



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-01874**

(22) Data de depozit: **27.10.1995**

(30) Prioritate: **28.10.1994 GB 9421734.6;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1999 BOPI nr. **12/1999**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4917787

(71) Solicitant: **BP CHEMICALS LIMITED, LONDRA, GB;**

(73) Titular: **BP CHEMICALS LIMITED, LONDRA, GB;**

(72) Inventatori: **GRIFFITHS DAVID CHARLES, ESHER, GB; PALMER KEITH WILLIAM, ADDLESTONE, GB; REID IAN ALLAN BEATTIE, SOUTHFIELDS, GB;**

(74) Mandatar: **CABINET ENPORA S.R.L. (AGENȚIE INTERNAȚIONALĂ DE BREVETE ȘI MĂRCI) BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU PENTRU CONVERSIA AMESTECURILOR
DE HIDROCARBURI ÎN OLEFINE, GAZ DE SINTEZĂ SAU
AMESTECURI ALE ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru conversia amestecurilor de hidrocarburi lichide care conțin parafină, în olefine, gaz de sinteză sau amestecuri ale acestora, care constă într-o primă etapă de conversie parțială a hidrocarburilor cu un gaz conținând oxigen molecular, în prezență de catalizator, la un raport stoichiometric amestec de hidrocarburi/oxigen, superior raportului stoichiometric necesar pentru combus-

ția completă la bioxid de carbon și apă, cu obținerea unui depozit de carbon în camera de reacție, urmată de a doua etapă de decocsificare prin înlocuirea periodică a amestecului de hidrocarburi și gaz conținând oxigen, cu un curent gazos care conține un combustibil bogat în carbon.

Revendicări: 15

RO 115255 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru conversia amestecurilor de hidrocarburi în olefine, gaz de sinteză sau amestecuri ale acestora, folosit pentru îndepărtarea depozitelor de cărbune din camera de reacție.

Se știe că, o problemă asociată cu procesele de conversie a hidrocarburilor, în special, în procesele catalitice la temperaturi ridicate este depunerea de cărbune în camera de reacție. Depunerea de cărbune sau cocsificarea poate fi pe pereții camerei de reacție și/sau pe suprafața catalizatorului localizat în camera de reacție. Depunerea de cocs pe pereții reactorului reduce transferul de căldură, ceea ce duce, în final, la mărirea căderilor de presiune și, în final, la o scădere a eficienței rezultând o scădere a conversiei și/sau a selectivității.

Depunerea de carbon pe catalizatori și pe pereții camerei de reacție este, în general, o mare problemă pe parcursul prelucrării materiilor prime hidrocarbonate grele. Nevolatilitatea relativă a moleculelor face să apară condensarea în porii catalizatorului sau pe pereții reactorului, în special și, odată condensate, reacțiile de formare a cocsului, cum ar fi, polimerizarea și dehidrogenarea sunt accelerate. Materiile prime conținând reziduuri, în particular, au o tendință mare spre depunerea de carbon.

Aceasta, se datorează, atât efectului fizic, cât și celui chimic. Materiile prime conținând reziduuri de la procedeele în vacuum sunt, fie constituite în mod normal, din molecule foarte mari, denumite asfaltene, care pot să fiarbă la temperaturi peste 1000°C. Nevolatilitatea unor asemenea molecule accelerează cocsarea. Suplimentar, reziduurile conțin cantități relativ mari de molecule aromatice. Acestea au un conținut scăzut, respectiv, un raport scăzut hidrogen/carbon și pot acționa ca nuclee pentru cocsare prin reacțiile de polimerizare.

Când depunerea de carbon atinge nivele intolerabile, procedeu trebuie stopat și carbonul trebuie îndepărtat. În mod caracteristic, îndepărtarea carbonului sau decocsarea este efectuată prin gazeificare în prezența aburului sau prin ardere în prezența aerului sau o combinație între ambele. În fiecare caz se cere căldura din exterior. Alternativ, se pot utiliza jeturi de apă sub presiune în vederea eliminării straturilor de carbon (tăiere cu jet de apă) de pe pereții reactorului. Odată ce carbonul a fost îndepărtat, procesul poate fi repornit. Dezavantajul cel mai mare al acestei metode de tratare este pierderea de timp, de la oprirea și până la repornirea procesului.

Brevetul **US 4917787** prezintă un procedeu destinat înlăturării problemelor mai sus-menționate, prin dezvoltarea unei decocsări pe linie (pe flux), în care procesul de cracare este oprit periodic și materia primă hidrocarbonată este înlocuită cu un flux ce conține abur, pe o perioadă de timp suficientă să reducă depozitele de carbon. Alimentarea cu hidrocarbură să reducă depozitele de carbon. Alimentarea cu hidrocarbură este oprită în timp ce se menține o alimentare de metan-hidrogen/oxigen la un arzător. Este adăugat abur suplimentar în reactor și decocsarea este efectuată prin acțiunea aburului la temperaturi, de peste 1200°C, care gazeifică carbonul în regiunea de piroliză a reactorului.

Conform invenției, s-a stabilit că decocsarea pe linie (pe flux) poate fi încorporată în procedeu de conversie a hidrocarburilor, în care agentul de decocsare este un amestec de combustibil gazos și un gaz conținând oxigen.

