

1954
Opublikowano dnia 30 września 1955 r.



B01 j 9/04

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36327

Kl. 12 g, 4/0f

Universal Oil Products Company
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki)

Ciągły sposób przeprowadzania reakcji katalitycznych

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 27 października 1941 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu, według którego rozdrobniona lub sproszkowana substancja stała styka się w jednej lub dwóch strefach z reagującymi substancjami lotnymi, a zwłaszcza z gazami. Wynalazek nadaje się zwłaszcza do zastosowania w procesach katalitycznych, w których rozdrobniony lub sproszkowany katalizator ulega zatruciu w pierwszej strefie reakcyjnej w czasie przemiany substancji reagujących i następnie zostaje regenerowany w drugiej strefie reakcyjnej tak, iż cały proces przebiega w sposób ciągły.

Sposób według wynalazku nadaje się do przeprowadzania reakcji katalitycznych, np. do rozszczepiania, uwodorniania i odsiarkowywania frakcji ropy naftowej, w których katalizatora używa się w ciągu określonego czasu, w celu wywołania żądanej przemiany i następnie podaje się go regeneracji przez traktowanie np. powietrzem lub innym gazem zawierającym tlen, po czym katalizator stosuje się ponownie do procesu.

Znany jest już sposób przeprowadzania wymienionych reakcji w obecności katalizatora sproszkowanego, cyrkulującego stale przez strefę reakcyjną i strefę regeneracyjną wskutek ciśnienia hydrostatycznego, tworzącego się w pionowych rurach w których katalizator utrzymuje się w stanie zawieszonym w gazie, do którego dodaje się małe ilości gazu obojętnego. Praktycznie cały katalizator zostaje wyprowadzony ze strefy reakcyjnej i ze strefy regeneracyjnej, opuszczając każdą z tych stref, zawieszony w parach węglowodorów i w gazach regeneracyjnych. Do wytworzenia ciśnienia hydrostatycznego stosuje się rury pionowe posiadające wysokość 65 m, co pociąga za sobą duże niedogodności.

Według wynalazku każde naczynie kontaktowe zawiera warstwę rozdrobnionego lub sproszkowanego katalizatora, przy czym lotne produkty reakcyjne przepuszcza się sposobem ciągłym z dołu do góry przez każdą warstwę katalizatora tak, iż rozdziela się ona pod wpływem przepływającego strumienia gazów na fazę

gęstą w dolnej części oraz fazę rzadką, czyli „lekką” w górnej części każdej strefy kontaktowej. Faza gęsta zawiera duże stężenie stałych cząstek i zachowuje się jak wrząca ciecz, zaś faza rzadka zawiera mniejsze stężenie stałych cząstek. Stałe cząstki cyrkulują sposobem ciągłym w fazie stosunkowo gęstej w zamkniętym obwodzie, kolejno przez każdą strefę kontaktową oraz przewodami łączącymi każde dwie kolejne strefy kontaktowe obwodu przez prowadzenie strumienia gęstej fazy z miejsca leżącego poniżej granicy rozdziału wspomnianych faz każdej strefy kontaktowej przewodami łączącymi do gęstej fazy w następnej strefie kontaktowej w miejscu leżącym poniżej powierzchni granicznej faz. Przepływ strumienia stałych cząstek w obwodzie jest podtrzymywany przez utrzymywanie spadku ciśnienia w każdym przewodzie oraz wprowadzanie lotnych materiałów reakcyjnych do co najmniej jednego z przewodów łączących, przez które strumień stałych cząstek przechodzi z jednej strefy do następnej strefy kontaktowej obwodu.

Ciśnienia w różnych strefach kontaktowych albo reakcyjnych reguluje się w taki sposób, aby masa sproszkowanego katalizatora przepływała w sposób stały z jednej strefy kontaktowej do następnej, wobec czego w różnych strefach kontaktowych panują różne ciśnienia ułatwiające przechodzenie sproszkowanego katalizatora z jednej strefy kontaktowej albo reakcyjnej do następnej kolejnej, podczas gdy sproszkowany katalizator zostaje zawrócony w ostatniej strefy kontaktowej lub reakcyjnej do pierwszej za pomocą przenośnika, który styka się z substancją stałą w pierwszej strefie kontaktowej lub reakcyjnej.

W sposobie według wynalazku ilość sproszkowanego katalizatora zabieranego z górnej części strefy kontaktowej albo reakcyjnej przez składniki lotne, jak pary lub gazy, jest ograniczona do minimum. Osiąga się to częściowo przez utrzymywanie stosunkowo małej liniowej prędkości przepływu lotnych składników w przestrzeni reakcyjnej, dzięki czemu granica rozdziału fazy gęstej i rzadkiej leży w dostatecznej odległości od górnej części naczynia reakcyjnego, a ponadto przez zastosowanie rozdzielaczy wirowych, które przeprowadzają rozdział głównej ilości wprowadzonych stałych cząstek katalizatora od par lub gazów uchodzących ze strefy kontaktowej, przy czym oddzielone cząstki zawraca się do strefy reakcyjnej.

