



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszám: P 95 03081

(22) A bejelentés napja: 1995. 10. 27.

(30) Elsőbbségi adatok:

9421734.6 1994. 10. 28. GB

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 11. 28.

(11) Lajstromszám:

218 709 B

(51) Int. Cl.⁷

C 10 G 11/22

(72) Feltalálók:

Griffiths, David Charles, Thames Ditton,
Surrey (GB)

Palmer, Keith William, Thames Ditton,
Surrey (GB)

Reid, Ian Allan Beattie, London (GB)

(73) Szabadalmaz:

BP Chemicals Ltd., London (GB)

(74) Képviselő:

Beliczay László, S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Szénhidrogén-átalakítási eljárás

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének magas hőmérsékleten, katalizátor jelenlétében olefinekké, szintézisgázzá történő átalakítására (konverziójára), melynek

során a katalizátoron, a reaktorban, illetve a vezetékekben végbemenő szénlerakódás megakadályozására molekuláris állapotú oxigént tartalmazó gázt használnak.

HU 218 709 B

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének átalakítására, amelynek egy „on-line” lépése van a szénlerakódások eltávolítására.

A szénhidrogén-átalakítási (konverziós) eljárásokkal, különösen magas hőmérsékleten végzett katalitikus eljárásokkal kapcsolatos egyik probléma a szénlerakódás a reaktorkamrában. A szénlerakódás vagy „oda-sülés” a reaktorkamra falain és/vagy a reaktorkamrában lévő katalizátor felületén történhet. A reaktor falon történő szénlerakódás csökkenti a hőátadást, okozhat nyomásesés-növekedést és végül is reakció-hatásfokcsökkenést. Hasonlóképpen a katalizátorokon végbemenő szénlerakódás csökkenti a hatásfokot, ami csökkentett konverziót és/vagy szelektivitást eredményez.

A katalizátorokon és a reaktorkamra falain végbemenő koromlerakódás a nehezebb szénhidrogén-nyersanyagok feldolgozásánál jelent általában nagyobb problémát. A molekulák viszonylag kisebb illékonyasága következtében valószínűbb, hogy a kondenzáció a katalizátor porusaiban vagy a reaktor falon történik, és ha a kondenzáció megtörtént, akkor a kokszosodást előidéző reakciók, mint a polimerizáció és a dehidrogéneződés, felgyorsulhatnak. Az üledéket tartalmazó nyersanyagoknak nagy a hajlamuk a szénlerakódásra. Ez érvényes a fizikai és kémiai hatásokra is. A vákuumozás utáni maradékot tartalmazó nyersanyagok igen nagy, aszfaltanyagoknak nevezett molekulákat tartalmaznak, melyek forráspontja akár 1000 °C is lehet. Az ilyen molekulák nem illó természete meggyorsítja a kokszosodást. Ezen túlmenően az üledékanyagok viszonylag nagy mennyiségű aromás molekulát tartalmaznak. Ezeknek kicsi a hidrogén/szén arányuk, és polimerizációs reakciók útján gócképző helyekként képesek hatni.

Ha a szénlerakódás el nem tűrhető szintet ér el, akkor az eljárást le kell állítani, és a szenet el kell távolítani. A szeneltávolítást vagy koksztmentesítést tipikusan gőz jelenlétében végzett gázosítás vagy levegő jelenlétében végzett égetés, vagy e kettő kombinálása útján végezzük. Alternatív módon nagynyomású vízszugár is használható a szénrétegek reaktorfalról történő eltávolítására. Ha a szenet eltávolítottuk, az eljárás újraindítható. Ennek a kezelési módszernek nyilvánvaló hátránya az az idővesztés, amit a folyamat leállítása és újraindítása okoz.

A 4 917 787 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás egy olyan módszert ismertet, melynek célja a fentiekben említett problémáknak azáltal történő megoldása, hogy egy on-line koksztmentesítő módszert fejlesztettek ki, amelynek során a krakkolási folyamatot időszakonként megállítják, és a betáplált szénhidrogén-alapanyagot egy gőztartalmú betáplált alapanyagra cserélik ki olyan időtartamra, amely elegendő ahhoz, hogy a szénlerakódást csökkentsék. A szénhidrogén-betáplálást leállítják, és az égőbe egy metán-hidrogén/oxigén elegyet táplálnak. A reaktorba ezenkívül további mennyiségű gőzt vezetnek, és a koksztmentesítést gőz hatására 1200 °C-ot meghaladó hőmérsékleten végzik, ami a szenet a reaktor pirolízisrétegében elgázosítja.

Azt találtuk, hogy a szénhidrogén konverziós eljárásokba olyan on-line koksztmentesítés foglalható be,

amelynél a koksztmentesítő szer egy gázüzemanyag és egy oxigéntartalmú gáz keveréke.