Procedeu pentru conversia amestecurilor de hidrocarburi, conform invenției, cuprinde următoarele etape:

a) combustia parțială a amestecului de hidrocarburi lichide și a gazului conținând oxigen molecular în camera de reacție, cu un catalizator capabil de a suporta combustia peste limita normală la care combustibilul atinge flamabilitatea, amestecul

având raportul stoechiometric de hidrocarbură față de oxigen, mai mare decât raportul stoechiometric necesar pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă, pentru a produce un flux din produsul dorit și depozit de carbon în camera de reacție;	50
b) înlocuirea periodică a hidrocarburii lichide și a amestecului de gaz conținând oxigen molecular din etapa (a) cu un curent gazos de combustibil bogat în carbon pe o perioadă de timp suficientă să efectueze substanțial îndepărtarea depozitului de carbon din camera de reacție.	55
Procedeul, conform prezentei invenții, prezintă avantajul că, nu apare necesară oprirea procesului în scopul efectuării decocării, separat, ceea ce poate implica o muncă intensivă și poate duce la scăderea productivității pe o unitate dată. Un alt avantaj, al prezentului procedeu este că, în afară de procedurile convenționale de decocsare, prezentul procedeu necesită numai un singur echipament în amonteale curentului, cât timp produsele de decocsare sunt compatibile cu curentul produselor principale. Mai mult, prin alegerea corespunzătoare a combustibilului, cel puțin o parte din combustibilul gazos poate fi convertit în produsul dorit. Randamentul de produs final poate fi, deci, menținut și mărit pe parcursul etapei de decocsare.	60
In plus, conform procedului invenției, etapa de decocsare poate fi dirijată spre părți separate ale camerei de reacție.	65
Conform invenției, gazul conținând combustibil bogat în carbon este definit ca un amestec de combustibil conținând carbon gazos și gaz conținând oxigen, în care raportul de combustibil față de oxigen este de la 2,5 până la 13,5 ori raportul stoechiometric necesar pentru combustia completă.	70
Conform prezentei invenții, o cameră de reacție cuprinde patru părți: duza pentru catalizator, catalizatorul, catalizatorul de călire și de călire/răcire.	75
Utilizarea unui flux bogat în combustibil ca agent de decocsare este surprinzătoare, cât timp, prin definiție, amestecul conține insuficient oxigen pentru arderea combustibilului însuși. Într-adevăr se poate aștepta ca, cocsificarea să fie mărită, în continuare, prin introducerea unei surse suplimentare de carbon în camera de reacție, în condiții de combustibil bogat.	80
Procedeul, conform prezentei invenții, se aplică pentru conversia materiilor prime hidrocarbonate conținând hidrocarburi grele parafinice. Procedeul include prepararea de olefine, gaz de sinteză sau amestecuri din gaz de sinteză și olefine din materii prime hidrocarbonate. Natura produsului obținut va fi dependentă de condițiile de reacție. Materia primă hidrocarbonată este alcătuită dintr-o hidrocarbură lichidă cuprinzând una sau mai multe parafine. Aceste materii prime includ: nafta, motorina, motorina de vacuum, reziduuri de rafinărie, reziduuri atmosferice, reziduuri de vacuum, amestecuri de hidrocarburi lichide, așa cum se găsesc în țițeiul brut sau în păcură sau în amestecuri ale acestora. Adicional, în alimentarea hidrocarbonată pot fi incluse și alte componente, dacă acest lucru se dorește. În mod particular, metanul, etanul, propanul, butanul și amestecuri ale acestora pot fi alimentate odată cu hidrocarbura lichidă în camera de reacție. Suplimentar, gaze cum ar fi, dioxidul de carbon, hidrogenul, azotul, monoxidul de carbon sau aburul pot fi, de asemenea, co-alimentate în curentul de alimentare. Materia primă hidrocarbonată lichidă poate fi trecută direct în reactor, în stare lichidă sau acolo unde este posibil, poate fi vaporizată anterior intrării în camera de reacție. Acolo unde hidrocarbura este trecută direct în reactor, hidrocarbura lichidă este introdusă în camera de reacție ca pulverizat sau picături, cum ar fi, amestecul parțial vaporizat și parțial omogen. Orice mijloace corespunzătoare pentru asigurarea pulverizării lichidului pot fi utilizate. Corespunzătoare sunt	85
	90
	95

cele prin care materia primă hidrocarbonată lichidă poate trece prin duză.

100 Hidrocarbura lichidă și gazul, conținând oxigen, sunt amestecate, în scopul de a asigura raportul stoechiometric al hidrocarburii, față de oxigen, care este mai mare decât raportul stoechiometric cerut pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă. Hidrocarbura și gazul conținând oxigen pot fi amestecate înainte de a fi trecute în camera de reacție. Alternativ, cele două materii prime pot trece în cameră separat
105 și pot fi amestecate anterior introducerii catalizatorului. Hidrocarbura lichidă și gazul, conținând oxigen, pot fi încălzite anterior contactării cu catalizatorul.

