

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109028

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.09.78 (P. 209472)

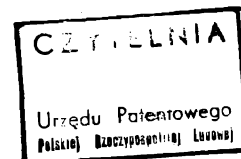
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Int. Cl².

C10G 13/00



Twórcy wynalazku: Alojzy Rutkowski, Bogdan Słomka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób katalitycznej przeróbki pozostałości po destylacji ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej przeróbki pozostałości po destylacji ropy naftowej, to jest np. hydrokrakingu, hydroodsiarczania lub uwodornienia, w celu otrzymania paliw płynnych, olejów pędnych bądź produktów do dalszej rafinacji.

Znany sposób katalitycznej przeróbki pozostałości po destylacji ropy naftowej polega na ogrzaniu surowca, zwykle łącznie z wodorem oraz wprowadzeniu ogrzanej mieszaniny parowo-cieczowej do reaktora, w którym znajduje się stacjonarna lub fluidalna warstwa katalizatora. W warunkach reakcji pozostałość po destylacji ropy naftowej znajduje się w fazie ciekłej, co określa że jednostkowe reakcje, np. reakcja uwodornienia lub hydrokrakingu składników surowca będą również w fazie ciekłej. Przebieg procesu katalitycznego prowadzonego w obecności katalizatorów heterogennych, surowców które w warunkach reakcji znajdują się w fazie ciekłej, a szczególnie pozostałość po destylacji ropy naftowej, zawierających substancje asfaltowo-żywiczne o zdolności koksotwórczej jest hamowany szeregiem czynników.

W przypadku reakcji uwodornienia w procesie katalitycznym z udziałem surowców w fazie ciekłej, dyfuzja wodoru do centr aktywnych katalizatora przez warstwę cieczy jest utrudniona, co jest powodem znacznego obniżenia szybkości reakcji, a tym samym zmniejszenia efektywności całego procesu. W przypadku przeróbki pozostałości po destylacji ropy naftowej zawierających niestabilne termiczne substancje asfaltowo-żywiczne przebieg reakcji w fazie ciekłej stwarza szczególnie korzystne warunki do polimeryzacji tych substancji z utworzeniem produktów o charakterze koksu. Koks osadzając się na powierzchni katalizatora jest jedną z istotnych przyczyn jego dezaktywacji. W warunkach procesu katalitycznego prowadzonego w obecności stacjonarnej warstwy katalizatora z udziałem fazy ciekłej trudno jest uzyskać równomierny przepływ reagentów przez warstwę katalizatora, wskutek czego powstają tak zwane przestrzenie martwe, w których szybkość przepływu reagentów jest mała i w których z uwagi na długi czas kontaktu reagentów w fazie ciekłej z katalizatorem istnieją warunki sprzyjające powstawaniu znacznych ilości koksu, który blokując przestrzeń międzyziarnową powoduje wzrost oporu przepływu reagentów przez reaktor aż do zupełnego ustania przepływu i blokady reaktora w skrajnym przypadku. Prowadzenie procesu katalitycznego z udziałem fazy ciekłej wymaga starannego oczyszczenia surowca od zanieczyszczeń w postaci ciał stałych, gromadzących się w warunkach reakcji w warstwie ziarn katalizatora, powodując wzrost oporów przepływu reagentów przez reaktor i powodując ewentualnie dezaktywację katalizatora.

W znanym sposobie podstawowe niedogodności są spowodowane tym, że surowiec znajduje się w fazie ciekłej, w rezultacie szybkość reakcji procesu katalitycznego jest niska a efektywność ograniczona.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki katalitycznej pozostałości po destylacji ropy naftowej, polegający na ich ogrzewaniu wraz z wodorem w obecności znanych katalizatorów. Istota wynalazku polega na tym, że najpierw jedną część wagową pozostałości po destylacji ropy naftowej kontaktuje się z 3–10 częściami wagowymi jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, pod ciśnieniem od 5 do 15 MPa i w temperaturze wyższej niż temperatura krytyczna użytych węglowodorów, a dopiero potem otrzymany roztwór gazowy pozostałości po destylacji ropy naftowej w jednopierścieniowym węglowodorze aromatycznym poddaje się zmieszaniu z wodorem i kontaktuje z katalizatorem, po czym uzyskaną fazę nadkrytyczną zawierającą produkty reakcji rozpręża się ekspansyjnie do ciśnienia 0,1 – 1 MPa w temperaturze niższej do temperatury krytycznej tych węglowodorów a zarazem wyższej od ich temperatury wrzenia.

