

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41334

Kl. 23b, 1/05

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft

Frankfurt n./Menem, Niemiecka Republika Federalna

Sposób katalitycznej rafinacji węglowodorów

Patent trwa od dnia 1 marca 1956 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1955 r. dla zastrz. 22—25;

7 kwietnia 1955 r. dla zastrz. 11 i 26—30 (Niemiecka Republika Federalna)

Wynalazek dotyczy sposobu katalitycznego rafinowania węglowodorów lub frakcji węglowodorów w obecności wodoru i przy zastosowaniu katalizatorów odpornych wobec siarki. Węglowodory te lub frakcje węglowodorów powstają na przykład przy koksovaniu, wytłanianiu lub odgazowywaniu węgla kamiennego, węgla brunatnego, łupków bitumicznych lub innych stałych paliw albo też przy przeróbce ciekłych paliw jak ropa naftowa, smoła, olej smołowy itd. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku jako węglowodory wchodzi w grę np. benzole, benzyny, oleje dieslowskie, oleje średnie lub ich frakcje i frakcje innych węglowodorów, najlepiej takich, których temperatura wrzenia wynosi do 360°C lub też powyżej, np. 500°C. Wskutek katalitycznego uwodornienia unieszkodliwia się zawarte w węglowodorach organiczne związki siarki, azotu i tlenu, związki tworzące żywice i podobne zanieczyszczenia. Celem wynalazku jest zastosowa-

nie do katalitycznego uwodornienia gazów, zawierających wodór, jak gazu miejskiego, koksowniczego, wylewnego, wodnego i gazów, które pozostają przy rafinowaniu, reformowaniu lub utrwalaniu olejów ropnych i innych paliw płynnych, gazu do syntezy lub gazu obiegowego, jak również podobnych gazów, które poza węglowodorem jako głównym składnikiem zawierają tlenek węgla, metan lub inne niskowrzące, zwłaszcza gazowe węglowodory i ewentualnie dwutlenek węgla, azot, parę wodną albo dwie lub więcej z tych substancji oraz prowadzenie katalitycznego uwodorniania w ten sposób ażeby nie dopuścić albo co najmniej w bardzo znacznym stopniu zahamować nieunikniony dotąd proces tworzenia się osadów i skorup w stosowanych kolumnach odpędowych, wymiennikach cieplnych, ogrzewaczach, przewodach i innych urządzeniach jak i na katalizatorach.

Dalszym celem wynalazku jest prowadzenie procesu w ten sposób ażeby stosowane katalizatory zachowały swoją żywotność przez wiele miesięcy a poza tym udzielenie gazom stosowanym do katalitycznego uwodorniania, przed lub podczas katalitycznej rafinacji, takich właściwości, które uczynią je szczególnie użytecznymi do rafinacji. Przedmiotem wynalazku jest również otrzymanie części wodoru, koniecznego do katalitycznej rafinacji, w samym procesie rafinacji przez konwersję tlenu węgla obecnego w gazie zawierającym wodór, przy czym celowe jest stosowanie do konwersji tego samego katalizatora, który stosuje się do katalitycznej rafinacji oraz równoczesne przeprowadzenie konwersji oraz katalitycznej rafinacji. Dalsze cele wynalazku wynikają z poniższego opisu, rysunków i zastrzeżeń patentowych.

Według wynalazku stosuje się gaz miejski, gaz z koksowni, gaz wylewny, gaz wodny, gazy, które powstają w czasie np. rafinacji lub reformowania ropy naftowej lub innych ciekłych paliw, końcowe lub obiegowe gazy do syntez, gazy zawierające wodór np. gazy do syntezy Fischer-Tropsch'a. Gazy te prowadzi się przed zetknięciem się ich z węglowodorami poddawany katalitycznemu rafinowaniu ponad katalizatorem lub poprzez katalizator w temperaturze wynoszącej około 50—500°C, najlepiej 150—450°C lub 200—400°C. Przez to nieszkodliwia się zawarte w gazach składniki niepożądane jak substancje tworzące żywice, tlen, tlenek, azotu lub inne środki utleniające, jak również organiczne związki azotowe, tlenowe lub siarkowe. To samo można osiągnąć przez wprowadzenie pary wodnej w czasie rafinacji katalitycznej.

Gazy poddaje się obróbce np. na katalizatorach szczególnie odpornych na działanie siarki, a następnie wprowadza do właściwego procesu rafinacji. Do uwodorniania węglowodorów mogą być one wprowadzane w rozmaitych miejscach urządzenia same lub w mieszaniu z gazem obiegowym. Gazy można prowadzić np. przez kolumnę odpędową dla węglowodorów lub dopiero przed reaktorem lub też w odpowiednim miejscu bezpośrednio do reaktora. Tak na przykład po wstępnym przygotowaniu wprowadza się je ewentualnie z dodatkiem gazu znajdującego się w obiegu w czasie katalitycznej rafinacji do węglowodorów poddawanych rafinowaniu podczas ich całkowitego lub częściowego odparowywania. Mieszanina węglowodorów poddawanych rafinowaniu

i gazów zawierających wodór przepływa następnie przez wymiennik ciepły i ogrzewacz do reaktora, w którym przeprowadza się uwodorniającą rafinację węglowodorów, a stąd do urządzeń w których następuje rozdzielanie rafinowanych węglowodorów od gazu. Gaz zostaje ponownie użyty do rafinowania, najlepiej po wydzieleniu z procesu części strumienia.

Na skutek wstępnego przygotowania według wynalazku gazów zawierających wodór, wymienione substancje szkodliwe pod wpływem działania termicznego i katalitycznego zostają przekształcone w związki nieszkodliwe. Dzięki temu nie dopuszcza się do zakłóceń w procesie rafinacji na drodze uwodorniania, występujących na skutek tworzenia się osadów w kolumnach odpędowych i wymiennikach ciepłych lub na samym katalizatorze, jak i w przewodach łączących.

Z reguły pracuje się w granicach temperatur leżących między około 50°C, a temperaturą panującą w następującej potem reakcji katalitycznej rafinacji, na przykład w granicach 160—240°C lub 160—450°C. Ciśnienie robocze i szybkość przepływu gazów reguluje się odpowiednio, przy czym nasilenie uwodorniania wzrasta przy zwiększeniu ciśnienia i zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do szybkości przepływu gazu. Celowe jest takie dobranie temperatury katalizatora, ciśnienia roboczego i szybkości przepływu gazu, aby przy traktowaniu gazów zawierających tlenek węgla nie zachodziła przemiana tlenu węgla na metan. Przygotowanie według wynalazku świeżego gazu jest takie, że traktowany gaz w czasie przepuszczania go przez roztwór kwasu siarkowego i aldehydu mrówkowego (30 części objętościowych 66%-ego kwasu siarkowego na 1 część objętościową 40%-owego aldehydu mrówkowego) wywołuje w czasie kilku minut tylko słabe brązowe zabarwienie. Odpowiednią temperaturę, czas i ilość katalizatora do przygotowania gazu ustala się łatwo na podstawie prób.

Nie jest przy tym konieczna praca pod ciśnieniem. Proces przebiega w dostatecznie zadowalającym stopniu również pod normalnym ciśnieniem lub ewentualnie pod zmniejszonym. Sposobem według wynalazku można gaz obrać również przed sprężeniem, np. pod ciśnieniem z jakim opuszcza on urządzenie wytwarzające go lub przewody doprowadzające gaz, a więc pod ciśnieniem niższym aniżeli to, pod którym przeprowadza się rafinowanie katalityczne, po czym spręża się go do ciśnienia

sposobowanego w rafinacji katalitycznej, które leży zwykle powyżej ciśnienia atmosferycznego, np. w granicach 20—100 atm. Jeżeli gaz doprowadza się w kilku stopniach do ciśnienia potrzebnego dla katalitycznej rafinacji, wówczas sposobem według wynalazku można poddawać go obróbce po pierwszym lub po dalszych stopniach sprężania.