Gazul, conținând oxigen molecular, poate fi corespunzător aerul, oxigenul sau un amestec aer/oxigen. Preferabil, gazul este oxigenul. Gazul, conținând oxigen molecular, poate fi diluat cu gaz inert, cum ar fi, azotul, heliul sau argonul.

110 Produsele procesului de conversie a hidrocarburilor sunt dependente de condițiile de reacție. În cazul, în care, se urmărește obținerea olefinelor, hidrocarbura conținând parafina, poate fi amestecată cu gazul conținând oxigen, în raport stoechiometric de hidrocarbură, față de oxigenul corespunzător, cu de 5 până la 13,5 ori, raportul stoichiometric pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă.
115 Preferabil, raportul este, de la 5 până la 9 ori, raportul stoechiometric pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă.

Materia primă hidrocarbonată lichidă și gazul conținând oxigen sunt contactate cu un catalizator, care este capabil să suporte combustia. Rolul principal al catalizatorului este să stabilizeze parțial combustia amestecului gazos, care altfel nu poate
120 fi ars.

Corespunzător este catalizatorul pe suport de metal din grupa VIII. Metalele din grupa a VIII sunt fier, nichel, ruteniu, rodiiu, paladiu, osmiu, iridiu și platină. Preferabil, metalul este selectat din grupul constând din platină, paladiu sau amestec al acestora. Corespunzător, catalizatorul cuprinde, de la 0,1 la 1%, preferabil, 0,25 până la 0,54
125 (m/m) metal. Există un variat domeniu al materialelor suport disponibile, toate fiind bine cunoscute personalului ce lucrează în domeniul de specialitate. Suportul preferat pentru catalizatorul utilizat, în procedeul conform invenției, este alumina. Suportul material poate fi sub formă de sfere sau sub alte forme granulare. Suportul poate fi, de asemenea, sub forma unui strat subțire sau înveliș lavabil, pe un alt substrat. Substratul poate fi, structura ceramică substanțial continuu multi-canal, cum ar fi, o spumă sau un monolit regulat canalizat. Combinația preferată, înveliș lavabil/substrat este o gamă de alumină acoperită cu spuma de silicat de litiu aluminiu.

Catalizatorul poate fi preparat, prin încărcarea suportului cu un amestec platină și/sau paladiu, prin metodele convenționale bine cunoscute celor care lucrează în domeniul de specialitate. Compusul rezultat este, apoi, tratat termic, la 1200°C, înainte
135 de a fi utilizat în procesul conform invenției. Facultativ, compusul poate fi redus, anterior utilizării sale drept catalizator.

Materia primă hidrocarbonată și gazul conținând oxigen pot fi introduse în camera de reacție, sub formă de gaz, cu o viteză spațială (volumară) orară, mai mare, de 10000 h⁻¹, preferabil, mai mare, de 20000 h⁻¹, și, mai preferabil, mai mare, de 100000 h⁻¹. Se înțelege, desigur, că, viteza spațială orară optimă depinde de materia primă și de presiune. Pentru scopurile, prezentei invenții, viteza spațială orară este definită ca:

$$145 \quad \text{GHSV} = \frac{\text{Volumul de alimentat total la CNTP}}{\text{timp} \times \text{volumul patului de catalizator}} \text{ h}^{-1}$$

RO 115255 B1

Procesul poate fi efectuat corespunzător la o temperatură, de la 600°C până la 1200°C, preferabil, de la 700°C la 1100°C, mai preferabil, de la 750°C la 1050°C.

În cazul, în care, procedeul, conform invenției, se aplică pentru obținerea de gaz de sinteză, materia primă poate fi amestecată cu gaz conținând oxigen în raportul stoechiometric de hidrocarbură față de oxigen, de 1,1 la 5 ori, raportul stoechiometric pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă. Preferabil, raportul este, de 2 până la 4, mai preferabil, de la 2,8 până la 3,5 ori, raportul stoechiometric, pentru combustia completă la dioxid de carbon și apă.

Materia primă hidrocarbonată și gazul conținând oxigen sunt contactate cu catalizatorul corespunzător, pentru obținerea gazului de sinteză. Asemenea catalizator va avea o activitate reformată cu abur. Catalizatorul poate fi un metal din grupa platinei pe un material suport corespunzător. Este preferabil ca, catalizatorul să fie, platina, rodiul, paladiul, nichelul sau amestecul acestora. Materialul suport, poate fi corespunzător unui material refractar, de exemplu, aluminatul de calciu, alumina sau silicatul de calciu.

Materia primă hidrocarbonată și gazul conținând oxigen pot fi introduse în camera de reacție cu o viteză spațială orară a gazului, de la 10000 până la 100000 h⁻¹.

Procedeul pentru prepararea gazului de sinteză, poate fi efectuat la o temperatură, de la 850°C până la 1100°C, în special, de la 1050°C până la 1090°C.

