

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81018

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.09.1970 (P. 143100)

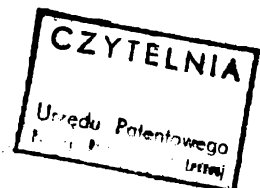
Pierwszeństwo: 10.12.1969 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1976

MKP C10g 37/06

Int. Cl.² C10G 37/06



Twórcy wynalazku: Roger P. Van Driesen, William Robert Mounce

Uprawniony z patentu: Cities Service Research and Development Company,
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób przerobu ciężkiego oleju węglowodorowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu ciężkiego oleju węglowodorowego przy użyciu wodoru w obecności katalizatora. Jeden ze znanych, stosowanych w praktyce sposobów obróbki takich olejów, zwłaszcza olejów ciężkich, znany jest pod nazwą „H-Oil”. Sposób taki opisany jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 25770 dotyczącym sposobu kontaktowania gazu z cieczą, oraz w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3188286 dotyczącym hydrokrakingu ciężkich olejów węglowodorowych. Według tych sposobów olej węglowodorowy oraz gaz zawierający wodór przepuszcza się przez warstwę ziarnistego katalizatora z dołu do góry powodując ekspansję warstwy i wywołując przypadkowe ruchy cząstek katalizatora; dotyczy to zwłaszcza warstwy fluidalnej. Jako katalizator ziarnisty stosuje się odpowiedni katalizator, jeden z dobrze znanych używanych przy obróbce wodorem. Przestrzeń reakcyjna utrzymywana jest pod wysokim ciśnieniem, powyżej 68 atm. i w wysokiej temperaturze, powyżej 340°C. Korzystnie jest utrzymywać ciśnienie powyżej 204 atm. w granicach 204–306 atm., a temperaturę powyżej 398°C, w granicach 426°–482°C.

Po obróbce ciekłe węglowodory usuwa się z przestrzeni reakcyjnej, przy czym część można zawracać do dolnej części przestrzeni reakcyjnej.

Opuszczając przestrzeń reakcyjną mieszaninę węglowodorów można poddać obróbce w drugiej przestrzeni reakcyjnej utrzymywanej w warunkach podobnych do warunków utrzymywanych w pierwszej przestrzeni reakcyjnej. Stosuje się to zwłaszcza wówczas, gdy nie zawraca się poddanego już obróbce oleju węglowodorowego.

Produkt usunięty z przestrzeni reakcyjnej, w której znajduje się fluidalna warstwa katalizatora rozdziela się na frakcję ciekłą i gazową. Zawierającą wodór frakcję gazową zawraca się a ciecz poddaje się obróbce znanymi sposobami, jak na przykład frakcjonowanie pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym otrzymując produkt rafineryjny, który można używać bezpośrednio lub w postaci mieszanek.

Często zachodzi potrzeba odsiarczania oleju gazowego otrzymanego z frakcjonowania. Istnieje wiele znanych sposobów i aparatów do odsiarczania, jednak jeżeli stosuje się je do produktów wytwarzanych sposobem „H-Oil” nie stanowią one żadnego ulepszenia w odniesieniu do odsiarczania w nieruchomej warstwie katalizatora.

Cenny wodór rozpuszczony w strumieniu cieczy opuszczającym reaktor fluidalny odzyskuje się zazwyczaj przez szybkie rozprężenie cieczy od ciśnienia panującego w reaktorze, około 204 atm. do ciśnienia około

102 atm. Większą część rozpuszczonego wodoru odzyskuje się w postaci gazu powstałego pod zredukowanym ciśnieniem, około 102 atm. Według znanych sposobów ten zawierający wodór gaz chłodzi się, a następnie spręża się do ciśnienia panującego w reaktorze fluidalnym, około 204 atm. i zwraca się do reaktora.

Niniejszy wynalazek dotyczy utylizacji rozprężonych gazów w temperaturze i pod ciśnieniem rozprężania, wykorzystywanych jako źródło ciepła oraz wodoru stosowanego do obróbki węglowodorów, korzystnie do odsiarczania frakcji oleju gazowego, pochodzącego z reaktora fluidalnego, prowadzonego w reaktorze z nieruchomą warstwą katalizatora. Ciśnienie po redukcji oraz temperatura cieczy są tak dobrane, aby otrzymywany gaz mógł być użyty w tym reaktorze z nieruchomą warstwą katalizatora.