Sposób według wynalazku posiada tę dalszą zaletę, że można go przeprowadzać przy użyciu katalizatora o rozmaitych wydajnościach. Obciążenie można zmniejszyć do 10 Nm³ gazu na 1 m³ katalizatora i na 1 godzinę. Można je jednakże utrzymywać znacznie wyżej, np. w granicach 1000—3000 Nm³ gazu i więcej np. również w granicach 12 000—13 000 Nm³ na m³ katalizatora i na 1 godzinę. Katalizator umieszcza się np. w długich cylindrycznych komorach, do których potrzebne ciepło można np. doprowadzać lub odprowadzać na drodze pośredniej. Korzystne jest np. wprowadzanie gazu na katalizator o temperaturze niższej od temperatury, w której przebiega reakcja, tak że dopiero na katalizatorze zostaje on doprowadzony do temperatury reakcji. Jeżeli konieczne jest doprowadzanie ciepła do katalizatora, można to przeprowadzić na drodze wymiany ciepłej z gazami uchodzącymi, albo ewentualnie przez dodatkowe doprowadzenie ciepła. Można też zastosować inne sposoby nagrzewania. Ogrzanie gazu można na przykład spowodować przez dodanie tlenu do świeżego gazu i jego spalenie na katalizatorze. Przy tym można też pracować z katalizatorem znajdującym się w stanie zakłócenia lub zawieszonym.

Świeży gaz można też dodawać, np. również do par węglowodorów pochodzących z kolumny odpędowej lub ewentualnie do ich mieszaniny z gazem obiegowym, a tak uzyskaną mieszaninę prowadzić przez katalizator, który według wynalazku powoduje obróbkę gazu świeżego. Ten sposób prowadzenia gazu jest korzystny, zwłaszcza wówczas, gdy temperatura mieszaniny utrzymywana jest wystarczająco poniżej temperatury, w której przebiega rafinacja uwodarniająca, np. w granicach około 180—200°C. Katalizator ogrzewa się przy tym na przykład pośrednio gazem pochodzącym z reaktora rafinacji uwodarniającej, przy czym podgrzewa się równocześnie mieszaninę gazu i pary dopływającą do reaktora. Ciepło z katalitycznej rafinacji uwodarniającej można też wykorzystać w sposobie według wynalazku w inny sposób, na przykład tak, że świeży gaz przepuszcza się sam lub w mieszaninie

z gazem obiegowym przez katalizator, pozostający w wymianie ciepłej z parami pochodzącymi z reaktora rafinacji katalitycznej, a z tego katalizatora odprowadza się dalej do odparowywacza węglowodorów.

Jako katalizator dla przygotowania według wynalazku świeżego gazu do rafinacji uwodarniającej, stosować można np. tlenki metali i (lub) siarczki metali 6 i 8-mej grupy układu okresowego. Szczególnie odpowiednie są zwłaszcza znane katalizatory uwodarniające oparte na podstawie wolframowej, molibdenowej, wanadowej, kobaltowej, chromowej, niklowej, żelazowej, które zawierają również cynk, magnez lub tym podobne połączenia tlenowe i osadzone są na substancjach nośnych jak węgiel aktywny, żel krzemionkowy lub glinika. Katalizatory te mogą również zawierać dwa lub więcej z wymienionych metali. Jako szczególnie korzystne okazały się trwałe względem siarki katalizatory, które mają zastosowanie w rafinacji rozszczepiającej lub uwodarniającej węglowodorów prowadzonej pod ciśnieniem. Również użycie alkalicznych katalizatorów żelazowych, które stosuje się dotychczas przy katalitycznym przekształceniu organicznych związków siarki w gazie do syntezy, umożliwiło uzyskanie szczególnie korzystnych wyników.

Na przykład stosuje się jako katalizator kwas molibdenowy osadzony na glince, przy czym używa się około 10%owego kwasu molibdenowego. Inny wysokoaktywny katalizator do obróbki według wynalazku gazów świeżych można uzyskać np. w ten sposób, że 70 części wagowych wodorotlenku glinowego o strukturze bajerytu, który w katalizatorze służy głównie jako nośnik, miesza się dokładnie z 18 częściami wagowymi kwasu molibdenowego, 8 częściami wodorotlenku kobaltu i 4 częściami wagowymi grafitu. Mieszaninę formuje się na drodze tłoczenia w kształtki w postaci małych cylindrów. Katalizatory można używać w procesie w postaci związków tlenowych. Tlenki metali w czasie przebiegania procesu przechodzą wówczas stopniowo pod wpływem obecnego w gazie siarkowodoru lub siarkowodoru utworzonego przez rozkład organicznych związków siarki i wodoru częściowo w postać metaliczną, a częściowo w postać siarczku. Nic nie stoi jednakże na przeszkodzie redukowaniu lub siarkowaniu katalizatorów w znany sposób przed ich użyciem i stosowania ich do procesu w postaci siarczków lub metalicznych.

Użytecznymi okazały się również katalizatory wytrącane, które otrzymuje się na przykład w ten sposób, że wytrąca się równocześnie sole glinu z solą wymienionych metali lub mieszanin tych metali, np. w obecności nośnika lub napawa się gliną lub inną substancję nośną jedną lub kilkoma solami metalu i przekształca na przykład przez ogrzewanie w postać tlenkową. Poza tym można też stosować w rafinacji uwodarniającej zużyty katalizator, który posiada jeszcze tę zaletę, że jest tani.

W sposobie według wynalazku można również stosować gazy wyjściowe o rozmaitej zawartości wodoru i tlenku węgla. Jako szczególnie korzystne okazało się ciśnienie parcjale wodoru poniżej 25 atm. i ciśnienie parcjale wodoru i tlenku węgla do około 40 atm., przy czym ciśnienie parcjale tlenku węgla winno wynosić najlepiej około 0,1–15 atm.

Jako gazy zawierające wodór można stosować z korzyścią gazy, które wypływają pod koniec okresu gwałtownego gazowania z komór pieców koksowniczych normalnej budowy. Gazom tym można jeszcze nadać lepszych właściwości przez to, że metan lub gazy zawierające metan jak gaz miejski lub gaz ziemny lub część gazu prowadzonego w obiegu według wynalazku przez przestrzeń katalitycznej rafinacji lub gazy obiegowe albo końcowe do syntez, które przeprowadza się przy użyciu gazów bogatych w wodór, jak na przykład synteza Fischer-Tropscha, przepuszcza się przez żarzący koks pod koniec okresu gwałtownego gazowania.

Podobne korzyści jak przy wstępnym katalitycznym uwodornieniu gazu dają się również uzyskać przez to, że parę wodną wprowadza się do procesu, np. przy przygotowywaniu gazu i (lub) prowadzi się ją przez katalizator, który stosuje się do katalitycznej rafinacji węglowodorów. Niespodziewanie obecność pary wodnej nie zakłóca rafinacji lecz wpływa na nią dodatnio. Również nie zachodzą uszkodzenia katalizatorów (z reguły stosuje się do rafinacji katalizator odporny na siarkę). Wstępna obróbka gazu zawierającego wodór i świeżo wprowadzonego do procesu nie jest wtedy nieodzownie konieczna, a szczególnie wówczas, gdy świeżo doprowadzony gaz dodaje się do katalizatora dla rafinacji uwodarniającej w odpowiednim miejscu, np. w mniejszej lub większej odległości od miejsca wejścia do reaktora węglowodorów poddawanych rafinacji lub ich mieszaniny z gazem obiegowym.

Dodawanie pary wodnej daje jeszcze taką korzyść, że zostaje zahamowane wydzielanie się osadów węglowodorowych na kontaktach nawet wtedy gdy rafinacja przebiega w stosunkowo wysokich temperaturach, jak np. powyżej 400°C do około 500°C. Na skutek dodawania pary wodnej, zaoszczędza się również wodór konieczny do rafinacji uwodarniającej oraz unika się obniżenia liczby oktanowej. W niektórych przypadkach liczba oktanowa zostaje nawet podwyższona. Ilość pary wodnej, której dodawanie konieczne jest według wynalazku, wynosi około 5–30% objętościowych w stosunku do gazu świeżo wprowadzonego do procesu, przy czym korzystne jest stosowanie jej w ilości około 15–35% objętościowych. Gdy stosuje się gaz obiegowy, to wskazane jest użycie nieco większych ilości pary wodnej w stosunku do gazu świeżego. Ciśnienia robocze można dobierać jak podano powyżej.