A jelen találmány eljárást szolgáltat folyékony paraffint tartalmazó szénhidrogén átalakítására (konverziójára), amely a következő lépésekből áll:

- a) a folyékony szénhidrogénnek és egy molekuláris oxigént tartalmazó gáznak a keverékét reaktorkamrában részlegesen olyan katalizátorral égetjük el, amely az égést a normális, üzemanyagdús lobbanási határon túl elviselni képes, mimellett a keverékben a szénhidrogén oxigénhez viszonyított sztöchiometriai aránya nagyobb, mint a szén-dioxid és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arány, ily módon a reaktorkamrában egy termékáramot és egy szénlerakódást hozunk létre;
- b) az a) lépésben a folyékony szénhidrogént és molekuláris oxigént tartalmazó gázkeveréket időközönként egy üzemanyagban dús, széntartalmú gázárammal cseréljük ki elegendő időre ahhoz, hogy ezzel a reaktorkamrából a szénlerakódást legalább részben eltávolítsuk.

A jelen találmány céljára az üzemanyagban dús, széntartalmú gázt úgy definiáljuk, hogy az egy gáz alakú, széntartalmú üzemanyagnak és egy oxigéntartalmú gáznak olyan keveréke, melyben az üzemanyagnak az oxigénhez viszonyított aránya a tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak 2,5–13,5-szerese.

A találmány céljára szolgáló reaktorkamrának négy régiója van: katalizátorfűvőka, katalizátor, elfojtókatalizátor és elfojtó/hűtő régió.

A találmány szerinti eljárásnak az az előnye, hogy nem kell az eljárást leállítani azért, hogy egy külön koksztmentesítési műveletet hajtsunk végre, ami igen munkaigényes lehet, és az adott egység termelőkapacitását csökkentheti. A jelen eljárásnak további előnye az, hogy a szokásos koksztmentesítő eljárásoktól eltérően csak egy, a reaktorkamrát követő berendezéssort igényel, mert a koksztmentesítés termékei kompatibilisek a fő termékárammal. Ezen túlmenően, az üzemanyag megfelelő megválasztása esetén a gáz alakú üzemanyagnak legalábbis egy része a kívánt terméké alakítható. A termékkihozatal ezért a koksztmentesítés alatt fenntartható és javítható.

Az üzemanyagdús nyersanyag mint koksztmentesítő szer használata meglepő, mert a definíciónak megfelelően a keverék nem tartalmaz elegendő oxigént magának az üzemanyagnak az elégetéséhez. Valóban az volna várható, hogy egy további szénforrásnak a reaktorkamrába üzemanyagban dús körülmények közötti bevezetése következtében a kokszosodás megnövekedhet.

A jelen találmány szerinti eljárás folyékony, paraffintartalmú szénhidrogén-nyersanyag, különösen nehéz paraffin-szénhidrogének átalakítására (konverziójára) szolgál. Alkalmas eljárások közé tartozik az olefinek gyártása paraffintartalmú nyersanyagból, a szintézisgáz-termelés paraffintartalmú nyersanyagból vagy szintézisgáz és olefinek keverékéből. A termék minősége a reakciókörülményektől függ.

A szénhidrogén-nyersanyag egy vagy több paraffint tartalmazó folyékony szénhidrogén. Alkalmas folyé-

kony, paraffintartalmú szénhidrogének közé tartoznak a könnyűbenzin, a gázolaj, a vákuumgázolaj, a finomítási hulladékok, atmoszferikus maradékok, vákuummaradékok, a nyers- vagy tüzelőolajban, vagy ezek keverékeiben lévő folyékony szénhidrogének. A szénhidrogén-nyersanyagban kívánt esetben további nyersanyagkomponensek is lehetnek. Így különösen metán, etán, propán, bután és ezek keverékei is betáplálhatók a folyékony szénhidrogén-nyersanyaggal a reaktorkamrába. További gázok, mint szén-dioxid, hidrogén, nitrogén, szén-monoxid vagy gőz is betáplálható a nyersanyagáramba.

A folyékony szénhidrogén-nyersanyag folyékony állapotban táplálható közvetlenül a reaktorba, vagy ha ez lehetséges, elpárologtatható a reaktorkamrába történő betáplálás előtt. Ha a szénhidrogént közvetlenül tápláljuk a reaktorba, akkor a folyékony szénhidrogént kis cseppekben álló permet alakjában juttatjuk a reaktorkamrába úgy, hogy ez részleges elpárologtatást és homogén keveredést eredményezhet. Bármilyen folyadékpermet előállításra alkalmas berendezés használható. Alkalmas módon a folyékony szénhidrogén-nyersanyagot fűvókán át tápláljuk be.

A folyékony szénhidrogént és az oxigéntartalmú gázt úgy keverjük össze, hogy olyan szénhidrogén/oxigén sztöchiometriai arányt biztosítsunk, amely nagyobb mint a szén-dioxiddá és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arány. A szénhidrogén és az oxigéntartalmú gáz a katalizátorral történő érintkezés előtt előmelegíthető.

A molekuláris oxigént tartalmazó gáz alkalmas módon levegő-, oxigén- vagy levegő/oxigén elegy lehet, előnyösen oxigén. A molekuláris oxigéntartalmú gáz iners gázzal, mint nitrogénnel, héliummal vagy argonnal hígítható.