Conform prezentei invenții se asigură un procedeu pe flux (linie) pentru îndepărtarea depozitelor de carbon din camera de reacție, în special, a depozitelor de carbon de pe catalizator. Etapa de decocsare este realizată prin înlocuirea materiei prime hidrocarbonate și a gazului, conținând oxigen, cu un flux de combustibil bogat în carbon. Se înțelege desigur, ca îndepărtarea materiei prime hidrocarbonate și introducerea curentului gazos, bogat în combustibil va fi efectuată în maniera că, condițiile de reacție, în special temperatura, să fie menținută, preferabil, peste 750°C. Gazul bogat în combustibil cuprinde combustibil gazos conținând carbon și gaz conținând oxigen. Corespunzător, combustibilul gazos este selectat dintre metan, etan, propan, butan, monoxid de carbon sau amestecuri ale acestora. Facultativ, hidrogenul poate fi co-alimentat, cu combustibilul.

Gazul conținând oxigen poate fi aerul, oxigenul, amestecuri ale acestora, preferabil, eventual, diluate cu gaz inert, cum ar fi azotul. Este preferat, ca, gazul conținând oxigen, să fie oxigenul. Combustibilul gazos conținând carbon și gazul conținând oxigen se amestecă corespunzător, în raport, de la 2,5 până la 13,5 ori, preferabil, de la 5 până la 9 ori, raportul stoichiometric pentru combustia completă. Acest raport stoechiometric va fi, desigur, dependent de alegerea combustibilului gazos.

Etapa de decocsare este efectuată periodic, pe parcursul conversiei hidrocarburilor. Etapa de decocsare poate fi inițiată când nivelul cocsului a ajuns la un grad suficient să producă probleme. Se pot utiliza câțiva indicatori ai procesului pentru monitorizarea gradului de decocsare. Caracteristica, o creștere a căderii de presiune de-a lungul reactorului și/sau a catalizatorului, o schimbare a profilului de temperatură, de-a lungul reactorului și/sau al catalizatorului și schimbarea în randamentul produsului, pot fi indicative privind apariția substanțială a nivelului de carbon. Desigur, se va înțelege că frecvența decocsării și durata etapei de decocsare, vor depinde de natura alimentării cu hidrocarbura și, astfel, de mărimea depunerii de cărbune. Corespunzător, etapa de decocsare este efectuată pe o perioadă, de 5 min până la câteva ore, preferabil, mai puțin de o oră. Curentul gazos bogat în combustibil poate fi introdus în camera de reacție cu o viteză spațială orară corespunzătoare, mai mare, de 10000 h⁻¹, preferabil, mai mare, de 20000 h⁻¹, și, mai preferabil, mai mare,

de 100000 h⁻¹.

200 Etapa de decocsare a procedeului, conform prezentei invenții, este corespunzător efectuată, la temperaturi, de 500°C până la 1500°C, preferabil, de la 550°C până la 1250°C, în special, 600°C până la 1000°C. În scopul de a menține această temperatură, poate fi necesar să se ajusteze stoechiometria amestecului de gaz de decocsare, pe parcursul etapei de decocsare.

205 Conform prezentei invenții, etapa de decocsare poate fi dirijată spre părți separate ale camerei de reacție. După cum s-a indicat mai sus, carbonul se poate depune pe catalizator și/sau pe pereții camerei de reacție. Completa selecție a condițiilor de reacție pe parcursul etapei de decocsare, pe una sau ambele zone poate fi tratată, fie împreună, fie separat. În cazul, în care se dorește să se îndepărteze depozitele de carbon de pe catalizator, este, preferabil, să avem temperatura catalizatorului, de cel puțin 1000°C. Consumul de oxigen este substanțial complet pe catalizator. În cazul, 210 în care se dorește să se îndepărteze depozitul de carbon de pe pereții camerei de reacție, este, preferabil, să se limiteze temperatura patului de catalizator, la mai puțin de 850°C și să se prevină consumul complet de oxigen pe catalizator. Desigur, se înțelege că, condițiile de reacție vor fi atinse printr-un control complet al compoziției de alimentare și al rapoartelor volumetrice.

215 Procedeul de conversie a hidrocarburilor, conform prezentei invenții, inclusiv etapa de decocsare, poate fi efectuat la presiune atmosferică sau la presiune ridicată. În cazul, în care se dorește să se utilizeze presiune ridicată, de exemplu, mai mare de 5 bar absolută, procedeul poate fi condus la o presiune absolută, de până la 50 bar, preferabil, presiune absolută de 40 bar, mai preferabil, presiune absolută de 30 bar. 220

În cazul efectuării procedeului la presiune ridicată, produsele de reacție pot fi călite în timp ce ies din camera de reacție, pentru a le împiedica să mai aibă loc alte reacții. Etapa de călire (înghețare) este adecvată, în mod particular, în cazul preparării olefinelor. Produsul de reacție este călit, la intervalul de 50 ms, de la formare. În 225 cazul preparării gazului de sinteză, timpul de reacție va fi mai mare, de 50 ms, anterior călirii. Se înțelege, desigur, că, timpul necesar între formarea produsului și cel al acționării călirii va depinde de condițiile de reacție, de exemplu, temperatura și presiune.