Parę wodną można wprowadzać do procesu w rozmaitych miejscach. Można dodawać ją do gazu wpływającego do reaktora, w którym zachodzi katalityczna rafinacja węglowodorów. Parę wodną można również wprowadzać do reaktora oddzielnie od gazu zawierającego wodór. W wielu przypadkach wskazane jest domieszanie pary wodnej do świeżo wprowadzanego do procesu gazu, zawierającego wodór i poddawanie jej wraz z świeżym gazem, opisanej wstępnej obróbce. Również i tutaj obecność pary wodnej jest korzystna. Para wodna zabezpiecza katalizator do wstępnej obróbki przede wszystkim przed jego przedwczesnym wyczerpaniem, co następuje po pewnym czasie w niektórych przypadkach, np. z powodu osadzania się sadzy lub tworzenia się nawarstwień na katalizatorze. Przez dodanie pary wodnej w czasie wstępnej obróbki, powoduje się również lepsze przygotowanie gazu do rafinacji katalitycznej. W gazie wzrasta również zawartość wodoru, gdyż część pary wodnej reaguje z tlenkiem węgla, w wyniku czego powstaje wodór i dwutlenek węgla. Po wstępnej obróbce gazu świeżo wprowadzonego do procesu należy unikać jego ozębienia, gdyż w przypadku gdy przygotowany gaz wprowadza się do rafinacji nie zwiększając przy tym ciśnienia, mogłoby nastąpić wydzielenie się pary wodnej. Jeżeli wstępna obróbka zachodzi pod niższym ciśnieniem aniżeli sama rafinacja uwodarniająca, wówczas korzystne jest wypłukanie dwutlenku węgla przed sprężeniem. Przy dwu- lub wielostopniowym przygotowywaniu gazu świeżo wprowadzanego do procesu, parę

wodną można dodawać albo przed pierwszym stopniem lub też dopiero przed jednym z następujących potem stopni.

Dodawanie pary wodnej przynosi te korzyści, że można prowadzić reakcję w stosunkowo wysokich temperaturach, np. w 380–400°C i powyżej. Dotyczy to zarówno przygotowywania gazu, jak i samej rafinacji uwodarniającej.

Uprzednie oczyszczanie gazu świeżo wprowadzonego do procesu z związków siarki i podobnych zanieczyszczeń nie jest konieczne.

Do procesu można zastosować aparaturę, przedstawioną schematycznie i przykładowo na fig. 1.

Fracja węglowodorowa poddawana rafinacji, na przykład benzol, wypływa z zbiornika zasobowego 1 przewodem 2 do pompy 3, a stąd przez przewód 4 do podgrzewacza wstępnego 5 i przez przewód 6 do kolumny odpędowej benzolu 7, w której utrzymuje się pożądaną temperaturę odparowywania, za pomocą wykonanego w znany sposób układu ogrzewczego 8. Pary opuszczają kolumnę odpędową 7 przewodem 9 i przechodzą do wymienników ciepłych 10 i 11, gdzie zostają podgrzane do temperatury reakcji. Następnie przechodzą przewodem 13 do pieca kontaktowego 14 dla rafinacji uwodarniającej, w którym osadzony jest katalizator 15 na przepuszczającym gazy dnie 16. Pary opuszczając piec kontaktowy przewodem 17 przechodzą przez wymiennik ciepły 11 i 10 i wypływają z niego przewodem 18 do skraplacza 19, w którym skrapla się rafinowany produkt i z którego przechodzi dalej przewodem 20 do rozdzielacza 21. Rafinowany produkt zostaje odprowadzony przewodem 22.

Z kolumny odpędowej 7 odprowadza się małą część benzenu lub podobnego produktu przez przewód 23, chłodnicę 24 i przewód 25 na przykład do urządzeń do destylacji smoły lub innych urządzeń destylacyjnych. Tak np. część tę oddestylowuje się w mieszaninie ze smołą pogazową lub pokokosową w urządzeniu do destylacji smoły w gazowni lub koksowni. Niżej wrzące składniki części odprowadzonej z kolumny odpędowej 7 destylują wtenczas z niżej wrzącymi składnikami smoły. Otrzymaną mieszaninę niskowrzących węglowodorów można poddawać dalszej obróbce w procesie rafinacji według wynalazku, np. rafinacji benzenowej. Wyżej wrzące składniki przechodzą do pozostałości podestylacyjnej i mogą być zużytkowane razem z nią.

Gaz zawierający wodór konieczny do katalitycznego rafinowania może być doprowadzany z przewodu 26, np. przewodem 27, do benzenu płynącego przewodem 4. Wraz z benzenem zostaje on doprowadzony przez ogrzewacz 5 do kolumny odpędowej 7. Można jednakże wprowadzać go bezpośrednio przez przewód 28 ewentualnie w mieszaninie z gazem obiegowym do kolumny odpędowej 7. Gaz obiegowy doprowadza się do kolumny odpędowej z rozdzielacza 21 przez podgrzewacz 29 i przewód 30. Część gazu obiegowego wyłącza się z obiegu w miejscu 31 w celu utrzymania jego składu na tym samym poziomie.

Jeżeli gaz zawierający wodór wprowadziłoby się bezpośrednio przewodem 26 do procesu katalitycznej rafinacji, to w temperaturze około 180–240°C powstałby w wymiennikach ciepłych 10, 11 osad podobny do koksu. Przez to wzrasta w urządzeniu ciśnienie spowodowane oporami przepływu, które początkowo wynosi 0,5 atm. a już kilka dni później 2,5 atm. i wyżej. Mniej więcej po tygodniu urządzenie musi być zatrzymane, ponieważ w wymiennikach ciepłych pracujących w wymienionych zakresach temperatur, składających się z wiązek rur, powstaje osad o charakterze koksu. W kolumnie odpędowej wykonanej i pracującej np. według niemieckich patentów nr 930224 i nr 930225 stwierdzono tworzenie się osadów, które zmniejszają przepływ odparowywanego materiału i utrudniają odparowywanie.

Według wynalazku korzystne jest prowadzenie świeżego gazu sprężonego do ciśnienia, przy którym przeprowadza się katalityczną rafinację lub do niższego ciśnienia przez ogrzewacz wstępny 32. Z ogrzewacza tego dochodzi gaz przewodem 33 do zbiornika ciśnieniowego 34, który można ogrzewać w znany sposób. Na 100 m³ świeżego gazu na godzinę stosuje się w urządzeniu 34 przy ciśnieniu około np. 35 atm. około 10–100 litrów masy kontaktowej. Świeży gaz ogrzewa się przeponowo do temperatury reakcji optymalnej dla tego katalizatora. Katalizator składający się np. z mieszaniny kwasu molibdenowego, wodorotlenku kobaltowego, glinki i grafitu stosuje się w zależności od właściwości gazu świeżego w zakresie temperatur od około 100–400°C, najlepiej 180–350°C około 200°C.

Gaz opuszczający katalizator posiada na przykład następujący skład:

CO ₂ + H ₂ O	2,0
CnHm	0,5
O ₂	0
CO	12,4
H ₂	55,8
CH ₄	24,7
N ₂	4,6

Zawiera on około 0,1 g siarkowodoru na Nm³, jest jednak wolny od wszelkich innych substancji które mogłyby reagować z zawartymi w węglowodorach poddawanych rafinacji związkami tworzącymi żywice. Podczas gdy gaz koksowniczy nie poddany obróbce daje z roztworem kwasu siarkowego i aldehydu mrówkowego w czasie kilku sekund czarne zabarwienie, to gaz poddany obróbce według wynalazku, zabarwia ten roztwór po wielu minutach jedynie na kolor lekko brunatny.

Po usunięciu sposobem według wynalazku szkodliwych składników gazu świeżego nie następuje wydzielanie się siarki elementarnej jak i tworzenie się osadów żywicznych i koksowych w kolumnie odpędowej i w układzie ogrzewczym. Stosując sposób według wynalazku, nie dopuszcza się do tworzenia osadów i oskorupień również wtedy gdy rafinację prowadzi się w fazie ciekłej lub gdy rafinuje się mieszaninę cieczy i par. Korzystne jest przy tym prowadzenie poddawanych rafinacji ciekłych węglowodorów lub ich mieszaniny z gazowymi węglowodorami w przestrzeni reakcyjnej, w przeciwnym kierunku do gazu zawierającego wodór. Czas trwania rafinacji zostaje przez to znacznie skrócony, a jej intensywność zwiększona. Mieszanina gazów zawierająca wodór i pary węglowodorów, uchodząca z rafinacji uwodarniającej, może być przy tym poddana obróbce na drugim tego samego rodzaju katalizatorze, odpornym na siarkę.