A szénhidrogén-konverziós eljárás termékei a reakciókörülményektől függenek. Ha az eljárás célja olefin-termelés, akkor a paraffintartalmú szénhidrogén oxigéntartalmú gázzal lehet keverve olyan szénhidrogén/oxigén sztöchiometriai arányban, amely alkalmas módon 5–13,5-szerese a szén-dioxiddá és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak. Az arány előnyös módon 5–9-szerese a szén-dioxiddá és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak.

A folyékony szénhidrogén-nyersanyagot és az oxigéntartalmú gázt a katalizátorral érintkeztetjük, amely az égés fenntartására képes. A katalizátor elsőrendű szerepe a gázelegy részleges elégetésének stabilizálása, amely különben nem lenne lángra lobbantatható.

A katalizátor alkalmas módon egy hordozós, az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fém. E VIII. csoportba a vas, kobalt, nikkel, ruténium, ródiium, palládium, ozmium, irídium és platina tartoznak. A fém előnyösen platina vagy palládium, vagy ezek keveréke. A katalizátor előnyösen 0,1–1 tömeg%, előnyösen 0,25–0,5 tömeg% fémet tartalmaz. A hordozóanyagok széles skálája a szakemberek előtt jól ismert. A jelen találmány szerinti eljárásnál előnyösen használt hordozóanyag az alumínium-oxid. A hordozó-

anyag lehet gömb vagy egyéb szemcsés alakú. A hordozóanyag lehet egy más szubsztrátumra felvitt vékony réteg vagy bevonat is. A szubsztrátum lehet egy lényegében folytonos, sokcsatornás kerámiaszerkezet, mint hab vagy szabályos csatornákat tartalmazó monolit. Az előnyös bevonattal ellátott szubsztrátumkombináció gamma-alumínium-oxiddal bevont lítium-alumínium-szilikát habanyag.

A katalizátor úgy állítható elő, hogy a hordozóanyagot egy, a szakemberek által jól ismert módszerrel platina- és/vagy palládiumkeverékkel töltjük meg. Az anyagot azután 1200 °C-on hőkezeljük, mielőtt azt a jelen találmány szerinti eljárásnál használnánk fel. Adott esetben az anyag katalizátorként történő felhasználása előtt aprítható.

A szénhidrogén-nyersanyag és az oxigéntartalmú gáz a reaktorkamrába alkalmas módon 10 000 óra⁻¹ óránkénti térsebességnél nagyobb, előnyösen 20 000 óra⁻¹ óránkénti térsebességnél nagyobb, legelőnyösebben 100 000 óra⁻¹ óránkénti térsebességnél nagyobb sebességgel vezethető be. Természetesen figyelembe kell venni, hogy az optimális óránkénti gáz térsebessége függ a betáplált anyagtól és a nyomástól. A jelen találmány céljaira az óránkénti gáz térsebességét (GHSV) a következő összefüggés határozza meg.

$$\text{GHSV} = \frac{\text{betáplált összes térfogat (NTP)}}{\text{idő} \times \text{katalizátorágy-térfogat}} \text{ óra}^{-1}$$

(NTP=normál hőmérséklet).

Az eljárást 600–1200 °C, előnyösen 700–1100 °C, legelőnyösebben 750–1050 °C hőmérsékleten hajtjuk végre.

Ha a jelen találmány szerinti eljárást szintézisgáz termelésére használjuk, akkor a paraffintartalmú nyersanyag az oxigéntartalmú gázzal alkalmas módon olyan sztöchiometriai arányban keverhető, amely a szén-dioxiddá és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak 1,1–5-szerese. Az arány előnyösen 2–4-szerese, legelőnyösebben 2,8–3,5-szerese a szén-dioxiddá és vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak.

A szénhidrogén-nyersanyagot és az oxigéntartalmú gázt szintézisgáz termelésére alkalmas katalizátorral érintkeztetjük. Az ilyen katalizátornak gőzreformáló hatása van. A katalizátor lehet valamely, megfelelő hordozóanyagra felvitt platinacsoportbeli fém. A katalizátor előnyösen platina, ródiium, palládium, nikkel vagy ezek keveréke. A hordozóanyag alkalmas módon valamilyen kerámiaanyag, például kalcium-aluminát, alumínium-oxid vagy alumínium-szilikát.

A szénhidrogén-nyersanyag és az oxigéntartalmú gáz 10 000–100 000 óra⁻¹ óránkénti térsebességgel táplálható a reaktorkamrába.

A szintézisgáz-termelő eljárás 850–1200 °C, előnyösen 1000–1100 °C, különösen előnyösen 1050–1090 °C hőmérsékleten végezhető.