230 Produsele pot fi călite utilizând schimbătoare rapide de căldură, de tipul celor uzuale în domeniul tehnologiei de cracare cu abur. Fie suplimentar, la acestea, fie în locul celor cu schimb indirect de căldură, poate fi utilizată o călire directă. Fluide corespunzătoare de călire includ apa și hidrocarburile, cum ar fi, etanul sau nafta. La temperatura și presiunea, menționate mai sus, unele din hidrocarburile de călire pot craca, producând olefine suplimentare în curentul efluent. Asemenea fluide de călire 235 a hidrocarburilor sunt desemnate fluide de călire reactive.

Cantitatea de fluid de călire și alegerea fluidului ce poate fi util întrebuințat depind de temperatura curentului de produs. Facultativ, un al doilea fluid de călire, cum ar fi apa, poate fi întrebuințat dacă fluidul hidrocarbură este cel utilizat în proces.

240 Procedeul poate fi efectuat în orice reactor corespunzător, de exemplu, cu pat fix, pe pat fluid sau pe pat în erupție. Este preferabil, ca, procesul să se desfășoare în reactor cu pat fix.

245 Procedeul, conform prezentei invenții, poate fi efectuat într-un singur reactor. Alternativ, procedeul poate utiliza mai multe reactoare operând în paralel și terminându-se într-un singur sistem de răcire și separare. Numărul reactoarelor poate fi ales, în așa fel, ca, un reactor să funcționeze de decocsare, în timp ce altul (alte)

efectuează conversia hidrocarburilor. Corespunzător, procedeul, conform prezentei invenții, utilizează, cel puțin două reactoare, preferabil trei, în special, patru.

În cazul, în care conversia hidrocarburilor este îndreptată spre obținerea de olefine, produsele obținute conform procedurii prezentei invenții sunt predominant etena, propena, butena și pentenele. Suplimentar, acestor produse, se pot obține și monoxid de carbon, hidrocarburi aromatice, metan, acetilena, apa, hidrogen și dioxid de carbon. În cazul, în care procedeul de conversie a hidrocarburilor este direcționat spre producerea gazului de sinteză, produsele predominante sunt, desigur, monoxidul de carbon și hidrogenul. Pot fi obținute, de asemenea, cantități de dioxid de carbon, apă și metan. Produsele dorite sunt, preferabil, îndepărtate din camera de reacție, rapid, prin curgerea rapidă a gazului.

În continuare, se prezintă exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. a) *Prepararea catalizatorului de spumă ceramică pentru obținerea olefinelor*

Spuma suport silicat de litiu aluminiu s-a obținut prin preacoperirea gama-aluminei de la Morgan Matroc plc având o prozitate de 10 ppi. Spuma a fost spălată cu o soluție platină/paladiu de săruri tetraminice de cloruri metalice eliberată din suport, cu ajutorul vacuumului, uscată, și, în final, calcinată, la 1200°C, timp de 12 h. Impregnarea spumei a fost controlată prin monitorizarea volumului de soluție absorbită de spumă, pentru a da o încărcare de 0,25% (m/m), în catalizatorul final. Catalizatorul tratat termic a fost reimpregnat cu soluție de platină/paladiu și încălzit la aer, la 200°C.

b) *Conversia păcură medie/etan la olefine*

Catalizatorul de spumă ceramică încărcat cu Pt/Pd (de dimensiuni, de aproximativ, 28 mm diametru și 30 mm lungime) s-a introdus într-un reactor metalic cilindric căptușit cu cuarț (de dimensiuni: diametrul aproximativ 30 mm și lungimea, de aproximativ, 130 mm). Fața de sus a catalizatorului a fost poziționată, la aproximativ, 20 mm, de la vârful duzei de atomizare a gazului fluid și regiunea dintre duză și catalizator a fost făcută conică, pentru ca să se potrivească unghiului de pulverizare. Reactorul a fost prevăzut cu izolație pentru a micșora la minimum pierderile de căldură în mediul înconjurător și termocuplurile au fost poziționate la câteva puncte în reactor. Baza secțiunii reactorului a fost conectată la echipamentul de condensare a produselor lichide și care permite analizarea efluentului gazos.

Etanul (3,08 g/min), hidrogenul (0,09 g/min) și azotul (1,5 g/min) au fost trecute prin preîncălzitor și apoi introduse în reactor, la presiunea atmosferică, până la atingerea temperaturii catalizatorului, de 90°C. Adăugarea unui mic flux de oxigen a produs creșterea imediată a temperaturii catalizatorului și curgerea s-a ajustat la valori ale etanului (3,72 g/min), oxigenului (1,80 g/min), azotului (1,53 g/min) și hidrogenului (0 g/min) ce fac să crească temperatura catalizatorului la 800°C. Azotul se adaugă ca un standard intern pentru analiza ulterioară, prin cromatografie, în faza gazoasă și nu este necesar pentru operarea procesului conform prezentei invenții. Un produs caracteristic, în urma analizei, este prezentat pentru aceste condiții în tabelul 1, coloana 1. De notat că, în această etapă, sistemul nu a atins echilibrul termic și datele din coloana 1 reflectă o semnificativă purjare de căldură de reacție. Datele arată, de asemenea, că, nu există recuperare de cocs indicând lipsa unei depuneri semnificative de carbon în reactor.