Przedstawiony schematycznie na fig. 1 reaktor 14 składa się, na przykład z płaszcza zewnętrznego wytrzymałego na ciśnienie i płaszcza wewnętrznego, w którym osadzony jest na dnie sitowy katalizator. Płaszcz wewnętrzny umieszczono dla ochrony płaszcza wytrzymałego na ciśnienie tak, że płaszcz zewnętrzny zabezpieczony jest przed przegrzaniem. W przypadku ewentualnego wystąpienia zjawiska korozji, zaatakowany zostaje jedynie płaszcz wewnętrzny. Przestrzeń między płaszczem wytrzymałym na ciśnienie, który może

być izolowany od wewnątrz lub na zewnątrz, a płaszczem wewnętrznym jest połączona z przestrzenią gazową reaktora, tak że płaszcz wewnętrzny nie jest wystawiony zasadniczo na działanie ciśnienia i może posiadać ścianki o niewielkiej grubości. Reaktor można jednakże również wykonać bez płaszcza wewnętrznego. W tym przypadku zaopatruje się płaszcz zewnętrzny reaktora w wykładzinę z materiału odpornego na korozję. Reaktor jest zamknięty od góry przykrywą. Na tej przykrywie może być również osadzony ogrzewacz gazu, wypełniony np. kształtkami metalowymi, a więc pierścieniami wypełniającymi, kulkami żelaznymi itd. Wokoło ogrzewacza osadzona jest cewka indukcyjna, którą o ile konieczne, można włączyć i która wówczas powoduje ogrzanie. Kierowana do reakcji mieszanina par gazowych, przechodzi odpowiednio ogrzana przez króciec do pieca kontaktowego, gdzie na wypełnieniu wskutek działania prądów indukcyjnych i zakłócających zostaje ogrzana do temperatury reakcji. Następnie przepływa ona przez warstwę kontaktu, w której zostają rozłożone związki siarki, azotu, tlenu, związki tworzące żywice i podobne. Gaz ogrzany przy tym o około 10–15° C uchodzi oczyszczony z pieca kontaktowego. Reaktor jest otoczony cieplną warstwą izolacyjną.

Materiał wyjściowy poddawany rafinacji w postaci gazowej lub ciekłej może być prowadzony przez katalizator mimo wzrostu lub spadku temperatury bez ujemnego wpływu na rafinację jak i rafinatu. Celowe jest, w przypadku wysokiego ciepła reakcji, utrzymywanie temperatury w miejscu wpływu gazu do komory katalizacyjnej na stosunkowo niskim poziomie. Gdy ciepło reakcji jest niższe, wówczas temperatura w miejscu wlotu gazów powinna być stosunkowo wysoka.

Ponieważ sposób według wynalazku nie wymaga utrzymania niższych temperatur w czasie reakcji, można też stosować jako materiały wyjściowe substancje, które posiadają stosunkowo wysoki zakres temperatur wrzenia, np. olej gazowy, oleje ciężkie, olej opałowy lub podobne. Wysokość słupa katalizatora w reaktorze może wynosić około 3–15 m. W wielu przypadkach korzystne jest podzielenie słupa katalizatora na dwie lub więcej warstw, ponieważ mechaniczna odporność katalizatora przy osadzeniu go w jednej warstwie jest niewystarczająca. Korzystna jest przy tym praca przy stosunkowo wysokich szybkościach przepływu gazu, np. 2–3 m/sek. aż do około 15 m/sek.

Przy takiej szybkości przepływu katalizator jest równomiernie opływany i ogrzewany, nie zachodzą więc miejscowe przegrzania, nawet gdy przekrój warstwy katalizatora jest stosunkowo wielki, np. gdy katalizator osadza się bez jakiegokolwiek przedzielania w piecu szybowym. Również poziomy podział słupa katalizatora na dwie lub więcej warstw prowadzi do zmniejszenia niebezpieczeństwa przegrzania.

Stosowane w sposobie według wynalazku pary lub gazy, np. gaz obiegowy lub gaz świeży lub gazy zawierające węglowodory można wprowadzać między dwoma warstwami w jednym lub w kilku miejscach słupa katalizatora. Temperatura wprowadzanych do przestrzeni między dwoma warstwami gazów i (lub) par może być wyższa lub niższa od temperatury, w której przebiega reakcja. W pierwszym przypadku wprowadzone gazy lub pary służą do doprowadzenia ciepła do reakcji, podczas gdy w drugim przypadku obniżają one temperaturę reakcji, z jaką mieszanina par poddawana obróbce przechodzi do następnej warstwy. Poza tą regulacją temperatury można osiągnąć ożywienie reakcji też przez wprowadzenie świeżego gazu między warstwy katalizatora, co powoduje zwiększenie stężenia wodoru i (lub) tlenku węgla. Podobne działanie można osiągnąć przez wprowadzanie pary wodnej między warstwy w jednym lub kilku miejscach warstwy katalitycznej, co jest połączone z prze-reagowaniem pary wodnej i tlenku węgla na wodór. Niekiedy może być korzystny mały dodatek tlenu lub powietrza przed poszczególnymi warstwami lub częściami tych warstw.

Temperatury reakcji, jak już zaznaczono, mogą się wahać w stosunkowo szerokich granicach. Na ogół leżą one w zakresie temperatur między 300° a 500°C. Można je regulować drogą wymiany ciepłej z mieszaniną gazu i par wypływającą z przestrzeni reakcyjnej i ewentualnie przez dodatkowe ogrzewanie. Gdy mieszanina par i gazów opuszcza katalizator z stosunkowo wysoką temperaturą i gdy w słupie katalizatora następuje stosunkowo wysoki przyrost temperatury, np. o 100°C, to można również na drodze wymiany ciepłej między mieszaniną gazu i par wprowadzaną do reaktora a wypływającą z reaktora, nastawić łatwo pożądaną temperaturę przez to, że tylko część gazu wypływającego z reaktora kieruje się przez wymiennik ciepły, a ciepło drugiej części wykorzystuje się dla innych celów w opisanym lub innym procesie.

Liczba warstw, na którą według wynalazku rozdziela się słup katalizatora, może się wahać w granicach około 2—20. Ich ilość w poszczególnych przypadkach ustala się tak, aby mechaniczne właściwości katalizatora nie zostały obciążone ponad miarę i by zostały zapewnione odpowiednie warunki reakcji, zwłaszcza stosunki temperaturowe i szybkość przepływu gazu. Można również brać pod uwagę stosowane każdorazowo ilości gazów, przy czym gdy w obiegu znajdują się duże ilości gazu, wówczas dobiera się większą liczbę warstw katalizatora.

Gdy między warstwy katalizatora wprowadza się gaz zimny, to wskazane jest, przy małych ilościach gazu obiegowego, wprowadzać więcej gazu, a przy wysokich ilościach gazu obiegowego, mniej gazu.

Korzystne jest na przykład dla zwiększenia szybkości przepływu gazu pracować z ilością gazu obiegowego wynoszącą około 500—15.000 Nm³ gazu na tonę przerobionych surowców.

Gdy w czasie reakcji wyzwala się duże ilości ciepła, to może być wskazane chłodzenie katalizatora. Na przykład można wówczas wprowadzać katalizator do rur pionowych, które opływa z zewnątrz wrzący środek chłodzący. Pary środka chłodzącego, które przy tym powstają odprowadza się z przestrzeni chłodzącej i skrapla, wykorzystując przy tym ich ciepło, a kondensat zawraca z powrotem do chłodzenia.

Sposób osadzania katalizatora w rurach lub w zamkniętej kolumnie można wykorzystać do utrzymania na katalizatorze równomiernej temperatury. Wówczas rury w przestrzeni kontaktowej, podzielonej poziomymi płaszczyznami, otoczone są wysoko wrzącą cieczą, np. tlenkiem dwufenylowym. Dzięki temu następuje wyrównywanie ciepła między poszczególnymi częściami katalizatora, gdy te przyjmują nierównomierne temperatury, co wywołane jest rozmałą szybkością reakcji.