A jelen találmány szerinti eljárás „on-line” eljárást szolgáltat a reaktorkamrában, különösen a katalizátorokban képződött szénlerakódások eltávolítására. A koksztmentesítési lépést úgy végezzük, hogy a betáplált szén-

hidrogént és oxigéntartalmú gázt üzemanyagban dús széntartalmú gázzal helyettesítjük. Természetesen figyelembe kell venni, hogy a szénhidrogén-betáplálás megszüntetését és az üzemanyagban dús gázáram bevezetését úgy végezzük, hogy a reakciókörülményeket, különösen a hőmérsékletet előnyös módon 750 °C felett tartjuk. Az üzemanyagban dús gáz egy gáz alakú, széntartalmú üzemanyagból és egy oxigéntartalmú gázból áll. A gáz alakú üzemanyag alkalmas módon metán, etán, propán, bután, szén-monoxid vagy ezek keveréke. Adott esetben az üzemanyaggal együtt hidrogén táplálható be. Az oxigéntartalmú gáz lehet levegő, oxigén vagy ezek elegye, amely adott esetben inert gázzal, mint nitrogénnel van hígítva. Előnyös, ha az oxigéntartalmú gáz oxigén. A gáz alakú, széntartalmú üzemanyagot és az oxigéntartalmú gázt alkalmas módon olyan arányban keverjük, amely a tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arálynak 2,5–13,5-szerese, előnyösen 5–9-szerese. A sztöchiometriai arány természetesen függeni fog a megválasztott gáz alakú üzemanyag minőségétől.

A koksztávoltási lépést a szénhidrogén-átalakítási eljárás folyamán időközönként hajtjuk végre. A koksztávoltási lépés akkor kezdhető meg, amikor elegendő mennyiségű kokszt képződött ahhoz, hogy az már problémát okozzon az eljárásban. A koksztképződés mértékének felismerésére számos indikátor használható fel. Ilyenek jellegzetes módon a reaktoron és/vagy katalizátoron belüli nyomásesés-csökkenés, a reaktor/katalizátor hőfokprofiljának változása, valamint a termékkihozatal változása, amelyek a szénlerakódás jelentős növekedésére utalnak. Figyelembe kell venni természetesen, hogy a koksztmentesítés gyakorisága és a koksztmentesítési lépés időtartama függ a betáplált szénhidrogén minőségétől, és így módon a szénlerakódás mértékétől. A koksztmentesítési lépést alkalmas módon 5 perctől több óráig terjedő idő alatt, előnyösen 1 óránál rövidebb idő alatt hajtjuk végre.

Az üzemanyagban dús gázáram alkalmas módon 10 000 óra⁻¹-nél nagyobb, előnyösen 20 000 óra⁻¹-nél nagyobb, legelőnyösebben 100 000 óra⁻¹-nél nagyobb óránkénti térfogatsebességgel vezethető be a reaktorkamrába.

A jelen találmány szerinti koksztmentesítési lépést alkalmas módon 500–1500 °C, előnyösen 550–1250 °C, különösen előnyösen 600–1000 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Annak érdekében, hogy ezt a hőfokot fenntartsuk, szükség lehet arra, hogy a koksztmentesítési lépés alatt a koksztmentesítő gázelegy sztöchiometriai arányát változtassuk.

A jelen találmánynak egy különös előnye, hogy a koksztmentesítő lépés a reaktorkamra különböző részeibe irányítható. Mint ezt fentebb jeleztük, szén rakódhat le a katalizátoron és/vagy a reaktorkamra falain. A koksztmentesítési lépés reakciókörülményeinek megválasztása útján e területek egyike vagy mindkettője együtt vagy külön-külön kezelhető. Ahol arra van szükség, hogy a szénlerakódásokat a katalizátorról eltávolítsuk, ott előnyös, ha a katalizátor hőfoka legalább 1000 °C. A katalizátor az oxigént lényegében teljesen elfogyasztja. Ha a

szénlerakódást a reaktorkamra faláról el kívánjuk távolítani, akkor előnyös, ha a katalizátorágy hőfokát 850 °C-nál alacsonyabban tartjuk, és megakadályozzuk, hogy a katalizátor az oxigént teljesen elfogyassza. Szakember számára természetesen érthető, hogy a reakciókörülményeket a betáplált anyag összetételének és a térfogatsebességeknek szabályozásával érjük el.

A találmány szerinti szénhidrogén-átalakítási (konverziós) eljárás – beleértve a koksztmentesítési lépést – atmoszferikus nyomáson vagy megemelt nyomáson hajtható végre. Ha megemelt nyomás alkalmazására, például 5 bar-nál nagyobb abszolút nyomásra van szükség, akkor az eljárás 50 bar-ig terjedő, előnyösen 40 bar-ig terjedő, legelőnyösebben 30 bar-ig terjedő abszolút nyomáson végezhető.

Ha az eljárást megemelt nyomáson hajtjuk végre, akkor a reaktorkamrából távozó reakciótermékeket le lehet hűteni, hogy a további reakciókat elkerüljük. A lehűtési lépés különösen alkalmas olefinek előállításánál. A reakcióterméket a képződéstől számított 50 ms alatt lehűtjük. Ha a termék szintézisgáz, akkor a lehűtést megelőzően a reakcióelem tartózkodási ideje nagyobb mint 50 ms. Figyelembe kell venni természetesen, hogy a termék képződése és a lehűtési aktus közötti megkívánt idő függeni fog a reakciókörülményektől, például hőfoktól és nyomástól.