Przedmiotem wynalazku jest obróbka ciężkiego oleju węglowodorowego za pomocą wodoru w obecności ziarnistego katalizatora w postaci warstwy fluidalnej, w której olej węglowodorowy styka się z gazem zawierającym wodór, przy czym temperatura przestrzeni reakcyjnej wynosi powyżej 340°C , zaś ciśnienie powyżej 116 atm. Warstwę katalizatora fluidyzuje się przepuszczając przez nią z dołu do góry olej węglowodorowy oraz gaz zawierający wodór, przy czym prędkość przepływu mieszaniny musi być na tyle duża, aby nastąpiła ekspansja nieruchomego złoża i wywołane zostały przypadkowe ruchy ziarn katalizatora. Poddaną obróbce ciecz usuwa się z przestrzeni reakcyjnej, a następnie ciśnienie redukuje się przynajmniej do 116 atm. w celu rozdzielania tej cieczy na zawierające wodór pary węglowodorów oraz węglowodory znajdujące się pod tym ciśnieniem w postaci cieczy. Węglowodory ciekłe frakcjonuje się w celu otrzymania oleju gazowego, który poddaje się działaniu oddzielonych gazów w obecności katalizatora do obróbki wodorem w celu wodoroodsiarczania lub innego rodzaju obróbki oleju gazowego za pomocą wodoru, przy czym ciśnienie w przestrzeni reakcyjnej wynosi poniżej 116 atm., a katalizator występuje w postaci nieruchomej warstwy.

Korzystne jest stosowanie dwóch reaktorów fluidalnych, przy czym produkt opuszczający pierwszy reaktor stanowi wsad drugiego reaktora, uzupełniony, jeśli to konieczne, świeżym wodorem. Korzystne jest stosowanie oleju gazowego otrzymanego na drodze frakcjonowania rozprężonej cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym i powtórnego frakcjonowania pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałości otrzymanej przy rozdzielaniu pod ciśnieniem atmosferycznym. Taki odsiarczony olej gazowy poddaje się następnie rozdzielaniu na frakcję ciekłą i gazową w celu wyodrębnienia zeń wodoru i siarkowodoru.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób obróbki ciężkich węglowodorów przy użyciu wodoru i wodoroodsiarczania otrzymywanego w ten sposób oleju gazowego. Wynalazek dotyczy również ulepszonego sposobu sprężenia obróbki ciężkiego oleju węglowodorowego za pomocą wodoru w warstwie fluidalnej z odsiarczaniem produktów uzyskiwanych w wyniku tej obróbki.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest schematycznie na rysunku. Zgodnie z tym schematem pochodzący z niewidocznego na schemacie źródła olej podaje się pompą 12 przez przewód 14 do dolnej części pierwszego reaktora fluidalnego 16. Gaz zawierający wodór podaje się również do dolnej części tego reaktora poprzez przewód 18 połączony z przewodem 14.

Surowcem może być dowolny ciężki olej węglowodorowy o początkowej temperaturze wrzenia powyżej 316°C , korzystnie w temperaturze $316\text{--}524^{\circ}\text{C}$. Przykładami takich odpowiednich olejów mogą być pozostałość po destylacji ropy pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym lub inne oleje wrzące w podanym wyżej zakresie temperatury i o podobnych własnościach. Olej zawierający znaczną ilość pozostałości i stosunkowo dużo siarki jest bardzo odpowiedni do stosowania w sposobie według wynalazku. Gaz zawierający wodór, dostarczany ze źródła opisanego dalej, podaje się do pierwszego reaktora 16 w ilości od $0,357\text{--}1,784\text{ Nm}^3$ na litr oleju. Prędkość przepływu oleju i gazu oraz rozmiary reaktora dobiera się tak, aby warstwa ziarnistego katalizatora ekspandowała do objętości pięciokrotnie większej niż objętość początkowa i wywołane zostały przypadkowe ruchy ziarn katalizatora. Objętościowa szybkość przepływu przez reaktor może być zawarta w szerokich granicach, pomiędzy około 0,2–5,0 objętości wsadu na objętość reaktora i godzinę.