După o scurtă perioadă de timp, permisă pentru stabilizare, debitul de etan a fost redus la 2,42 g/min și cel de păcură medie la 4,93 g/min, așa cum se definește în tabelul 2, și au fost introduse prin duza de atomizare. Debitul de oxigen se

295 mărește la 2,99 g/min, pentru a menține temperatura catalizatorului, peste 800°C. Produsele obținute în aceste condiții sunt prezentate în tabelul 1, coloana 2. În aceste condiții cocsarea catalizatorului a fost observată pe o perioadă, de 40 min. Aceasta a fost caracterizată printr-o scădere a temperaturilor catalizatorului și o creștere a temperaturii reactorului în josul catalizatorului.

300 Procedul de decocsare a fost inițiat prin reducerea fluxului de curgere a păcurii medii la zero și reglarea debitelor de etan și oxigen la 3,72 g/min, și, respectiv 1,81 g/min.

Analiza efluentului gazos pe parcursul acestei perioade (tabelul 1, coloana 3) indică, faptul că, decocsarea apare prin prezența unui nivel mărit de dioxid de carbon în produs, și prin bilanțul masic, care înregistrează mai mult carbon în produsele din reactor, decât cel prezent în alimentarea cu etan. După o perioadă de decocsare de, 30 min, nivelul temperaturii catalizatorului și dioxidului de carbon a revenit la normal pentru alimentările etan/oxigen.

310 Păcura medie a fost realimentată la 5,1 g/min și curgerea gazului reglată la valori similare celor anterioare decocsării (etanul 2,26 g/min, oxigenul 2,99 g/min). Temperatura catalizatorului a fost, mai mare, de 800°C. Analiza produsului este prezentată în tabelul 1, coloana 4 și se poate observa că randamentele sunt aproape similare celor din coloana 2, dinainte de etapa de decocsare efectuată.

315 Utilizând procedeul de decocsare, menționat, experimentul s-a continuat încă 20 cicluri suplimentare.

Exemplul 2. Conversia păcurii de vacuum la olefine

Exemplul ilustrează efectuarea decocsării camerei de reacție în etape separate.

320 Camera de reacție constă din ansamblul duză, compus din duze gemene de atomizare a fluidului gazos cu orificii suplimentare de intrare a gazului, montate la un reactor metalic căptușit cu cuarț, având diametrul interior, de 30 mm și lungimea, de 130 mm. Reactorul metalic este atașat la un tub de sticlă cu diametrul interior, de 30 mm și lungimea, de 240 mm și întregul ansamblu al reactorului este îmbrăcat într-o izolație pentru a preveni pierderea de căldură în mediul înconjurător. Fața de sus a catalizatorului a fost poziționată, la 55 mm, de la duza geamănă de atomizare a gazului fluid și porțiunea dintre duză și fața catalizatorului a fost aranjată conic ca să potrivească unghiului de atomizare a pulverizării lichidului. Catalizatorul de spumă ceramică încărcată cu Pt/Pd (10 ppi) are aproximativ diametrul exterior, de 28 mm și lungimea de 30 mm. Intrarea pentru călire este localizată 30 mm, sub baza catalizatorului, cu fluidul de călire direcționat în jos, spre o secțiune călire/răcire a camerei reactorului. Termocuplele au fost poziționate de-a lungul camerei de reacție. Camera de reacție este legată la un echipament destinat să condenseze produsele lichide și să permită analiza efluentului gazos.

335 Metanul (1,27 g/min), hidrogenul (0,18 g/min) și azotul (1,77 g/min) se trec prin preîncălzitor și apoi, se introduc în reactorul care a fost încălzit, la 350°C. Adăugarea unui mic flux de oxigen (0,5 g/min) produce creșterea imediată a temperaturii pe catalizator și se ajustează debitele de metan (1,83 g/min), hidrogen (0,11 g/min), azot (1,02 g/min) și oxigen (0,8 g/min), care produc o temperatură măsurată a catalizatorului de 900°C. Azotul este prezent, ca standard intern pentru analiza subsecvență, prin cromatografiere gazoasă și nu este cerut de operarea procesului conform prezentei invenții. După o scurtă perioadă de timp, permisă stabilizării termice a reactorului, motorina de vacuum, așa cum este definită în tabelul 3, se alimentează în reactor (5,5 g/min) și simultan debitul de oxigen se reglează la 3,83 g/min, în scopul de a menține raportul cerut de combustibil/oxigen în reactor. Domeniul de

temperatură s-a măsurat pe catalizator, de la 770°C până la 1100°C, în funcție de localizarea senzorilor. Produsele obținute în aceste condiții sunt prezentate în tabelul 4, coloana 1. În aceste condiții de experimentare, reactorul a fost operat cu alimentare de țiței, pe o perioadă, de 4 h și depozitele de carbon s-au acumulat în camera de reacție. Mărimea depunerilor de carbon a fost verificată în testele anterioare, care au fost întrerupte la acest stadiu, cu scopul de a inspecta reactorul, în ceea ce privește conținutul de carbon pe catalizator și în secțiunea izolată dinaintea fluxului. 345 350

A fost inițiat un procedeu de decocsare în două etape, prima etapă de îndepărtare a depozitelor de cărbune în avalul catalizatorului, în regiunea catalizator/călire și a doua etapă, de îndepărtare a carbonului de pe catalizator.