A termékek a gőzkrakkolási technológiában szokásos típusú gyors hőcserélőkkel hűthetők le. Az indirekt hőcserélőkön túlmenően vagy azok helyett közvetlen hűtés is használható. Alkalmas hűtőfolyadékok közé tartozik a víz és a szénhidrogének, mint az etán vagy a könnyűbenzin. Az előbbieken említett hőfokon és nyomáson a szénhidrogén hűtőfolyadék egy része krakkolható, hogy további olefintermékeket juttassunk a távozó anyagáramba. Az ilyen szénhidrogén hűtőfolyadékokat reaktív hűtőfolyadékoknak nevezzük.

A hűtőfolyadék mennyisége és az e célra használható folyadék megválasztása a termékanyagáram hőfokától függ. Adott esetben egy második hűtőfolyadék, mint víz használható, ha az eljárásban szénhidrogén-folyadékot használunk.

Az eljárás bármilyen alkalmas reaktorban, például fix ágyas, örvényágyas vagy árasztott ágyas reaktorban végezhető. Előnyös az eljárást fix ágyas reaktorban végezni.

A jelen találmány szerinti eljárás egyetlen reaktorban hajtható végre. Alternatív módon az eljárásban több, párhuzamosan kapcsolt reaktor is alkalmazható, melyeknek közös hűtő- és szeparálóberendezésük van. A reaktorok száma úgy választható meg, hogy miközben az egyik reaktort koksztmentesítjük, a másikban (a többiben) a szénhidrogén-átalakítást végezzük. Alkalmas módon az eljárásban legalább két, előnyösen három, különösen előnyösen négy reaktort alkalmazunk.

Ha a szénhidrogén-konverziós eljárás célja olefinek termelése, akkor a jelen találmány szerinti eljárás termékei főként etén, propén, butén és pentén. Ezek a termékeken túlmenően szén-monoxid, aromás szénhidrogének, metán, acetilén, víz, hidrogén és szén-dioxid gyártható. Ha a szénhidrogén-konverziós eljárás célja szintézisgáz termelése, akkor a termék természetesen el-

sősorban szén-monoxid és hidrogén. Kis mennyiségű szén-dioxid, víz és metán is nyerhető. A kívánt termékeket a reaktorkamrából előnyös módon egy erős gáz-árammal gyorsan eltávolítjuk.

A találmányt részletesebben a következő példákban írjuk le.

1. példa

Olefintermelésre szolgáló kerámia habkatalizátor előállítás

A gamma-alumínium-oxiddal bevont porózus lítium-alumínium-szilikát hab hordozóanyagot a Morgan Motroc plc cégtől szereztük be. A habanyagot platina/palládium tetramin-fém-klorid-sók oldatával mos-tuk, a hordozóanyagon vákuummal átszívattuk, szárítottuk, és végül 1200 °C hőfokon 12 órán át égettük ki. A habanyag impregnálását úgy ellenőriztük, hogy mér-tük a hab által abszorbeált folyadék térfogatát, míg a katalizátor-végtermék 0,25 tömeg%-ot vett fel. A hőke-zelt katalizátort ismét impregnáltuk a platina/palládium oldattal és levegőn 200 °C hőfokon hevítettük.

2. példa

A középólaj-üzemanyag/etán konverziója olefinekké

A Pt/Pd-vel bevont kerámia habkatalizátort (átmérő körülbelül 28 mm × 30 mm hossz) kvarcbélésű, hengeres fémreaktorba (körülbelül 30 mm átmérő, 130 mm hossz) töltöttük. A katalizátorréteg felső felülete 20 mm-re volt elhelyezve az örvényágyas iker-porlasztófűvóka csúcsá-tól, és a fűvóka és a katalizátorfelület közötti terület kú-posra volt kiképezve, hogy megfeleljen a permet szögé-nek. A reaktor szigeteléssel volt burkolva, hogy csök-kentsük a környezetbe történő hőveszteséget, és a reak-tor számos pontján hőérzékelő elemek voltak elhelye-zve. A reaktor alját csatlakoztattuk a cseppfolyós termé-kek kondenzálására szolgáló berendezéshez, mely lehető-vé tette az eltávozó gáz alakú termék analízisét.

Etánt (3,08 g/perc sebességgel), hidrogént (0,09 g/perc sebességgel) és nitrogént (1,5 g/perc sebességgel) bocsá-tottunk át egy előmelegítő berendezésen a reaktorba at-moszferikus nyomáson, amíg 90 °C-os katalizátor-hő-mérsékletet értünk el. Kis mennyiségű oxigénáram be-juttatása azonnal megemelte a katalizátor hőmérsékletét, és az áramlási sebességeket a következő értékekre állítottuk be: etán=3,72 g/perc, oxigén=1,80 g/perc, nitro-gén=1,53 g/perc és hidrogén=0 g/perc. Ez 800 °C ka-talizátor-hőfokot eredményezett. Az ezt követő gázkro-matográfiás analízis belső sztenderdjé céljára nitrogént tápláltunk be, amire a jelen találmány szerinti eljárásnál nincs szükség. A termékanalízis e körülmények között az I. táblázat 1. oszlopában feltüntetett adatokat szolgál-tatta. Meg kell jegyeznünk, hogy ebben az állapotban a rendszer nem érte el a termikus egyensúlyt, és a táblázat 1. oszlopában szereplő adatok jelentős reakcióhő-veszteségre utalnak. Az adatok koksztépződést sem jelez-nek, ami azt jelzi, hogy a reaktorban nincs jelentős szén-lerakódás.