Jeżeli w sposobie według wynalazku stosuje się dodawanie pary wodnej, wówczas można ją doprowadzić już do świeżego gazu zawierającego wodór, z którym przechodzi ona do przygotowawczej katalitycznej obróbki. W postępowaniu przygotowawczym i w rafinacji para wodna powoduje znaczne zmniejszenie zużycia wodoru. Poza tym powoduje ona korzystne wyrównanie temperatur w katalizatorze, które zachodzi szczególnie podczas uwodarniającej rafinacji katalitycznej węglowodorów.

Przykład I. Przykład ten opisuje odmianę postępowania przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku w zastosowaniu do rafinacji katalitycznej benzenu uzyskanego w koksowni.

Na fig. 2, która przedstawia schematycznie i przykładowo szczególnie korzystne urządzenie dla tego sposobu, przewód 51 doprowadza np. z pieca koksowniczego gaz, zawierający wodór. Gaz przechodzi następnie przez rozdzielacz smoły 52, w którym zostają oddzielone od niego, składniki dające się skroplić. Składniki te przechodzą przewodem 53 do zbiornika smoły 54, a stamtąd do urządzenia 55 oddestylowującego smołę. W urządzeniu tym smoła zostaje rozłożona na benzen smołowy i (lub) podobne frakcje jak również pak. Frakcje poddawane rafinowaniu np. benzen smołowy przechodzi przewodem 56 do zbiornika zasobowego 57, pozostałość zostaje odpuszczona przewodem 58, np. w postaci paku.

Z rozdzielacza smoły gaz prowadzi się przewodem 61 do płuczki amoniakalnej 62, skąd przechodzi on dalej przewodem 63 do płuczki olejowej 64. Tutaj zostają wypłukane z gazu znajdujące się jeszcze w nim cenne składniki, dające się rafinować np. gazobenzen, które przechodzą wraz z środkiem płuczającym przewodem 65 do rozdzielacza 66. Z tego rozdzielacza regenerowany olej płuczkowy powraca przewodem 67 do płuczki olejowej z powrotem, podczas gdy wypłukany benzen przechodzi przewodem 68 do zbiornika 69, a przewodem 70 dalej do zbiornika zbiorczego 71, do którego wpływa też benzen smołowy z zbiornika 57 przewodem 72. Gaz uchodzący z płuczki olejowej może być w znany sposób dalej oczyszczany w urządzeniach 74 i 75 na przykład poddany odsiarkowaniu i gromadzony lub rozprowadzony jako gaz przesyłowy lub gaz miejski.

W celu objaśnienia znaczenia wynalazku, np. dla jego stosowania do rafinacji benzenu, należy zaznaczyć, że gazownia, która oddaje 17.000 Nm³/godz. wytwarza w tym samym czasie 500 kg surowego benzenu zawierającego ogółem około 0,5% siarki.

Surowy benzen wpływa z zbiornika zbiorczego 71 przewodem 81 do kolumny odpędowej 82. W kolumnie odpędowej zachodzi odprowadzenie przy doprowadzeniu około 130 Nm³ świeżego gazu na godzinę, który zostaje pobrany przewodem 87 z generatora gazu gazowni na przykład poprzez przewód 83 i sprężony w urządzeniu 84 a przewodem 85 doprowadzony do urządzenia 86. W urządzeniu 86 w celu

uwolnienia go od niepożądanych składników jak tlenków azotu, tlenu, środków żywicyjących lub tym podobnych. prowadzi się go w temperaturze 50—400° C nad masą katalityczną odporną na siarkę, która może posiadać ten sam znany skład jak masa zastosowana dla rafinacji katalitycznej. Następnie gaz przepływa dalej przewodem 87 do kolumny odpędowej 82, która pracuje w temperaturach 150—250° C, najlepiej 150—200° C, np. w 180° C. Surowy benzen zostaje w kolumnie odpędzony i połączony z strumieniem gazu, składającego się z gazu świeżego i gazu obiegowego. Benzen odpędza się aż do utworzenia pozostałości, która wynosić może 1—10%. Pozostałość przechodzi przewodem 88 do zbiornika 89. Pozostałość ta może być przerobiona w urządzeniu przetwarzającym smołę lub gaz w gazowni. Pozostałość można na przykład doprowadzić przewodem 90 do urządzenia oddestylowującego smołę 55, w którym oddziela się też zawarte w pozostałości składniki wrzące poniżej temperatury około 200—220° C. Stąd zostaje ona doprowadzona z benzenem smołowym z powrotem do urządzenia rafinacyjnego. Pary benzenu zmieszane z gazem świeżym i obiegowym przepływają z kolumny odpędowej 82 przewodem 91 przez jeden lub więcej wymienników ciepłych 92 do reaktora 93. Do reaktora wchodzi one np. z temperaturą 340° C i opuszczają go z temperaturą 360° C. Stąd doprowadza się je przez przewód 94, wymiennik ciepły 92 i przewód 95 do chłodnicy 96 w celu ich skroplenia. Z chłodnicy tej kondensat wpływa do zbiornika zasobowego 97 a gaz zostaje odprowadzony przewodem 98. Część tego gazu może być z powrotem wprowadzona za pomocą pompy 99 przewodem 100 do kolumny odpędowej, reszta zaś może być wprowadzona do urządzenia oczyszczającego gaz, na przykład przewodem 101 za pomocą pompy 103. Do benzenu poddawanego rafinowaniu w reaktorze można dodać jeszcze parę wodną przewodem 102.

Według wynalazku reaktor wykonany jest w postaci izolowanego od wewnątrz lub zewnątrz szybu. Wewnątrz reaktora znajduje się 1,5 m³ katalizatora w warstwie o wysokości 10 m. Temperatura reakcji w reaktorze wzrasta o około 20° C na odcinku między górnym wlotem a dolnym wylotem gazu. Ten wzrost temperatury zależy od rodzaju każdorazowo stosowanego gazu lub surowca i początkowej temperatury reakcji, może też być znacznie wyższy lub niższy. Okazuje się, że przy tym

sposobie pracy uzyskuje się rafinowany surowy benzen o zawartości siarki poniżej 0,001% wagowych i że wydajność produktu rafinowanego wynosi około 98% wagowych.

Korzystne jest prowadzenie procesu w ten sposób, ażeby produkt rafinowany wykazywał ciśnienie robocze. Rafinat można następnie rozprężyć, np. w kolumnie do normalnego ciśnienia, na skutek czego zostaje on całkowicie lub w wysokim stopniu uwolniony od siarkowodoru i innych niskowrzących składników, np. wrzących poniżej temperatury wrzenia benzenu. Resztki siarkowodoru, które pozostają jeszcze ewentualnie w produkcie rafinowanym, można usunąć np. przez przemycie rozcieńczonym ługiem sodowym i (lub) wodą. Płuczka może być bardzo mała a w wielu przypadkach nie jest konieczna, ponieważ często produkt rafinowany opuszcza kolumnę z dostatecznym stopniem czystości.

W urządzeniu tym uzyskiwano w jednej godzinie 491 kg produktu rafinowanego. Ilość gazu obiegowego wynosiła przy tym 500 Nm³ na godz., ilość gazu pozostałego 120 Nm³/godz., które zawierały 10 kg benzenu. Tę ilość benzenu odzyskiwano w płuczce olejowej, powracała ona zatem z powrotem do procesu rafinacji. W niżej podanym zestawieniu podano skład gazu miejskiego, doprowadzanego do rafinacji, oraz gazu miejskiego po obróbce w urządzeniu oznaczonym liczbą 86 i gazu pozostałego opuszczającego urządzenie.

Gaz miejski oczyszczony, gaz pozostały
gaz świeży

CO ₂	2,6	2,6	9,6
H ₂ S	—	—	1,4
CnHm	1,9	0,5	0,4
O ₂	0,5	—	—
CO	9,7	9,6	2,3
H ₂	52,4	52,0	40,1
CH ₄	24,8	26,7	37,7
N ₂	8,1	8,4	8,5

Przykład II pokazuje, jak przebiega sposób według wynalazku, gdy zamiast katalitycznej obróbki gazu świeżego, stosuje się dodatek pary wodnej.