Ziarnistym katalizatorem może być dowolny katalizator odpowiedni do obróbki wodorem. Dobrze znanymi takimi katalizatorami są na przykład kobalt, żelazo, nikiel, wolfram, molibden oraz ich kombinacje. Katalizatory takie, jak również ich tlenki i siarczki można stosować same, bądź też w kombinacji z innymi katalizatorami. Katalizatory osadza się na odpowiednich nośnikach takich jak krzemionka, tlenek glinu lub ich kombinacje. Korzystnym katalizatorem jest kontakt kobaltowo-molibdenowy osadzony na nośniku z tlenku glinowego. Rozmiar ziarn katalizatora może być zawarty w granicach od około $500\ \mu$ do 13 mm. Można stosować ziarna w dowolnym kształcie, jednak preferuje się wydłużone.

Temperaturę w reaktorze fluidalnym utrzymuje się w granicach od około $398^{\circ}\text{--}482^{\circ}\text{C}$, korzystnie $426^{\circ}\text{--}468^{\circ}\text{C}$, zaś ciśnienie od około 171–273 atm., korzystnie 171–239 atm., a najkorzystniej około 204 atm. Strumień z pierwszego reaktora podaje się przez przewód 22 do dolnej części drugiego reaktora 20. W reaktorze tym znajduje się fluidalna warstwa katalizatora, podobna do warstwy w reaktorze pierwszym i utrzymywana w warunkach (temperatura i ciśnienie) podobnych do warunków w pierwszym reaktorze 16. Warunki przepływu

reagentów przez reaktor, typ i kompozycja katalizatora są również podobne, choć nie jest niezbędne stosowanie ich w drugim reaktorze. Na przykład, w drugim reaktorze 20 można utrzymywać temperaturę wyższą niż w pierwszym reaktorze, przy czym może być ona wyższa o 0–38°C.

Strumień z reaktora 20 odbiera się z jego górnej części i przewodem 24 podaje się do wstępnego separatora 26, w którym ciekłe składniki oddzielane są od gazowych. Wrazie potrzeby rozdzielanie takie może być prowadzone w górnej części drugiego reaktora. W celu zilustrowania istoty niniejszego wynalazku zachowany będzie w opisie separator 26 o konwencjonalnej konstrukcji, utrzymywany zasadniczo w temperaturze i pod ciśnieniem, które panują w reaktorze. Jak już wspomniano, strumień rozdzielany jest w tym separatorze na pierwotny strumień gazów i pierwotny strumień cieczy. Pary podaje się przez przewód 28 do chłodnicy 30, a następnie do niskotemperaturowego rozdzielacza 32. W chłodnicy 30 temperatura pierwotnego strumienia gazów obniża się do około 316–371°C, w której to temperaturze utrzymuje się również separator 32. W separatorze tym oddziela się od gazów wykroploną z nich ciecz. Pozostałe gazy usuwa się z separatora 30 przewodem 34 służącym do zawracania wodoru do ponownego użycia, kierując je do wymiennika ciepła 35, następnie do drugiego separatora niskotemperaturowego 36, w którym usuwa się z gazów pozostałą ilość ciekłych węglowodorów kierowanych do dalszej obróbki przewodem 37. Oddzielony gaz usuwa się w razie potrzeby częściowo z układu, bądź podaje przewodem 38 do kompresora 39, w którym spręża się go do ciśnienia utrzymywanego w pierwszym reaktorze 16, a następnie stosuje do chłodzenia pierwotnego strumienia gazów w chłodnicy 30. Świeży wodór doprowadza się ze źródła niewidocznego na schemacie podając go do przewodu 38 po uprzednim sprężeniu za pomocą pompy 40 do ciśnienia utrzymywanego w reaktorze. Strumień par zawierający wodór podgrzewa się w piecu 42 i kieruje do pierwszego reaktora 16 jako źródło wodoru. Strumień skroplonej cieczy, olej gazowy, usuwa się z niskotemperaturowego separatora przewodem 44 i przerabia w sposób opisany dalej.