Rövid, a stabilizálódást lehetővé tevő idő után az etánáramlás sebességét 2,42 g/percre csökkentettük, és porlasztófűvókán át (a II. táblázatban feltüntetett) kö-

zépólaj-üzemanyagot tápláltunk be 4,93 g/perc sebes-séggel. Az oxigénmennyiséget 2,99 g/percre növeltük, hogy a katalizátor hőfokát 800 °C felett tartsuk. Az e körülmények között kapott termékeket az I. táblázat 2. oszlopa tünteti fel. E kísérletben ilyen körülmények kö-zött 40 perc időtartamon át a katalizátor koksztosodását figyeztük meg. Ezt a katalizátor hőfokcsökkenései és a reaktor katalizátor alatti hőfokemelkedése jellemezték.

A koksztmentesítés műveletét azzal kezdtük, hogy a középólaj-üzemanyagáramot nullára csökkentettük, és az etán-, illetve oxigénáramot 3,72 és 1,81 g/percre állí-tottuk be. Ez alatt a periódus alatt a távozó gázelegy analízise (I. táblázat, 3. oszlop) azt mutatta, hogy kokszt-mentesítés ment végbe, amit a termék megnövekedett szén-dioxid-tartalma jelzett, valamint az, hogy a tömeg-mérleg több széntartalmat mutatott ki a reaktortermék-ben, mint ami a betáplált etánban volt jelen. A 30 per-ces „koksztmentesítési” periódus után a katalizátor-hőfok és a szén-dioxid-mennyiség visszaalakult a nor-mális etán/oxigén betáplálásnak megfelelő értékre.

A középólajüzemanyag-betáplálást 5,1 g/percre és a gázáramsebességet a koksztmentesítés előtti értékre (etán=2,26 g/perc, oxigén=2,99 g/perc) állítottuk vissza. A katalizátor hőfoka 800 °C-nál magasabb volt. Az I. táblázat 4. oszlopában feltüntetett termékanalízis-adatok azt mutatják, hogy a hozamok nagyon hasonlíta-nak a koksztmentesítési lépés végrehajtása előtti, 2. osz-lopban feltüntetett adatokhoz.

Ezzel a koksztmentesítési művelettel a kísérletet több mint 20 cikluson át folytattuk.

3. példa

Vákuumgázolaj konverziója olefinekké

A következő példa azt szemlélteti, hogy miként vé-gezhető több külön lépésben a reaktorkamra koksztmen-tesítése.

A reaktorkamra egy olyan szelepberendezésből áll, amely további – egy 30 mm belső átmérőjű és 120 mm hosszúságú, kvarcbélésű fémreaktorhoz csatlakozó – iker cseppfolyógáz-porlasztó szelepet tartalmaz. A fém-reaktor egy 30 mm belső átmérőjű, 240 mm hosszú üveg-csőhöz csatlakozik, és az egész reaktorberendezés burko-lattal van ellátva a környezetbe történő hőveszteség meg-akadályozása céljából. A katalizátor teteje 55 mm-re he-lyezkedett el az iker cseppfolyógáz-porlasztó szeleptől, és a szelep, valamint a katalizátorfelület közötti régió kúp alakúra volt kiképezve, hogy illeszkedjen a folyadék porlasztásának szögéhez. A Pt/Pd-vel bevont kerámia habkatalizátor külső átmérője körülbelül 28 mm, hossza 30 mm. A hűtőfolyadék belépőnyílása 30 mm-rel van a katalizátor alja alatt, és a hűtőfolyadék a reaktorkamra hígítószakaszába lefelé van irányítva. A hőelemek a reak-torkamra hossza mentén voltak elhelyezve. A reaktor-kamrát csatlakoztattuk a folyékony termékek kondenzál-tására szolgáló berendezéshez, és az lehetővé tette a tá-vozó gáz analízisét.

Metánt (1,27 g/perc sebességgel), hidrogént (0,18 g/perc sebességgel) és nitrogént (1,77 g/perc sebes-séggel) bocsátottunk át az előmelegítőn és a 350 °C hő-fokra fűtött reaktoron. Kis oxigénáram (0,5 g/perc sebes-

