. Ogrzana ciecz przechodzi następnie przewodem 37 do debutanizera 25 celem pokrycia zapotrzebowania ciepła do destylacji frakcjonowanej. Pozostała część cieczy z dołu debutanizera 25 przechodzi przewodem 33 do wymiennika ciepła 22, dostarczając część ciepła niezbędnego do pracy kolumny odpędowej 19, a następnie przechodzi do wymiennika ciepła 24 celem wstępnego ogrzania cieczy z separatora niskociśnieniowego kierowanej do debutanizera 25. Częściowo ochłodzone produkty dolne z debutanizera, zawierające węglowodory o temperaturze wrzenia zbliżonej do benzyny zostają schłodzone w wymienniku ciepła 34 i wyprowadzone przewodem 33.

Usuwane przewodem 26 produkty górne z debutanizera 25 stanowią frakcję parową, zawierającą resztkowe ilości wodoru zawartego uprzednio w cieczy z separatora niskociśnieniowego 7 i z separatora wysokociśnieniowego 15 oraz rozpuszczone gazowe węglowodory. Tę mieszaninę parową można również zmieszać z oparami wyprowadzonymi przewodem 20a z kolumny odpędowej 19 i uzyskany strumień skierować do kondensatora 27 celem wykroplenia węglowodorów C_3 i C_4 . Uzyskaną mieszaninę dwufazową odprowadza się przewodem 28 i kieruje do separatora 29, z którego strumień gazów odlotowych zawierających wodor,

metan i etan odprowadza się przewodem 30. Ten gaz nadaje się do użycia jako paliwo w innych oddziałach rafinerii. Strumień ciekły zawierający gaz płynny usuwa się z separatora 29 przewodem 31 i jego część przewodem 32 kieruje się jako zawrót (orosienie) do górnej części debutanizera 25. Pozostała część cieczy wprowadzona przewodem 31 stanowi produkt netto — gaz płynny (LPG).

W odniesieniu do przedstawionego opisu i rysunku przedstawiono niżej dane, dotyczące poszczególnych strumieni. Wiążą się one z podanym wyżej opisem mającym na celu ukazanie korzyści uzyskiwanych w wyniku kontaktowania oparów z separatora niskociśnieniowego ze świeżym surowcem, a mianowicie zwiększenia czystości wodoru, oraz zwiększenie uzysku gazu płynnego. Wielkości strumieni podane w tablicy 1 wyrażono w molach na godzinę.

Jako alternatywna metoda wykorzystania sposobu według wynalazku omówiony zostanie inny przykład. Jedyną modyfikacją w omawianej niżej instalacji jest brak kolumny odpędowej. Tak więc świeży surowiec kontaktuje się ze sprężonymi oparami z separatora niskociśnieniowego 6 w przewodzie 12. Mieszanina surowca i oparów zostaje ochłodzona i przeprowadzona do separatora wysokociśnieniowego 15 w sposób opisany wyżej. Jako ciecz wzbogaconą z dołu separatora wysokociśnieniowego 15 usuwa się przez przewód 18 strumień ciekły stanowiący świeży surowiec naftowy, zawierający zaabsorbowane gazowe węglowodory. Ten strumień wzbogaconego oleju przechodzi bezpośrednio z przewodu 18 do przewodu 1. W tej metodzie ciecz z separatora wysokociśnieniowego przechodzi bezpośrednio do strefy reakcji, a nie jest wprowadzona do kolumny odpędowej. Strumień w przewodzie 1 pochodzi wyłącznie z separatora wysokociśnieniowego 15. W reformingowej wersji reaktora 4 węglowodory gazowe w warunkach normalnych przechodzą przez sekcję reakcyjną i co najmniej część z nich zostaje ostatecznie zaabsorbowana w cieczy usuwanej z separatora niskociśnieniowego 6 przewodem 7.

Ciecz usuwaną z separatora niskociśnieniowego 6 przepompowuje się przez przewód 7 i ogrzewa przeponowo za pomocą obracających produktów reformingu w wymienniku ciepła 24. Ogrzana ciecz z separatora niskociśnieniowego przechodzi przewodem 7 do debutanizera 25, w którym gazowe węglowodory oddziela się od produktów o temperaturze wrzenia zbliżonej do benzyny, wyprodukowanych w reaktorze 4.

Część substancji odprowadzanej z dolnej części debutanizera 25 przesyła się do podgrzewacza 36, a następnie zwraca do debutanizera. Produkt reformingu wyprowadzany przewodem 33 stosuje się do podgrzewania wstępnego cieczy z separatora niskociśnieniowego kierowanej do butanizera.

Produkt górny z debutanizera 25, odprowadza się przewodem 26. Stanowi on frakcję parową złożoną z wodoru i węglowodorów w stanie normalnym zawartych pierwotnie w cieczy odprowadzanej z separatora niskociśnieniowego 6. Opary te kieruje się do kondensatora 27 w celu wykroplenia węglowodorów C_3 i C_4 .