W warunkach nadkrytycznych w stosunku do jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych następuje ekstrakcja gazowa pozostałości po destylacji ropy naftowej, która w całości lub znacznej części przechodzi do roztworu gazowego. Ewentualne zanieczyszczenia stałe zawarte w surowcu lub jego najcięższe składniki nie przechodzą do roztworu gazowego. Roztwór gazowy surowca w fazie nadkrytycznej jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jako rozpuszczalnik poddawany jest procesowi katalitycznej przemiany składników surowca i przebiega w fazie gazowej bez udziału fazy ciekłej, co ma decydujące korzystne znaczenie dla szybkości reakcji jednostkowych jak również dla efektywności ogólnej przemiany składników.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

100 kg pozostałości po destylacji próżniowej ropy romaszkinińskiej o następującej charakterystyce: gęstość 0,986 g/cm³, zawartość siarki 3,5% wag., zdolność do koksovania 16% wag., temperatura krzepnięcia 30°C, ogrzewa się do 50°C i następnie miesza z 500 kg toluenu. Mieszaninę podgrzewa się w piecu rurowym łącznie ze strumieniem wodoru, który wprowadza się do podgrzewacza w ilości 1000 Nm³ na 1 m³ pozostałości po destylacji ropy naftowej, utrzymując u wylotu podgrzewacza temperaturę 400°C i ciśnienie 15 MPa. Strumień reagentów, stanowiący mieszaninę roztworu gazowego pozostałości po destylacji ropy naftowej w fazie nadkrytycznej toluenu oraz wodoru, wprowadza się do ciśnieniowego zbiornika buforowego, w którym utrzymuje się wyżej wymienione warunki.

Ze zbiornika strumień reagentów wprowadza się do reaktora ze stacjonarną warstwą ziarn katalizatora, który stanowią siarczki molibdenu i kobaltu osadzone na aktywnym tlenku glinowym. W reaktorze katalityczny proces hydroodsiarczania pozostałości po destylacji ropy naftowej prowadzi się w temperaturze 380 – 400°C pod ciśnieniem 10–15 MPa. Produkty reakcji odbiera się z dolnej części reaktora przez zawór redukcyjny rozprężając je ekspansyjnie do pierwszego rozdzielacza, w którym utrzymuje się ciśnienie 1 MPa i temperaturę 200–250°C. Z dolnej części pierwszego rozdzielacza odbiera się kondensat stanowiący produkt katalitycznego procesu hydroodsiarczania pozostałości po destylacji ropy naftowej. Z górnej części pierwszego rozdzielacza odbiera się fazę parowo-gazową, którą po ochłodzeniu w systemie chłodnic do temperatury 30–50°C kieruje się do drugiego rozdzielacza. Z dolnej jego części odbiera się fazę ciekłą, którą jest toluen zawierający niewielkie ilości lekkich produktów powstałych w procesie hydroodsiarczania pozostałości po destylacji ropy naftowej.

Całą ilość produktu ciekłego odebranego z drugiego rozdzielacza zawraca się do obiegu w charakterze rozpuszczalnika. Z górnej części drugiego rozdzielacza odbiera się fazę gazową, zawierającą wodór oraz gazowe produkty reakcji, to jest węglowodory C₁–C₄ i siarkowodór. Gaz ten kieruje się do układu oczyszczania, w którym usuwa się składniki węglowodorowe i siarkowodór. Pozbawiony tych składników wodór zawraca się do obiegu. Produkt procesu katalitycznego hydroodsiarczania w ilości 95 kg, odebrany z pierwszego rozdzielacza, ma następującą charakterystykę: gęstość 0,915 g/cm³, zawartość siarki 0,55% wag., temperatura krzepnięcia 12°C, zdolność do koksovania 1,5% wag.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznej przeróbki pozostałości po destylacji ropy naftowej, polegający na ich ogrzewaniu wraz z wodorem w obecności znanych katalizatorów, z n a m i e n n y t y m, że najpierw jedną część wagową pozostałości po destylacji ropy naftowej kontaktuje się z 3 do 10 częściami wagowymi jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych pod ciśnieniem 5–15 MPa i w temperaturze wyższej niż temperatura krytyczna tych węglowodorów, a dopiero potem otrzymany roztwór gazowy pozostałości po destylacji ropy naftowej w jednopierścieniowych węglowodorach aromatycznych poddaje się zmieszaniu z wodorem i kontaktuje z katalizatorem, po czym uzyskaną fazę nadkrytyczną zawierającą produkty reakcji rozpręża się ekspansyjnie do ciśnienia 0,1–1 MPa w temperaturze niższej od temperatury krytycznej jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych a zarazem wyższej od ich temperatury wrzenia.