Etapă de decocsare a fost inițiată prin reducerea curgerii produsului petrolier (țițeiului) la zero și reglarea debitelor, pentru decocsare în regiunea catalizator/călire la metan (3,84 g/min), hidrogen (0,25 g/min), azot (97,94 g/min) și oxigen (3,17 g/min). Vitezele mărite de curgere și diluția mare cu azot au scopul de a limita temperaturile pe catalizator (patul de catalizator), la mai puțin, de 850°C și a preveni consumul total de oxigen pe catalizator, astfel că, depozitele în aval de catalizator să poată fi înlăturate. Analiza efluentului gazos pe parcursul acestei perioade, așa cum se prezintă în coloana 2 din tabelul 4, indică faptul că, decocsarea are loc ca un bilanț masic, care arată mai mult cărbune în produse, decât este prezent în alimentare. După o perioadă de decocsare, de 20 min, procedeul este schimbat în scopul îndepărtării depozitelor rămase pe catalizator. 355 360

Procedeul de decocsare pentru catalizator s-a efectuat la o viteză de curgere, mai mică și la o temperatură, mai mare decât cea din catalizator/regiunea de călire. Vitezele de curgere, în această etapă, au fost pentru metan (1,83 g/min), hidrogen (0,11 g/min), azot (1,28 g/min) și oxigen (1,29 g/min). Temperaturile catalizatorului sunt, mai mari, de 1000°C și consumul de oxigen este mai aproape de complet pe catalizator. Analiza efluentului gazos pe parcursul perioadei este prezentată în coloana 3, tabelul 4 și indică faptul că, decocsarea are loc prin bilanțul masic, care arată mai mult carbon în efluent, decât a fost prezent în alimentare. Suplimentar, partea fetei frontale a catalizatorului a prezentat o creștere a temperaturii pe parcursul acestei etape, în concordanță cu îndepărtarea depozitelor. După o perioadă de decocsare, de 20 min, în regiunea catalizatorului și un timp total de decocsare, de 40 min, reactorul a fost readus la operarea cu alimentarea de motorină de vacuum. 365 370 375

Cu aplicarea decocsării în două etape, procedeul a fost continuat, încă șase cicluri de perioade identice. Depozitele minime de cocs rămase în reactor și în sferurile conductei de lucru în avalul reactorului metalic au fost înregistrate la sfârșitul perioadei experimentale. 380

Tabelul 1

Alimentat, condiții și produse pentru exemplul 1

Debit alimentat (g/min)	Pornire	Operare produs petrolier	Decocsare	Operare produs petrolier
Păcură	0,00	4,93	0,00	5,10
Oxigen	1,80	2,99	1,81	2,99
Etan	3,72	2,42	3,72	2,26

385

RO 115255 B1

390

Tabelul 1 (continuare)

395

400

405

410

415

Debit alimentat (g/min)	Pornire	Operare produs petrolier	Decocsare	Operare produs petrolier
Azot	1,53	1,53	1,53	1,53
Debite produs (g/min)				
H ₂	0,02	0,13	0,05	0,10
O ₂	0,05	0,06	0,05	0,07
N ₂	1,53	1,53	1,53	1,53
CH ₄	0,04	0,64	0,11	0,44
CO	0,75	2,31	0,59	1,97
CO ₂	0,40	0,74	0,59	0,88
C ₂ H ₄	0,58	1,34	1,30	1,36
C ₂ H ₆	2,52	0,35	2,01	0,52
C ₂ H ₂	0,00	0,18	0,01	0,11
C ₃ H ₆	0,00	0,19	0,03	0,17
C ₃ H ₈	0,00	0,02	0,02	0,02
C ₄	0,00	0,18	0,03	0,14
C ₅ /C ₆	0,00	0,16	0,00	0,13
Benzen	0,00	0,16	0,01	0,05
Toluen	0,00	0,04	0,01	0,01
Alte hidrocarburi lichide	0,00	2,41	0,00	2,99
Apă	1,15	1,20	1,12	1,29
Cocs ⁺	0,00	+0,23	-0,40	+0,10

+ calculat prin bilanț masic; + cocs format; - cocs consumat

Tabelul 2

Caracteristicile păcurii medii

420

Compoziție	Carbon	87,5% gr.
	Hidrogen	11,2% gr.
	Sulf	1,14% gr.
	Azot	4500 ppm

Tabelul 2 (continuare) 425

	Ni + V	39 ppm
	0,96 kg/l ¹ la 15°C	
Viscozitate	197·10 ⁻² cm ² /S la 50°C	

Tabelul 3 430

Proprietățile fizice ale motorinei de vacuum în exemplul 2

Clasificare	Motorina de vacuum este descrisă ca "distilat ușor cu ceruri". Domeniu de fierbere 340°C până la 550°C
Compoziție	Carbon 86,4% gr. hidrogen 12,5% gr., sulf 0,86% gr., 1300 ppm, metale 3 ppm (nichel și vanadiu)
Viscozitate	92,6 · 10 ⁻² cm ² /S la 50°C, 12,03 · 10 ⁻² cm ² /S la 100°C
Densitate	0,92 kg/litru la 15°C