Rysunek przedstawia schematycznie dwa przykłady urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku. Rozumié się, że można sto-

sować również więcej, niż dwie strefy reakcyjne, aczkolwiek przedstawiono urządzenia tylko z dwoma strefami reakcyjnymi. W pewnych przypadkach pożądana jest regeneracja katalizatora w dwóch okresach, przy zastosowaniu gazów zawierających zmniejszoną ilość tlenu, np. mieszaniny powietrza z gazami spalinowymi w pierwszej fazie, a czystego powietrza w drugiej fazie. Po znacznym zmniejszeniu ilości wypalanego materiału węglowego w pierwszej fazie, można zastosować szyste powietrze w celu dokończenia jego usunięcia w drugiej fazie. Dzięki temu zabiegowi zachodzi mniejsze niebezpieczeństwo uszkodzenia katalizatora spowodowane nadmiernym wzrostem temperatury, aniżeli w przypadku zastosowania powietrza nierozcieńczonego do zregenerowania katalizatora wysoce nawęglonego. Na przykład, przy katalitycznym rozszczepieniu w celu uzyskania gazoliny z wyżej wrzących węglowodorów całkowity pierwotny ładunek może przejść w pierw do pierwszej strefy reakcyjnej, a nierozszczepione produkty, bardziej odporne na działanie rozszczepiające, mogą być wprowadzone do drugiej strefy przemiany działającej w nieco wyższej temperaturze i w ciągu dłuższego okresu czasu.

Rysunek przedstawia schematycznie urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Według fig. 1 jednorodna, lotna substancja, która w postaci pary styka się z rozdrobnioną albo sproszkowaną substancją kontaktową, wchodzi do urządzenia przewodem 1 po przejściu przez zawór 2 gdzie miesza się z określoną ilością katalizatora wprowadzanego przewodem 3 zainstalowanym w zawór 4. Pary wchodzi do naczynia reakcyjnego 30, przechodząc przez stosunkowo gęstą masę katalizatora sproszkowanego, którego górny poziom sięga do miejsca oznaczonego linią przerywaną 11. Strumień gazu przepływają przez rozdrobnioną substancję kontaktową nadaje gęstej fazie wygląd wrzącej cieczy. Czas zetknięcia, temperatura i ciśnienie w naczyniu reakcyjnym reguluje się tak, aby wywołać pożądaną przemianę par poddawanych reakcji. Czas zetknięcia stosuje się różny w zależności od rodzaju przeprowadzonego procesu i w przypadku prowadzenia katalitycznej przemiany węglowodorów w temperaturach leżących w granicach 425—600 °C wynosi on kilka sekund. Gazowe produkty reakcji oddzielają się od gęstej masy sproszkowanego katalizatora i unoszą ze sobą małe ilości proszku w postaci zawiesiny, przy czym mieszanina produktów reakcji i zawiesiny pyłu uchodzi

z naczynia reakcyjnego przewodem 5 i wchodzi do rozdzielacza wirowego 6. W rozdzielaczu wirowym 6 z mieszaniny tej usuwa się większą część katalizatora, który powraca do naczynia reakcyjnego 30 przewodem 7. Dolny koniec przewodu 7 jest zanurzony w masie sproszkowanego katalizatora i stanowi zamknięcie oddzielacza wirowego. Gazowe produkty przemiany opuszczają rozdzielacz wirowy 6 prawie pozbawione zawiesiny katalizatora i przechodzą przewodem 8 i przez zawór regulujący 9 na zewnątrz urządzenia.

Sproszkowany materiał usuwa się stale z naczynia reakcyjnego 30 z miejsca leżącego poniżej górnego poziomu fazy gęstej przewodem 10 doprowadzającym katalizator przez zawór regulujący 13 do przewodu 15, w którym miesza się go z gazem dopływającym przez zawór 16 i doprowadza do drugiej strefy reakcyjnej 29. W przypadku przeprowadzania przemiany węglowodorów w drugiej strefie reakcyjnej można katalizator poddawać regeneracji. Do regeneracji sproszkowanego katalizatora stosuje się powietrze albo inne gazy zawierające tlen, które przepuszczają się przez masę sproszkowanego katalizatora utleniając osad węglowy na katalizatorze i przywracając mu jego pierwotną aktywność. Produkty gazowe z procesu regeneracji po oddzieleniu się w miejscu rozdziału faz 12 od głównej masy katalizatora unoszą ze sobą małe ilości katalizatora. Gazy z zawiesiną katalizatora uchodzące z naczynia regeneracyjnego 29 przechodzą przewodem 20 do rozdzielacza wirowego 21, przy czym wydzielony katalizator zwraca się do strefy kontaktowej przewodem 22 zanurzonym w masie katalizatora. Gazowe produkty pozbawione zawiesiny katalizatora z rozdzielacza 21 skierowuje się przewodem 23 przez zawór regulujący 24 do wymienników ciepła. Sproszkowany katalizator odprowadza się z naczynia reakcyjnego 29 z miejsca leżącego poniżej górnego poziomu fazy gęstej przewodem 25 przez zawór 28 do dolnej części naczynia reakcyjnego 30. Zawory 9 i 24 są połączone z zaworem 26 regulującym w nich ciśnienie tak, aby różnica ciśnień w przewodach 8 i 23 powodowała ruch powrotny katalizatora z jednej strefy kontaktowej do drugiej. Przewodem 18 przez zawór 19 doprowadza się gazy lub pary utleniające do dolnej części strefy kontaktowej 29.