séggel) hozzáadására a katalizátor-hőfok azonnal megemelkedett, és az áramlási sebességeket a metán esetében 1,83 g/percre, hidrogén esetében 0,11 g/percre, nitrogén esetében 1,02 g/percre és oxigén esetében 0,8 g/percre állítottuk be, ami a katalizátor hőfokát 900 °C-ra emelte. A nitrogén belső sztenderdként van jelen az ezt követő gázkromatográfiás analízis céljára, és a nitrogénre a táblamány szerinti eljárás végrehajtásához nincs szükség. Rövid periódus után, ami a reaktor hőstabilizálódását teszi lehetővé, a III. táblázatban meghatározott vákuumgázolajat engedünk a reaktorba 5,5 g/perc sebességgel, és ezzel egyidejűleg az oxigén áramlási sebességét 3,83 g/percre állítottuk be, hogy a reaktorban fenntartsuk a megkívánt üzemanyag/oxigén arányt. Az érzékelőelemek elhelyezésétől függően 770 °C és 1100 °C közötti katalizátor-hőfokokat mértünk. Az ilyen körülmények között nyert termékeket a IV. táblázat 1. oszlopa tünteti fel. A kísérlet körülményei között a reaktor négyórás időtartamon át működött, és a reaktorkamrában szénlerakódás gyűlt fel. A szénlerakódás mértékét korábbi vizsgálatokkal ellenőriztük, melyeket ebben az időpontban megszakítottunk a reaktor átvizsgálása céljából. Ezek a lerakódások a katalizátoron és az áramlás alsó részén képződtek.

Egy kétlépéses koksztmentesítési lépést kezdtünk meg; az első lépést a katalizátorról leáramló hűtési régióban végeztük, a második lépésben a katalizátoron lévő szenet távolítottuk el.

A koksztmentesítést úgy kezdtük, hogy az olajáramlást leállítottuk, és a katalizátor/hűtő régió koksztmentesítése céljából a gázáramsebességeket a következő értékekre állítottuk be: metán=3,84 g/perc, hidrogén=0,25 g/perc, nitrogén=97,94 g/perc és oxigén=3,17 g/perc. A gázáramsebességek megnövelése és a nagy nitrogénhígítás azt a célt szolgálta, hogy a katalizátorágy hőfokát 850 °C-nál alacsonyabbra szorítsuk, és megakadályozzuk az oxigén teljes elfogyasztását a katalizátoron, hogy a katalizátorról leáramló irányban képződő lerakódásokat eltávolítsuk. Az ebben az időszakban leáramló gázelegy IV. táblázat 2. oszlopában feltüntetett analízisadatai azt mutatják, hogy koksztmentesítés megy végbe a tömegmérleg szerint, ami a termékben több szenet mutat ki, mint amennyi a betáplált anyagban van jelen. 20 perces koksztmentesítés után az eljárást megváltoztattuk, hogy a katalizátoron maradt lerakódásokat eltávolítsuk.

A katalizátor koksztmentesítési műveletét kisebb áramlási sebességgel és magasabb hőmérsékleten végeztük, mint a katalizátor/hűtő régióét. Ebben a szakaszban az áramlási sebességek a következők voltak: metán=1,83 g/perc, hidrogén=0,11 g/perc, nitrogén=1,28 g/perc és oxigén=1,29 g/perc. A katalizátor-hőfok magasabb, 1000 °C, és a katalizátor oxigénfogyasztása közelebb áll a teljeshez. A távozó gáz analízisadatai, melyeket a IV. táblázat 3. oszlopa tüntet fel, azt mutatják, hogy koksztmentesítés megy végbe, és az anyagmérleg több szenet mutat ki a távozó gázban, mint amennyi a betáplált anyagban van. Ezen túlmenően a katalizátor homlokfelülete ez alatt a szakasz alatt hőfokemelkedést mutatott a lerakódások eltávolítá-

sának megfelelően. 20 perces, a katalizátorregióban végzett koksztmentesítési periódus után és összesen 40 perc összes koksztmentesítési művelet után a reaktort újra vákuumgázolajjal működtettük.

A kétlépéses koksztmentesítési művelet alkalmazásával az eljárást hat azonos időtartamú ciklusban működtettük. A reaktorban és a fémreaktor utáni csővezetékben minimális koksztlerakódás maradt az eljárás végén.

I. táblázat

Betáplálás, műveleti körülmények és termékek a 2. példa esetében

Betáplálási áramsebesség (g/perc)	1. elindítás	2. olajművelet	3. koksztmentesítés	4. olajüzemanyag
Olajüzemanyag	0,00	4,93	0,00	5,10
Oxigén	1,80	2,99	1,81	2,99
Etán	3,72	2,42	3,72	2,26
Nitrogén	1,53	1,53	1,53	1,53
Termékáram-sebességek (g/perc)				
H ₂	0,02	0,13	0,05	0,10
O ₂	0,05	0,06	0,06	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
Benzol	0,00	0,16	0,01	0,05
Toluol	0,00	0,04	0,01	0,01
Egyéb folyékony szénhidrogének	0,00	2,41	0,00	2,99
H ₂ O	1,15	1,20	1,12	1,29
Kokszt*	0,00	+0,23	-0,40	+0,10

* Tömegmérleg-számítás alapján; + koksztképződést jelent; - kokszt-fogyasztást jelent.