Tablica I

Składniki	Rx Produkt 5	LPS Ciecz 7	LPS Opary 8	Świeży Surowiec 11'	HPS Opary 16	HPS Ciecz 18
H2	9837.32	9.44	9827.87	.00	9807.98	19.88
C1	1285.72	9.86	1275.86	.00	1255.01	20.85
C2	579.87	19.57	560.30	.00	521,93	38.37
C3	308.78	33.65	275,13	.00	221,58	53,54
IC4	85.64	18.80	66.84	.00	43,46	23,39
NC4	111.64	31.22	80.42	.00	46,28	34,14
IC5	109.75	52.32	57.43	.00	21,38	36,05
NC5	65.53	35,43	30.09	.00	9,47	20,62
C6+	1166.26	1069.06	97.19	1242.00	48.98	1290.21
Suma	13550.54	1279.35	12271.13	1242.00	11976.07	1537.05

Rx — Reaktor
LPS — Separator niskociśnieniowy
HPS — Separator wysokociśnieniowy

Tablica II

Składniki	RX Produkt 5	LPS Ciecz 7	LPS Opary 8	HPS Opary 16	HPS Ciecz 18 (=1)
H2	9858,00	10,08	9847,92	9827,23	20,68
C1	1432,49	11,79	1420,71	1396,71	23,99
C2	836,87	30,05	806,82	750,23	56,59
C3	571,15	64,86	506,29	407,26	99,03
IC4	146,58	33,07	113,52	73,97	39,54
NC4	186,79	53,50	133,29	76,99	56,30
IC5	110,53	53,33	57,20	21,56	35,64
NC5	66,11	36,12	29,99	9,57	20,42
C6+	1165,06	1069,02	96,06	50,52	1286,46
Suma	14373,58	1361,83	13011,80	12614,04	1638,65

Rx — Reaktor
LPS — Separator niskociśnieniowy
HPS — Separator wysokociśnieniowy

Węglowodory C₃ i C₄ zawraca się jako orosienie lub odprowadza jako gotowy produkt.

W tablicy II przedstawiono ilości w poszczególnych strumieniach w opisanym powyżej przypadku. Korzyść ze stosowania sposobu według wynalazku, to jest kontaktowania oparów z separatora niskociśnieniowego ze świeżym surowcem naftowym wynika z danych przedstawionych w tablicy II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konwersji węglowodorów, w którym odzyskuje się obiegowy strumień gazowego wodoru o wysokiej czystości, przy czym strumień wpływający z niskociśnieniowej strefy konwersji dzieli się na strumień wodoru zanieczyszczony węglowodorami i strumień cieczy, strumień gazowego wodoru miesza się z aktywnym węglowodorem i z mieszaniny w strefie oddzielania oddziela się od składników ciekłych obiegowy strumień gazowego wodoru, zawracany do strefy konwersji, do strefy konwersji doprowadza się w całości lub w części przeznaczone do traktowania obiegowym strumieniem wodoru składniki ciekłe, oddzielane w dru-

giej strefie oddzielania, podczas gdy opuszczające niskociśnieniową strefę oddzielania ciekłe węglowodory przeznaczone do zmieszania ze strumieniem gazowego wodoru stosuje się jako wyjściowy wsad procesu konwersji, a ze strumienia cieczy niskociśnieniowej ze strefy oddzielania oddziela się stanowiące produkt strumienie węglowodorów, ciekły w warunkach normalnych i gazowy w warunkach normalnych, **znamienny tym**, że surowiec doprowadza się między separatorom niskociśnieniowym a wysokociśnieniowym, gdzie spełnia on rolę absorbera dla strumienia gazowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że od oddzielonego w drugiej strefie oddzielania ciekłego składnika, przed jego doprowadzeniem do strefy reakcji oddziela się strumień węglowodorów gazowy w warunkach normalnych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gazowego wodoru z etapu drugiego spręża się przed poddaniem kontaktowaniu z surowcem zawierającym węglowodory ciekłe w warunkach normalnych, zaś uzyskaną mieszaninę rozdziela się pod względnie wysokim ciśnieniem w strefie rozdziału wysokociśnieniowego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ciśnienie w strefie rozdziału wysokociśnieniowego utrzymuje się na poziomie co najmniej 3,4 atm wyższym od ciśnienia w strefie rozdziału niskociśnieniowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie konwersji prowadzi się reforming katalityczny.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że

ciśnienie w strefie rozdziału niskociśnieniowego wynosi około 4,4—14,6 atm, zaś ciśnienie w strefie rozdziału wysokociśnieniowego wynosi około 7,8 — 21,4 atm.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że ciśnienie w strefie rozdziału niskociśnieniowego wynosi 14,6 — 24,8 atm, zaś ciśnienie w strefie rozdziału wysokociśnieniowego wynosi około 18,0—35,0 atm.