Fig. 2 przedstawia inną postać urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku. Urządzenie to nie posiada ostrych zagięć w przewodach, i nadaje się do użycia przy stosowaniu katalizatora, którego utrzymywanie w obiegu kołowym przedstawia pewne trudności. Strefy

kontaktowe 31 i 32 są nachylone pod kątem mniejszym od 90° do płaszczyzny poziomej, a przewody 33 i 34 są pionowe i nie posiadają zagięć ostrych. Sproszkowany katalizator przynosi się ze strefy kontaktowej 32 przewodem 33 przez zawór regulujący 53 do strefy kontaktowej 31. Gaz użyty do przemiany w strefie 31 doprowadza się przewodem 35 przez zawór 36 a katalizator odprowadza się z strefy kontaktowej 31 przewodem 34 przez zawór regulujący 37 do przewodu 38. W przewodzie 38 miesza się katalizator z gazem i doprowadza do strefy reakcyjnej 32. Górny poziom masy katalizatora w strefach 32 i 34 oznaczono liczbami 40 i 41. Mieszanina gazu i katalizatora uchodząca z strefy 32 przechodzi przewodem 42 do rozdzielacza wirowego 43, w którym katalizator zostaje oddzielony od gazu i zawrócony do strefy 32 przewodem 44. Gaz pozbawiony zawiesiny katalizatora uchodzi z rozdzielacza 43 przewodem 45 przez zawór 46 i zostaje wyprowadzony z urządzenia i doprowadzony do zwykle stosowanych urządzeń rekupeacyjnych i rozdzielaczy produktów reakcji. Gaz przepływający przez masę sproszkowanego katalizatora w strefie 31 przechodzi przewodem 47 do rozdzielacza wirowego 48. Wydzielony katalizator zostaje zawrócony przewodem 51 do strefy kontaktowej 31. Gazy pozbawione zawiesiny katalizatora uchodzą z rozdzielacza wirowego 48 przewodem 49 przez zawór 50 na zewnątrz urządzenia. Potrzebną różnicę ciśnień między obu strefami kontaktowymi utrzymuje się za pomocą elektrycznego regulatora 52, sterującego zawory 46 i 50.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób przeprowadzania reakcji katalitycznych w obecności katalizatora sproszkowanego, cyrkulującego stale przez strefę reakcyjną i strefę regeneracyjną, znamieny tym, że przez warstwę sproszkowanego katalizatora przepuszcza się od dołu ku górze ciecz lub pary poddawane przemianie z taką prędkością, aby wytworzyła się dolna, gęsta faza katalizatora zawieszonego w materiale reakcyjnym oraz górna, lekka faza katalizatora zawieszonego w materiale reakcyjnym, przy czym cząstki katalizatora utrzymuje się w ciągłym obiegu w zamkniętym obwodzie cyklicznym ujmującym wymienione strefy za pomocą przewodów łączących, które wprowadzają strumienie stałych cząstek z pod powierzchni rozdziału faz każdej strefy do następnej strefy w punkcie poniżej powierzch-

ni rozdziału faz, przepływ zaś strumienia stałych cząstek katalizatora w wymienionym obwodzie jest stale utrzymywany przez zachowanie spadku ciśnienia w wymienionych przewodach przy równoczesnym wprowadzaniu materiału reakcyjnego do co najmniej jednego z przewodów łączących, przez który przechodzą cząstki katalizatora w wymienionym obwodzie z jednej do drugiej strefy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się dwie strefy kontaktowe z dwoma przewodami łączącymi gęste fazy stref, przy czym materiał reakcyjny, mający wejść w zetknięcie z cząstkami w pierwszej strefie wprowadza się do przewodu unoszącego cząstki katalizatora pochodzące z drugiej strefy i kierowane do pierwszej strefy, inny zaś materiał reakcyjny wprowadza się do fazy gęstej w drugiej strefie, przy czym osobne strumienie produktów reakcji odprowadza się z lekkich faz obydwóch stref, a unoszone cząstki usuwa się z każdego z tych strumieni i zwraca do strefy gęstej w tymże obwodzie.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że ze strumienia lekkiej fazy wyprowadzanego