II. táblázat

A közepolaj-üzemanyag jellemzői

Összetétel	szén	87,5 tömeg%
	hidrogén	11,2 tömeg%
	kén	1,14 tömeg%
	nitrogén	4500 ppm
	Ni + V	39 ppm

II. táblázat (folytatás)

Sűrűség	0,96 kg l ⁻¹ 15 °C-on	
Viszkozitás	1,97 · 10 ⁻⁴ m ² /s (197 cSt) 50 °C-on	

III. táblázat

A 3. példa szerinti vákuumgázolaj
fizikai tulajdonságai

Minősítés: a vákuumgázolajat „könnyű viaszos
párlat”-nak is hívják; forrástartomány:
340–550 °C

Összetétel	86,4 tömeg% szén, 12,5 tömeg% hidrogén, 0,86 tömeg% kén, 1300 ppm nitrogén, 3 ppm fém (nikkel és vanádium)
Viszkozitás	9,26 · 10 ⁻⁵ m ² /s (92,6 cSt) 50 °C-on 1,203 · 10 ⁻⁵ m ² /s (12,03 cSt) 100 °C-on
Sűrűség	0,92 kg/l 15 °C-on

IV. táblázat

A 3. példa szerinti betáplálás,
műveleti körülmények és termékek

1 bar (A)	1.	2.	3.
Betáplálás, áramlási sebesség, g/perc	olajos működtetés	1. típusú	2. típusú
		koksztmentesítés	
Vákuumgázolaj	5,50	0,00	0,00
Oxigén	3,30	3,17	1,29
Metán	1,83	3,84	1,83
Hidrogén	0,11	0,25	0,11
Nitrogén	1,28	7,94	1,28
Termékáram-sebességek (g/perc)			
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	0,11	0,00
C ₃ H ₆	0,33	0,00	0,00
C ₃ H 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
Benzol	0,09	0,00	0,00
Toluol	0,02	0,00	0,00
Egyéb folyékony szénhidrogének	1,81	0,00	0,00

1 bar (A)	1.	2.	3.
Betáplálás, áramlási sebesség, g/perc	olajos működtetés	1. típusú	2. típusú
		koksztmentesítés	
H ₂ O	1,84	1,78	0,85
Koksz*	+0,18	-0,31	-0,18

* Tömegmérleg-számítás alapján; + koksztképződést jelent; – kokszt-
gyasztást jelent.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

15

1. Eljárás folyékony paraffint tartalmazó szénhidrogén átalakítására, *azzal jellemezve*, hogy a következő lépésekből áll:

20

a) a folyékony szénhidrogénnek és egy molekuláris oxigént tartalmazó gáznak a keverékét reaktorkamrában részlegesen olyan katalizátorral égetjük el, amely az égést a normális, üzemanyagdús lobbanási határon túl elviselni képes, mimellett a keverékben a szénhidrogén oxigénhez viszonyított sztöchiometriai aránya nagyobb, mint a szén-dioxid és a vízzé történő tökéletes elégetéshez szükséges sztöchiometriai arány, ily módon a reaktorkamrában egy termékáramot és egy szénlerakódást hozunk létre;

25

30

b) az a) lépésben a folyékony szénhidrogént és molekuláris oxigént tartalmazó gázkeveréket időközönként egy üzemanyagban dús, széntartalmú gázárammal cseréljük fel elegendő időre ahhoz, hogy ezzel a reaktorkamrából a szénlerakódást legalább részben eltávolítsuk.

35

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy paraffintartalmú szénhidrogénként könnyűbenzint, gázolajat, vákuumgázolajat, finomítói maradék anyagot, atmoszferikus maradék anyagot, nyersüzemanyag-olajokban lévő folyékony szénhidrogéneket használunk vagy ilyen alapanyag-keveréket.

40

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy üzemanyagban dús, széntartalmú gázáramként olyan gáz alakú, széntartalmú üzemanyagot és oxigéntartalmú gázkeveréket használunk, amelyben a kettőnek sztöchiometrikus aránya a tökéletes elégetéshez szükséges arálynak 2,5–13,5-szerese.

45

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy gáz alakú, széntartalmú üzemanyagként metánt, etánt, propánt, butánt, szén-monoxidot használunk vagy ezek keverékét.

50

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az üzemanyagdús gázáramot 10 000 óra⁻¹-nél nagyobb óránkénti térsébséggel vezetjük be a reaktorkamrába.

55

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a termékáram olefin szénhidrogén.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy valamely, az elemek VIII. csoportjába tartozó katalizátort használunk.

60

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan katalizátort használunk, amely 0,1–1 tömeg%, az elemek VIII. csoportjába tartozó fémet tartalmaz.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy γ -alumínium-oxiddal bevont lítium-alumínium-szilikát-habra felvitt platina- vagy palládiumkatalizátort használunk.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan szénhidrogén/oxigén arányt alkalmazunk, amely 5–13,5-szerese a tökéletesen szén-dioxiddá és vízzé történő elégetési aránynak.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keveréket 10 000 óra⁻¹

óránkéntinél nagyobb térsébséggel tápláljuk be a reaktorkamrába.

12. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a termékáram szintézisgázból áll.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy katalizátorként kerámia hordozóanyagra felvitt, a platinacsoportba tartozó fémet használunk.

14. A 12–13. igénypontok szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szén-dioxiddá és oxigénné történő tökéletes elégetéshez szükséges szénhidrogén/oxigén sztöchiometriai arány 1,1–5-szörösét használjuk.

15. A 13–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keveréket 10 000–100 000 óra⁻¹ óránkénti térsébséggel tápláljuk be a reaktorkamrába.