Przykład II. W sposobie tym stosuje się zatem celowo urządzenie przedstawione przykładowo i schematycznie na fig. 3.

Gaz do rafinacji, zawierający wodór doprowadza się przewodem 201 do sprężarki 202, w której zostaje on sprężony. Korzystne jest

prowadzenie rafinacji pod ciśnieniem wyższym od 1 atm., najlepiej pod ciśnieniem 20—100 atm. Sprężony gaz najlepiej nie chłodzony przechodzi przewodem 203 do wymiennika ciepłego 204, który opuszcza następnie przewodem 205. Przewodem 206 do gazu zawierającego wodór dodaje się parę wodną w ilości 5—50% objętościowych, np. 30% objętościowych. Gaz można również nasycać parą w podwyższonej temperaturze np. przez zraszanie go wodą po uprzednim ogrzaniu go do około 100—300°C. np. 170°V. Mieszanina pary wodnej i gazu zawierającego wodór przechodzi następnie do kolumny odpędowej 207 wypełnionej w górnej części 208 pierścieniami Raschiga, a w dolnej części 209 wyposażonej w urządzenie ogrzewcze. Do tej kolumny odpędowej doprowadza się produkt poddawany rafinacji, np. benzynę lub benzen z zasobnika 210 przewodem 211, pompą 212 i przewodem 213, ewentualnie po uprzednim ogrzaniu. Mała część produktu poddawanego rafinowaniu, np. surowej benzyny, zostaje odciągnięta syfonem 214 i przewodem 215. Przewodem 216 odprowadza się z kolumny odpędowej 207 mieszaninę gazu zawierającego wodór, parę wodną i pary benzyny do dalszego ogrzewania, np. w wymiennikach ciepłych 217 i 218 i w podgrzewaczu 219. Z wymiennika ciepłego 217 gazy uchodzą przewodem 239 do wymiennika ciepłego 218 a z niego przewodem 220 do podgrzewacza 219, w którym zostają one doprowadzone prawie że do temperatury reakcji, a dalej przewodem 221 wprowadza się je do pieca katalitycznego 222, który wypełniony jest katalizatorem 223 odpornym na siarkę. Katalizator może być w znany sposób osadzony na sicie 224. Zamiast pieca szybowego przedstawionego na rysunku stosować można też reaktor 221 o innej dowolnej, znanej konstrukcji. W czasie przepływu przez katalizator mieszaniny gazu i pary np. w kierunku z dołu do góry, następuje w reaktorze 222 rafinacja uwodarniająca. Gaz zawierający wodór, parę wodną i pary benzyny lub podobne, opuszcza reaktor przewodem 225 i oddaje płynącą w przeciwnym kierunku reaktora mieszaninę ciepło w wymiennikach ciepłych 218 i 217. Gaz ten doprowadza się najpierw do wymiennika ciepłego 218, skąd przewodem 226 przechodzi on do wymiennika ciepłego 217 a stąd przewodem 227 do wymiennika ciepłego 204. Przewodem 228 prowadzi się ochłodzoną już do temperatury, np. 120°C, mieszaninę gazu zawierającego wodór, parę

wodną i pary benzyny do chłodnicy 229, w której para wodna i pary benzyny skraplają się przez ochłodzenie ich do temperatury pokojowej. Ażeby nie dopuścić do wydzielania się węglanu amonowego, można chłodnicę ewentualnie zraszać świeżą wodą. Woda chłodząca wpływa do chłodnicy przewodem 230 a opuszcza ją przewodem 231.

Gaz zawierający wodór, wodę i rafinowaną benzynę lub podobne, przechodzi przewodem 232 do rozdzielacza 233, z którego produkt rafinowany zostaje odprowadzony przewodem 234 a woda przewodem 235.

Produkt rafinowany zawiera rozpuszczone w nim małe ilości siarkowodoru jak i amoniaku i zostaje następnie w celu ich usunięcia wprowadzony do kolumny, w której rozpuszczone gazy zostają odpędzone przez głowicę, lub wymywa się go rozcieńczonym ługiem i wodą. Gaz zawierający wodór, odprowadza się z układu przewodem 236. Korzystne jest kierowanie go do urządzenia wytwarzającego świeży gaz zawierający wodór, i wprowadzanie do procesu w takim miejscu urządzenia aby odzyskać zawartą w nim benzynę. Produkt rafinowany zawarty w pozostałym gazie można również odzyskać w inny znany sposób, np. przez adsorpcję na węglu aktywnym, ochłodzenie lub wymycie olejem. Część gazu wychodzącego z urządzenia 236 można wprowadzić z powrotem do obiegu, np. przed sprężarką 202 lub przed wymiennikiem cieplnym 204.

Gdy sposób według wynalazku stosuje się do rafinacji uwodarniającej ciekłych węglowodorów lub frakcji węglowodorów, wówczas korzystne jest wstępne ogrzewanie surowców ewentualnie w obecności gazu zawierającego wodór i (lub) parę wodną np. do temperatury, zbliżonej do tej, która panuje w reaktorze 227. Węglowodory te wprowadza się do reaktora, np. z ominięciem kolumny odpędowej poprzez wymiennik ciepły 217 i 218 i podgrzewacz 219. Gaz zawierający wodór można wówczas wprowadzić z wymiennika cieplnego 204, po zmieszaniu z parą wodną, bezpośrednio do wymiennika cieplnego 217 lub do reaktora. Do reaktora doprowadza się go np. w jego części środkowej, w której spotyka się on z ciekłym, poddawany rafinacji, surowcem.

Przy odgazowywaniu np. słabo spiekającego się węgla gazowniczego płomiennego z tlenem i parą wodną pod ciśnieniem 20 atm. w celu uzyskania gazu przesyłowego, powstają jako produkty uboczne, smoła, olej smołowy i ben-

zyna gazowa. Substancje te odzyskuje się w znany sposób np. benzynę gazową przez traktowanie gazu olejem płuczkowym. Smołę i olej smołowy poddaje się wspólnie destylacji, w czasie której pobiera się między innymi frakcję oddestylowującą od chwili rozpoczęcia wrzenia aż do temperatury około 210°C. Ta frakcja oleju lekkiego, zawierająca około 25% objętościowych fenolu może być w znany sposób odfenolowana, np. przez ekstrahowanie gorącą wodą lub ługiem sodowym. Jednakże to odfenolowanie nie jest konieczne, ponieważ fenole nawet jeżeli znajdują się w większych ilościach w materiale wyjściowym, zostają przekształcone w czasie rafinacji uwodarniającej w węglowodory. Benzynę gazową i ewentualnie odfenolowane frakcje oleju lekkiego łączy się, a w celu wytworzenia typowych środków pędnych dla silników poddaje się je rafinacji katalitycznej. Mieszanina posiada np. następujący skład:

gęstość w temperaturze 20°C	0,813
siarka (w procentach wagowych)	0,85
oleje kwaśne (w procentach objętościowych)	2
początek wrzenia	64°C
5 procent objętościowych	71°C
15 " "	93°C
25 " "	100°C
35 " "	107°C
45 " "	116°C
55 " "	128°C
65 " "	143°C
75 " "	160°C
85 " "	150°C
95 " "	203°C
koniec wrzenia	210°C
strata przy wrzeniu	2,4%

Strata przy rafinacji wynosi 39 kg/1000 kg benzyny surowej. Rafinat posiada następujący skład:

gęstość w temperaturze 20°C	0,795
siarka (w procentach wagowych)	0,034
kwaśne oleje (w procentach objętościowych)	0
początek wrzenia	61°C
5 procent objętościowych	74°C
15 " "	84°C
25 " "	92°C
35 " "	97°C
45 " "	105°C
55 " "	113°C

65	"	"	125°C
75	"	"	143°C
85	"	"	158°C
95	"	"	193°C
koniec wrzenia			203°C
strata przy wrzeniu			3,2%

Ponieważ rafinat zawiera jeszcze siarkowodor jak i amoniak, skierowuje się go do kolumny, w której zostają odpędzone rozpuszczone gazy lub poddaje się go przemyciu ługiem sodowym i wodą a następnie suszeniu. W większości przypadków dalsza obróbka rafinatu jest niepotrzebna. Może się czasem zdarzyć, że ciężkie węglowodory, zwłaszcza benzyny dają rafinat nie całkowicie odporny na światło. Całkowitą odporność na światło, można osiągnąć przez delikatną dodatkową obróbkę, np. przez płukanie rozcieńczonym kwasem siarkowym i (lub) przez traktowanie ziemią bielącą, gliną, żelazem krzemionkowym, węglem aktywnym lub podobnymi materiałami, przy czym może to nastąpić w fazie ciekłej w temperaturze normalnej lub podwyższonej lub też w fazie gazowej ewentualnie pod ciśnieniem. Ta obróbka, która następuje po rafinowaniu katalizatorem odpornym na siarkę, może być przeprowadzona w obecności gazu zawierającego wodór i (lub) parę wodną.