Pierwotny strumień cieczy z separatora 26 kieruje się do przewodu 46, na którym zamontowany jest zawór dławiący 48 w celu zmniejszenia ciśnienia przepływającej cieczy. Po zredukowaniu ciśnienia ciecz podaje się przewodem 46 do dekompresora 50, w którym utrzymuje się temperaturę zbliżoną do temperatury w separatorze pierwotnym 26, zaś ciśnienie nie przewyższa zasadniczo 116 atm., przy czym korzystne jest utrzymywanie ciśnienia w granicach 99–106 atm. Temperatura w dekompresorze zależy od temperatury pierwotnego strumienia cieczy i wynosi 398–482°C, korzystniej 426–468°C. Ciśnienie zmniejsza się w dekompresorze aż do wartości, przy której większość wodoru rozpuszczonego w cieczy zostanie z niej usunięta. W przypadku szczególnej, rozważanej tu mieszaniny węglowodorów ciekłych optymalne ciśnienie w dekompresorze wynosi około 102 atm.

Po wyodrębnieniu gazów ciekłe węglowodory podaje się, poprzez przewód 54, do pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym wieży frakcjonującej w której rozdziela się je na ciężką benzynę, kerozynę, olej dieslowy i pozostałości. Do wieży tej doprowadza się także przewodem 37, ciekłe węglowodory pochodzące z drugiego niskotemperaturowego separatora 36. Pozostałości z wieży 52 podaje się przewodem 56 do próżniowej kolumny 58, w której rozdziela się go na ciężki olej gazowy i pozostałości.

Frację oleju gazowego zawraca się do reaktora 64 poprzez przewód 60 i pompę 62. Przewód 60 łączony jest z przewodem 44, którym przepływa ciecz z separatora niskotemperaturowego 32. Przed połączeniem przewodów 60 i 44 zamontowany jest na tym ostatnim zawór dławiący 66 w celu zredukowania ciśnienia oleju gazowego z separatora do ciśnienia, które utrzymuje się w reaktorze 64. Z przewodem 44 łączy się również przewód 68, którym z dekompresora 50 podaje się do reaktora 64 gaz zawierający głównie wodór pod ciśnieniem panującym w reaktorze.

Jako reaktor do obróbki wodorem 64 korzystnie stosuje się reaktor do wodoroodsiarczania z nieruchomą warstwą katalizatora, którym może być każdy z wymienionych przy omawianiu kontaktów do reaktorów fluidalnych 16 i 20, aczkolwiek rozmiary ziarn nie mogą być tak małe, jak w przypadku warstwy fluidalnej. Temperaturę w reaktorze utrzymuje się w granicach 316–426°C, korzystnie około 371°C, zaś ciśnienie zawiera się w granicach od 34 Atm do ciśnienia gazu w dekompresorze 50, a zatem 34–116 Atm. choć korzystniej 48–102 Atm. Połączone strumienie oleju gazowego poddaje się obróbce w reaktorze 64, przy czym oprócz zasadniczego procesu wodoroodsiarczania, zachodzą inne procesy katalityczne z udziałem wodoru, jak na przykład hydrokraking, uwodornianie oraz denitrogenacja. Olej gazowy po obróbce w reaktorze 64 usuwa się przewodem 70, chłodzi się w wymienniku ciepła 72 i rozdziela w separatorze 74 na frakcję ciekłą i gazową. Gazy odprowadza się z separatora 74 przewodem 75, chłodzi się w chłodnicy 76, spręża w kompresorze 78, chłodzi się nimi strumień oleju gazowego opuszczającego reaktor 64 w wymienniku ciepła 72, a następnie zawraca się do reaktora 64.

Ciekłe węglowodory otrzymane w separatorze 74 stanowią produkt końcowy, bądź też w razie potrzeby, poddaje się je dalszej obróbce. Taki olej gazowy nadaje się szczególnie do zastosowania jako olej opałowy o niskiej zawartości siarki, przy czym można go wykorzystywać do celów handlowych, bądź zużywać wewnątrz wytwórni.

W celu zilustrowania sposobu według wynalazku podano poniższy przykład.