z każdej strefy, oddziela się cząstki katalizatora i zwraca do gęstej fazy każdej z odpowiednich stref.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że materiał reakcyjny poddawany przemianom przez zetknięcie z katalizatorem doprowadza się do przewodu przenoszącego katalizator z ostatniej do pierwszej z kilku stref kontaktujących, przeprowadza przez wymieniony obwód zmieszany z katalizatorem i wprowadza do fazy gęstej pierwszej strefy, a inny materiał reakcyjny w stanie par lub gazu poddaje się zetknięciu z katalizatorem w dalszej strefie, w której wprowadza się go do fazy gęstej wymienionej strefy w miejscu leżącym poniżej granicy rozdziału faz.
5. Sposób według jednego z zastrz. 2—4, znamieny tym, że granicę rozdziału faz utrzymuje się możliwie najdalej od górnej części naczynia reakcyjnego, przepuszczając przez strefę reakcyjną lotne składniki ze stosunkowo małą prędkością liniową.

Universal Oil Products Company
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

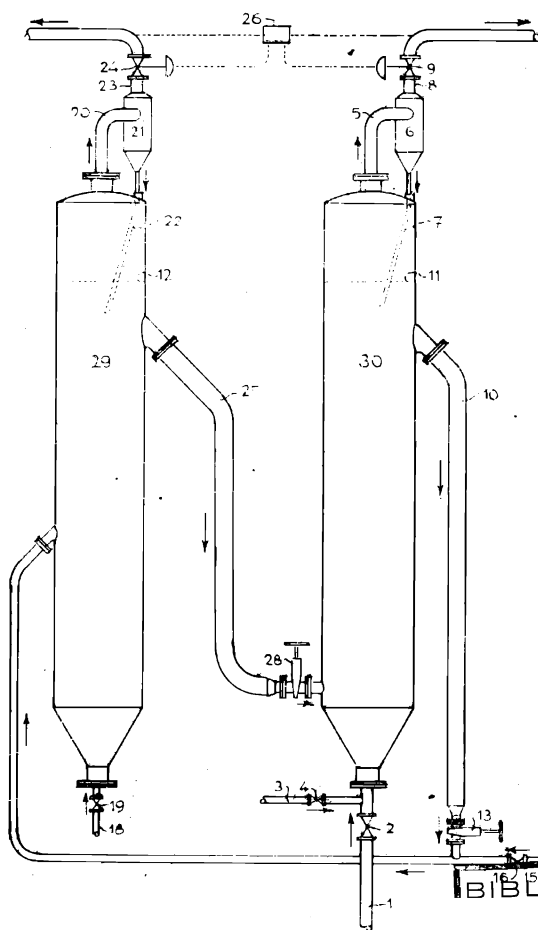


Fig. 1

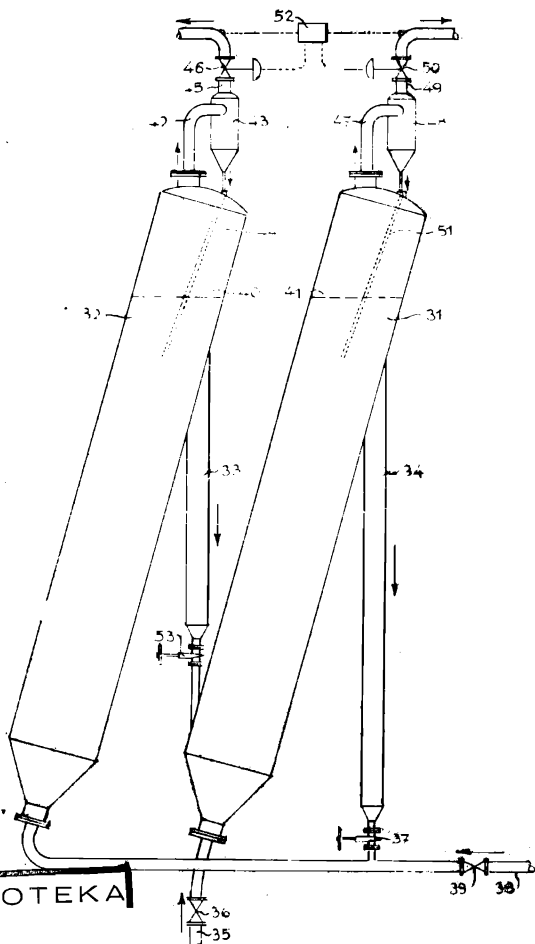


Fig. 2