Zamiast tej dodatkowej obróbki można też przeprowadzić rozfrakcjonowanie rafinowanych węglowodorów lub frakcji węglowodorów. Stwierdzono mianowicie, że w czasie frakcjonowania odchodzi destylat odporny na światło, podczas gdy substancje wywołujące zabarwienie, gromadzą się w pozostałości po destylacji. Pozostałość ta może być przy tym bardzo mała, np. może wynosić jedynie 1—15% rafinatu doprowadzonego do frakcjonowania. Celowe jest dodawanie pozostałości po destylacji do węglowodorów lub frakcji węglowodorów poddawanych rafinowaniu. W szczególności ciężkich przypadkach można frakcjonowanie i dalszą obróbkę przeprowadzać za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, ziemi bielącej lub podobnych substancji, stosowanych w dowolnej kolejności.

Korzystne jest rafinowanie surowej benzyny pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia gazu wysyłanego zdalnie. Tak na przykład przy ciśnieniu gazu wysyłanego zdalnie wynoszącym około 20 atm. utrzymuje się w urządzeniu rafinacyjnym ciśnienie 25 atm. Przez przewód 201 doprowadza się do kompresora 202 1000 Nm³ gazu świeżego, który w wymienniku cieplnym 204, ewentualnie zaopatrzonym w dodatkowe

urządzenie ogrzewcze, zostaje doprowadzony do temperatury 170—180°C. Do gazu tego doprowadza się w przewodzie 205 250 kg pary wodnej na godzinę pozostającej pod ciśnieniem 36 atm. Gaz zawierający wodór wpływa wraz z parą wodną do kolumny odpędowej 207, w której za pomocą urządzenia ogrzewczego 209 utrzymywana jest temperatura 190—220°C. Do kolumny odpędowej doprowadza się przewodem 213 1000 kg surowej benzyny na godzinę. Z przewodu 215 odciąga się 15 kg pozostałości po odparowaniu, na godzinę, którą można doprowadzić do smoły powstającej przy wytworzeniu gazu, np. przed jej destylacją. Przewodem 216 odprowadza się z kolumny odpędowej 1000 Nm³/gazu/godzinę, 250 kg pary wodnej i 985 kg par benzynowych, które po przejściu przez wymienniki ciepłe 217 i 218 jak i przez ogrzewacz 219 mogą osiągnąć temperaturę zbliżoną do temperatury reakcji. Reaktor 222 jest wypełniony katalizatorem odpornym na siarkę o podstawie kobaltowej, molibdenowej i glinowej. Pracuje on w temperaturze około 380—500°C, np. w 400—420°C. Obciążenie surową benzyną wynosi około 0,1—2 ton/m³ wypełnienia katalizatorem i na godzinę, przy czym korzystne jest obciążenie 0,3—1 tony/m³ wypełnienia katalizatorem i na godzinę. Jako katalizator stosuje się np. kwas molibdenowy osadzony na glince, przy czym stężenie kwasu jest około 10%—owe. Inny wysokoczynny katalizator do obróbki gazu świeżego sposobem według wynalazku, można uzyskać np. przez to, że 70 części wagowych handlowego wodorotlenku glinowego o strukturze bajerytu, który służy zasadniczo w katalizatorze jako nośnik, miesza się dokładnie z jedną częścią wagową kwasu molibdenowego, 8 częściami wagowymi wodorotlenku kobaltowego i 4 częściami wagowymi grafitu. Mieszaninę stłacza się następnie w małe cylindryczne kształtki. Po oziębieniu, opuszczającej piec mieszaniny gazu i pary w wymienniku cieplnym i w chłodnicy 229, odpuszcza się w rozdzielaczu 233, 946 kg rafinatu benzynowego. Przewodem 236 odciąga się 1000 Nm³ gazu, który po obniżeniu ciśnienia np. z około 23 atm. do 20 atm. wprowadza się z powrotem do generatora gazu, np. przed płuczką benzynową. Liczba oktanowa surowej benzyny została określona na podstawie metody „Research” do 75 (bez dodatku czteroetylu ołowiu). Stwierdzono, że liczba oktanowa rafinatu oznaczona metodą „Research” wynosi 78, podczas gdy liczba oktanowa produktu rafinowanego, jednakże nie sposobem według wy-

nałazku z dodatkiem pary wodnej wynosi jedynie 68. Benzyna rafinowana w obecności gazów zawierających parę wodną i wodór jest bardzo wrażliwa na ołów.

Gaz odprowadzony przewodem 236 zawiera tlenek węgla w ilości około 3—8% objętościowych. Daleko idąca konwersja tlenku węgla podczas rafinacji nie jest zatem konieczna. Byłaby ona potrzebna przed rafinacją, gdyby rafinowano gazem zawierającym tlenki węgla i bez dodatku pary wodnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej rafinacji węglowodorów i tym podobnych, które w temperaturze pokojowej są ciekłe lub stałe, a przy stosowaniu podwyższonej temperatury i celowo podwyższonego ciśnienia tworzą fazę gazową i (lub) fazę ciekłą, w obecności gazu świetlnego, gazu koksowniczego, gazu wytłelnego, gazu ziemnego lub podobnego gazu zawierającego wodór, znamieny tym, że gazy te oczyszcza się przed lub podczas rafinacji uwodorniającej od substancji zakłócających rafinację i czyni je szczególnie przydatnymi do rafinacji przez to, że przepuszcza się je przez katalizatory działające uwodorniająco w temperaturze około 50—500°C, najlepiej 150—450°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do obróbki gazów używa się katalizatorów odpornych na siarkę, o podstawie metali szóstej i (lub) ósmej grupy układu periodycznego jak wolframu, molibdenu, wana-du, kobaltu, chromu, niklu albo żelaza, na przykład takich, które stosuje się lub które były stosowane do następującej po obróbce gazów rafinacji węglowodorów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do obróbki gazów stosuje się alkaliczne katalizatory żelazowe.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że do gazów dodaje się przed, podczas lub po obróbce na uwodorniająco działających katalizatorach, domieszkę gazów obiegowych, które pochodzą z katalitycznej rafinacji uwodorniającej węglowodory lub frakcje węglowodorów.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że do węglowodorów lub frakcji węglowodorów lub ich par podczas odparowywania lub ogrzewania do temperatury reakcji dodaje się np. przed ostatnim okresem nagrzewania, gazy poddane obróbce na katalizatorach działających uwodorniająco.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że gazy poddane obróbce na katalizatorach działających uwodorniająco wprowadza się z dodatkiem gazu obiegowego lub bez tego dodatku do kolumny odpędowej dla węglowodorów poddawanych rafinacji lub frakcji węglowodorów albo do reaktora, gdzie zachodzi katalityczna rafinacja węglowodorów i (lub) frakcji węglowodorów.
7. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że świeży gaz zmieszany z odparowywanymi węglowodorami i ewentualnie gazem obiegowym prowadzi się przez katalizator przed którym następuje przygotowywanie gazu świeżego.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że do ogrzania gazów zawierających wodór wykorzystuje się ciepło pochodzące z następującej potem rafinacji katalitycznej.
9. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że katalizator do przygotowywania gazów zostaje ogrzewany pośrednio gazami pochodzącymi z rafinacji uwodorniającej węglowodorów lub ich frakcji.
10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że węglowodory lub ich frakcje kierowane do rafinowania uwodorniającego ogrzewa się do temperatury reakcji lub do leżącej w jej pobliżu temperatury w wymienniku ciepłym za pomocą węglowodorów rafinowanych lub ich frakcji.
11. Sposób według zastrz. 1—10, znamieny tym, że do gazów przed lub podczas ich obróbki na katalizatorach działających uwodorniająco dodaje się tlenu w takim stosunku, że na katalizatorze zachodzi ogrzanie się gazu przez jego częściowe spalanie.
12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że gazy zawierające wodór, dopiero po obróbce katalizatorami działającymi uwodorniająco doprowadza się do ciśnienia odpowiadającego ciśnieniu stosowanemu w czasie katalitycznej rafinacji węglowodorów lub frakcji węglowodorów, przy czym obróbkę gazów katalizatorami działającymi uwodorniająco można również przeprowadzić pod ciśnieniem, jednakże niższym od ciśnienia, pod którym prowadzi się katalityczną rafinację.
13. Sposób według zastrz. 1—12, znamieny tym, że w czasie obróbki gazów zawiera-