435

Tabelul 4

Alimentat, condiții și produse pentru exemplul 3
Presiune 1 bar (A)

440

Debit alimentat (g/min)	Operare produs petrolier	Decocsare tip 1	Decocsare tip 2
Motorină de vid	5,50	0,00	0,00
Oxigen	3,83	3,17	1,29
Metan	1,83	3,84	1,83
Hidrogen	0,11	0,25	0,11
Azot	1,28	7,94	1,28
Debit de produs (g/min)			
H ₂	0,15	0,00	0,00
O ₂	0,06	1,19	0,14
N ₂	1,28	7,94	1,28
CH ₄	1,69	3,98	1,81
CO	2,30	0,25	0,31
CO ₂	1,13	0,36	0,29
C ₂ H ₄	0,96	0,01	0,01
C ₂ H ₆	0,08	0,00	0,00
C ₂ H ₂	0,22	0,00	0,00

445

450

455

Tabelul 4 (continuare)

Debit alimentat (g/min)	Operare produs petrolier	Decocsare tip 1	Decocsare tip 2
C_3H_6	0,33	0,00	0,00
C_3H_8	0,01	0,00	0,00
C_4	0,26	0,00	0,00
C_5/C_6	0,14	0,00	0,00
Benzen	0,09	0,00	0,00
Toluen	0,02	0,00	0,00
Alte lichide			
Hidrocarburi	1,81	0,00	0,00
Apă	1,84	1,78	0,85
Cocs ⁺	+0,18	-0,31	-0,18

+ pe baza bilanțului masic; + cocs format; - cocs consumat

Revendicări

1. Procedeu pentru conversia amestecurilor de hidrocarburi lichide conținând parafină în olefine, gaz de sinteză sau amestecuri ale acestora, **caracterizat prin aceea că** el decurge în următoarele etape:

a) combustia parțială a amestecurilor de hidrocarburi cu un gaz conținând oxigen molecular, în camera de reacție, pe un catalizator având o combustie superioară limitei de inflamabilitate a combustibilului bogat, la un raport stoechiometric amestec de hidrocarburi/oxigen, mai mare decât raportul stoechiometric necesar pentru combustia completă, la bioxid de carbon și apă, cu obținerea unui flux din produsul dorit și a unui depozit de carbon în camera de reacție;

b) înlocuirea periodică a amestecului de hidrocarburi lichide și gaz conținând oxigen din etapa (a) cu un curent gazos conținând un combustibil bogat în carbon, pe o perioadă de timp suficientă pentru a îndepărta depozitul de carbon din camera de reacție.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de hidrocarburi lichide, conținând parafină, este un produs petrolier selectat dintre: nafta, motorină, motorină de vid, reziduuri de rafinare, reziduuri atmosferice, reziduuri de vid, amestecuri de hidrocarburi lichide așa cum se găsesc ele în țitei sau, în păcură, sau amestecuri ale acestora.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, curentul gazos conținând combustibilul bogat în carbon, utilizat în faza (b) cuprinde un combustibil gazos conținând carbon și un gaz conținând oxigen, în raport stoechiometric, de 2,5 până la 13,5 ori, mai mare decât, raportul stoechiometric necesar arderii complete.

4. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizat prin aceea că**, combustibilul gazos conținând carbon este selectat dintre: metan, etan, propan, butan, monoxid de carbon și amestecuri ale acestora.

5. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, curentul gazos conținând combustibilul bogat în carbon este introdus în camera de reacție cu o viteză volumară orară, mai mare, de 10000 h⁻¹. 505
6. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fluxul de produs rezultat conține hidrocarburi olefinice.
7. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul utilizat este un metal din grupa a VIII, depus pe un suport. 510
8. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 7, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul cuprinde, de la 0,1 la 1%, în greutate metal din grupa a VIII.
9. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 7, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul este platină sau paladiu depus pe gama alumină acoperită cu spumă de silicat de litiu aluminu. 515
10. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul stoechiometric al amestecului de hidrocarburi față de oxigen este, de 5 până la 13,5 ori, mai mare, decât raportul stoechiometric necesar combustiei complete la bioxid de carbon și apă.
11. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul se introduce în camera de reacție, la o viteză volumară orară a gazului, de peste 10000 h⁻¹. 520
12. Procedeu, conform revendicărilor 1 la 5, **caracterizat prin aceea că** fluxul de produs rezultat conține gaz de sinteză.
13. Procedeu, conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul utilizat este un metal din grupa platinei depus pe un suport din material refractar. 525
14. Procedeu, conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** raportul stoechiometric al amestecului de hidrocarburi, față de oxigen este, de 1,1 la 5 ori, mai mare, decât raportul stoechiometric necesar arderii complete la bioxid de carbon și apă. 530
15. Procedeu, conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** amestecul de hidrocarburi este introdus în camera de reacție cu o viteză volumară orară cuprinsă, între 10000 și 100000 h⁻¹.

Președintele comisiei de invenție: **ing. Marin Elena**

Examinator: **ing. Pușcaș Corina**