P r z y k ł a d. Do pierwszego reaktora fluidalnego podaje się dziennie $39,8 \cdot 10^{-5}$ litrów pozostałości po destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym zawierającym około 50% frakcji wrzącej w temperaturach $340-524^{\circ}\text{C}$ i około 50% frakcji wrzącej w temperaturze powyżej 524°C oraz wodór o temperaturze około 482°C w ilości około $0,714 \text{ Nm}^3$ na litr wsadu. W obu reaktorach fluidalnych utrzymuje się temperaturę około 426°C i ciśnienie 204 Atm. Strumień reagentów z reaktora 20 podaje się do pierwotnego separatora 26, w którym utrzymuje się temperaturę około 426°C i ciśnienie około 203 Atm. Pierwotny strumień gazów podaje się do niskotemperaturowego separatora 32, w którym utrzymuje się ciśnienie około 202 Atm. i temperaturę 340°C . Z rozdzielacza tego otrzymuje się dziennie około $5,3 \cdot 10^{-5}$ litrów ciężkiego oleju gazowego stanowiącego wsad do reaktora 64 z nieruchomą warstwą katalizatora.

Pierwotny strumień cieczy z separatora 26 podaje się do dekompresora 50, w którym utrzymuje się ciśnienie około 102 Atm. i temperaturę 426°C .

Po frakcjonowaniu pod ciśnieniem atmosferycznym i zmniejszonym otrzymuje się dziennie około $12,4 \cdot 10^{-5}$ litrów oleju gazowego o temperaturze 371°C , który spręża się do ciśnienia 102 Atm i zawraca do reaktora obróbki wodorem. Jak z tego wynika, w reaktorze tym przerabia się dziennie łącznie około $15,9 \cdot 10^{-5}$ litrów. W reaktorze utrzymuje się temperaturę około 371°C i ciśnienie około 102 Atm. Strumień reagentów opuszczający reaktor chłodzi się i rozdziela na frakcję gazową i ciekłą w temperaturze 316°C i pod ciśnieniem 102 Atm. otrzymuje olej gazowy jako produkt końcowy.

Ilość wodoru zawartego w gazie otrzymywanym w dekompresorze pod ciśnieniem 102 Atm. jest zazwyczaj nieco większa niż ilość niezbędna do wodoroodsiarczania frakcji oleju gazowego; optymalne ciśnienie cząstkowe wodoru do wodoroodsiarczania w nieruchomej warstwie katalizatora wynosi około 48–68 Atm. Temperatura gazu z dekompresora wynosi około 426°C , a temperatura oleju gazowego podawanego do reaktora z nieruchomą warstwą katalizatora wynosi $340-371^{\circ}\text{C}$. W wyniku tego strumień reagentów doprowadzanych do tego reaktora zawiera dostateczną ilość ciepła, aby utrzymać temperaturę w reaktorze na pożądanym poziomie, wskutek czego, w przeciwieństwie do znanych sposobów nie zachodzi potrzeba instalowania podgrzewaczy reagentów podawanych do reaktora z nieruchomą warstwą katalizatora.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu ciężkiego oleju węglowodorowego polegający na katalitycznym hydrokrakingu tego oleju w fazie fluidalnej w temperaturze powyżej 360°C i ciśnieniu powyżej 116 kG/cm^2 i następnym rozdzielaniu otrzymanego produktu na fazę ciekłą i gazową, przy czym z fazy gazowej po ochłodzeniu wydziela się węglowodory ciekłe i otrzymuje strumień gazowy zawierający wodór zawracany do hydrokrakingu, natomiast fazę ciekłą po hydrokrakingu poddaje się, po rozprężeniu do $70-116 \text{ kG/cm}^2$ i wydzieleniu przez to gazu zawierającego wodór, destylacji frakcjonowanej i następnej destylacji próżniowej pozostałości podestylacyjnej, z której otrzymaną frakcję oleju gazowego poddaje się hydrorafinacji pod ciśnieniem poniżej 116 kG/cm^2 na stałym złożu katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że do hydrorafinacji poza frakcją oleju gazowego, którą doprowadza się bez podgrzewania, stosuje się wodór wydzielony podczas rozprężania fazy ciekłej z hydrokrakingu i ewentualnie węglowodory ciężkie wydzielone po ochłodzeniu fazy gazowej i z hydrokrakingu.