- jących wodorów stosuje się katalizator, w stanie zawieszenia lub w postaci wirującej.
14. Odmiana sposobu według zastrz. 1—13, znamienne tym, że dodaje się pary wodnej, co sprawia lub polepsza usunięcie z gazów zawierających wodor substancji zakłócających rafinację uwodorniającą odpowiednie przystosowanie tych gazów do rafinacji.
 15. Sposób według zastrz. 14, znamienne tym, że parę wodną dodaje się w ilości około 5—50% objętościowych, najlepiej 15—35% objętościowych w stosunku do gazu świeżego zawierającego wodor.
 16. Sposób według zastrz. 14 i 15, znamienne tym, że parę wodną wprowadza się do procesu wstępnej obróbki gazu lub do reaktora, w którym następuje rafinacja uwodorniająca węglowodorów lub frakcji węglowodorów.
 17. Sposób według zastrz. 14—16, znamienne tym, że stosuje się parę wodną i świeży gaz nie poddawany wstępnej obróbce.
 18. Sposób według zastrz. 17, znamienne tym, że gaz świeży nie poddawany wstępnej obróbce wprowadza się z dodatkiem lub bez dodatku gazu obiegowego i pary wodnej w tym miejscu reaktora rafinacji uwodorniającej, które biorąc pod uwagę kierunek strumienia mieszaniny gazu i par, znajduje się za wlotem węglowodorów lub frakcji węglowodorów poddawanych rafinacji.
 19. Sposób według zastrz. 1—18, znamienne tym, że węglowodory lub frakcje węglowodorów rafinowane za pomocą uwodorniania katalitycznego, poddaje się frakcjonowaniu a pozostałość po destylacji przeobraża się podobnie jak przy destylacji smoły lub olejów smołowych, najlepiej wspólnie z tymi substancjami.
 20. Sposób według zastrz. 1—19, znamienne tym, że węglowodory lub frakcje węglowodorów rafinowane za pomocą katalitycznego uwodornienia poddaje się w fazie ciekłej przy normalnej lub podwyższonej temperaturze lub w fazie gazowej ewentualnie pod ciśnieniem dalszej, delikatniejszej obróbce, za pomocą ziemi bielącej, glinki, żelu krzemionkowego, węgla aktywowanego lub podobnych substancji.
 21. Sposób według zastrz. 20, znamienne tym, że dalszą obróbkę przeprowadza się za pomocą mało stężonego kwasu siarkowego lub z dodatkiem tego kwasu jako środka pomocniczego przy obróbce.
 22. Sposób według zastrz. 1—21, znamienne tym, że jako gaz zawierający wodor stosuje się gazy bogate w wodor.
 23. Sposób według zastrz. 22, znamienne tym, że stosuje się gaz bogaty w wodor, który pobiera się z komór koksowni pod koniec okresu gazowania.
 24. Sposób według zastrz. 23, znamienne tym, że stosuje się gaz bogaty w wodor, który z komór koksowni pod koniec okresu gazowania otrzymuje się tą drogą, że metan lub gazy zawierające metan, jak gaz miejski lub gaz zdalnie wysyłany przepuszcza się przez komory koksowni.
 25. Sposób według zastrz. 23—24, znamienne tym, że stosuje się gaz bogaty w wodor, który pobiera się z komór koksowni pod koniec okresu gazowania, przy czym pod koniec tego okresu przepuszcza się przez wyżarzony koks tylko gazy uchodzące z rafinacji katalitycznej węglowodorów lub tym podobnych, lub wraz z metanem lub z innymi gazami zawierającymi metan.
 26. Sposób według zastrz. 1—25, znamienne tym, że gazy zawierające wodor prowadzi się wraz z węglowodorami lub frakcjami węglowodorów poprzez piece kontaktowe bez elementów chłodzących, w których katalizator osadzony jest w warstwach o wysokości 3—15 mtr.
 27. Sposób według zastrz. 26, znamienne tym, że szybkość przepływu mieszaniny gazów, zawierającej wodor i węglowodory lub frakcje węglowodorów poprzez warstwę katalizatora ustala się tak, by wynosiła ona więcej aniżeli 0,5 m, najlepiej 2—15 m/sek., (objętość gazu podana jest w odniesieniu do ciśnienia normalnego, 0°C i wolnego przekroju dla przepływu gazu).
 28. Sposób według zastrz. 26—27, znamienne tym, że stosuje się piece kontaktowe, których słup katalizatora jest podzielony na dwie lub więcej warstw, umieszczonych jedna na drugiej.
 29. Sposób według zastrz. 26—28, znamienne tym, że gazy zawierające wodor z dodatkiem lub bez dodatku gazu obiegowego, pary wodnej i (lub) węglowodorów lub frakcji węglowodorów wprowadza się między warstwy katalizatora.

30. Sposób według zastrz. 29, znamieny tym, że środki wprowadzane między warstwy katalizatora posiadają temperaturę wyższą lub niższą od temperatury reakcji.
31. Sposób według zastrz. 1—30, znamieny tym, że przy katalitycznej uwodorniającej obróbce węglowodorów lub frakcji węglowodorów, które podczas rafinacji są ciekłe lub stanowią mieszaninę cieczy i pary, prowadzi się węglowodory lub ich frakcje w przeciwnym kierunku do gazu zawierającego wodór.
32. Urządzenie do przeprowadzenia sposobu według zastrz. 26—30, znamienne tym, że posiada dla gazów lub części gazów pod-

dawanych w piecu kontaktowym rafinacji uwodorniającej, elektryczne urządzenie grzejne, przy czym umieszczone jest ono w piecu kontaktowym, najlepiej na jego pokrywie.

33. Urządzenie według zastrz. 31, znamienne tym, że piec kontaktowy posiada płaszcz zewnętrzny wytrzymujący ciśnienie i płaszcz wewnętrzny nie podlegający działaniu ciśnienia.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

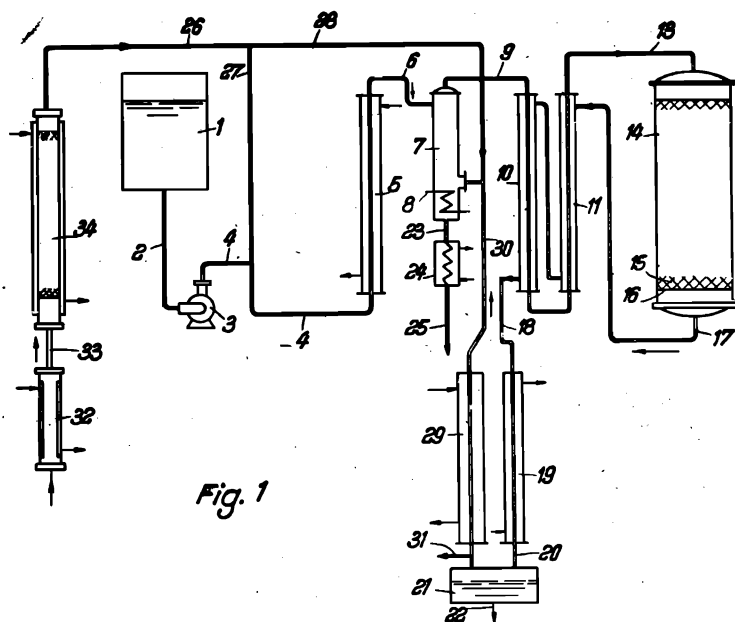


Fig. 1

