



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

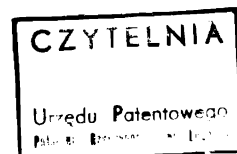
Int. Cl.³ C10G 23/00

Zgłoszono: 80 06 09 (P. 224867)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 81 12 11

Opis patentowy opublikowano: 1986 03 20



Twórcy wynalazku: Ferdynand Niśkiewicz, Kazimierz Frączek, Tadeusz Chrapek,
Helena Zagrodnik, Krystyna Dudzińska, Andrzej Praxmajer,
Władysław Nowak

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego,
Płock (Polska)

Sposób rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej z procesu hydroodsiarczania olejów napędowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej z procesu hydroodsiarczania olejów napędowych otrzymanych podczas przetwarzania ropy naftowej.

Mieszanina poreakcyjna pochodząca z hydroodsiarczania olejów napędowych składa się z wodoru, lekkich węglowodorów, oleju napędowego odsiarczonego i produktów reakcji wodoru ze związkami siarki, azotu i tlenu. W znanych sposobach otrzymywania hydroodsiarczonych olejów napędowych wydziela się w pierwszym etapie z takiej mieszaniny składniki gazu wodorowego wprowadzonego podczas hydroodsiarczania oraz siarkowodor i lekkie węglowodory. Wprowadzony podczas hydroodsiarczania gaz wodorowy pochodzi z procesów przetwórczych ropy naftowej takich jak: procesy reformingu czy pirolizy węglowodorów. Gaz wodorowy zawiera wodór i lekkie węglowodory, przy czym zawartość tych składników mieści się w zakresie 8–25% wag. i 75–92% wag. odpowiednio.

Wstępnie oczyszczony olej napędowy poddaje się w znanych sposobach w drugim etapie rozdzielania — stabilizacji, podczas której usuwa się resztę wodoru, lekkich węglowodorów i siarkowodoru. W pierwszym etapie rozdzielania mieszaninę poreakcyjną z hydroodsiarczania ochładza się dwustopniowo. Mieszaninę tę ochładza się najpierw do około 200°C i kieruje do oddzielacza, w którym pod podwyższonym ciśnieniem zachodzi rozdzielanie fazy ciekłej, zawierającej surowy olej napędowy i fazy gazowej bogatej w wodór, lekkie węglowodory i siarkowodor, a także zawierającej pewne ilości węglowodorów cięższych. Fazę gazową po kolejnym ochłodzeniu do około 40°C poddaje się ponownemu rozdzielaniu na fazę ciekłą, którą stanowią przede wszystkim węglowodory cięższe i fazę gazową zawierającą obok wodoru i lekkich węglowodorów, siarkowodor. Wydzieloną fazę gazową kieruje się do węzła odsiarczania gazów a fazy ciekłe z obydwu rozdzielaczy stosowanych w pierwszym etapie przeróbki poddaje się stabilizacji oleju odsiarczonego. Podstawowym procesem stabilizacji jest usunięcie pozostałego z pierwszego etapu przeróbki wodoru, lekkich węglowodorów i siarkowodoru.

W znanych sposobach usuwania tych zanieczyszczeń oleju napędowego prowadzi się przegrzaniem parą wodną, której obecność obniża ciśnienie cząstkowe usuwanych składników co umożliwia proces ich desorpcji w temperaturze 170–190°C przy ciśnieniu 0,34 MPa. W wyniku stabilizacji hydroodsiarczonego oleju napędowego otrzymuje się fazę gazową o wysokiej zawartości siarkowodoru kierowaną do dalszej obróbki — odsiarczania, ciekłą frakcję lekkich węglowodorów oraz olej napędowy odsiarczony, stabilizowany jest gotowy produkt.

Opisane znane metody rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej z hydroodsiarczania olejów napędowych są metodami energochłonnymi, bo odpędzenie lekkich składników z tej mieszaniny przy użyciu pary wodnej wymaga dostarczenia dużych ilości ciepła do wytworzenia tej pary, jej skroplenia a później schłodzenia. Niedogodnością stosowania pary wodnej w procesie stabilizacji hydroodsiarczonego oleju jest również zawadnianie końcowego produktu stabilizacji to jest zawadnianie stabilizowanego oleju napędowego, co powoduje konieczność wprowadzenia dodatkowej operacji kończącej 2-gi etap przeróbki — osuszania oleju. Osuszanie zawodnionego oleju prowadzi się energochłinnie, w kolumnach osuszających albo w odstojnikach, z których oddzielona kwaśna woda kierowana do ścieków stanowi zagrożenie naturalnego środowiska.

Celem wynalazku jest zmniejszenie zużycia mediów energetycznych, uzyskanie produktów niezawodnionych a zwłaszcza oleju napędowego i zmniejszenie ilości ścieków kwaśnych. Cel ten został osiągnięty sposobem według wynalazku, w którym stosuje się po części znane warunki procesu wydzielania z mieszaniny poreakcyjnej hydroodsiarczania olejów napędowych nieprzereagowanych składników gazu wodorowego wprowadzanego podczas hydroodsiarczania. Pierwszy etap rozdzielania tej mieszaniny obejmuje znane operacje chłodzenia. W części podstawowej procesu rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej zmierzającej do otrzymania stabilizowanego oleju napędowego stosuje się kontaktowanie tego oleju z nadmiarowym gazem wodorowym wydzielonym z etapu dwustopniowego chłodzenia mieszaniny poreakcyjnej z hydroodsiarczania.

Według wynalazku olej napędowy, z którego w pierwszym etapie polegającym na znanej operacji dwustopniowego wychłodzenia wydzielono nadmiar wodoru pochodzącego z hydroodsiarczania, poddaje się desorbującemu działaniu gazu wodorowego, który został wydzielony uprzednio w czasie wychładzania i częściowo wyprowadzony poza układ procesowy a częściowo zawrócony na etap stabilizacji. Zastosowany na etapie stabilizacji gaz wodorowy składa się z wodoru i lekkich węglowodorów w ilości 8–25% wag. i 75–92% wag. odpowiednio a wprowadza się go na etap stabilizacji w ilości 25–60 Nm³/m³ surowca, korzystnie 40 Nm³/m³ surowca. Odpędzanie lekkich węglowodorów i siarkowodoru z hydroodsiarczonego oleju napędowego prowadzi się w temperaturze 140–280°C, korzystnie 180–220°C, pod ciśnieniem 0,15–0,73 MPa, korzystnie 0,39–0,59 MPa. Dla uzyskania bezpiecznego pod względem transportowania i magazynowania produktu końcowego poddaje się go w ostatecznym etapie rozdzielania, znanemu procesowi desorpcji wodoru, którą prowadzi się w warunkach obniżonego ciśnienia.

W wyniku prowadzenia procesu sposobem według wynalazku otrzymuje się niezawodniony stabilizowany olej napędowy, którego własności użytkowe a w szczególności działanie korodujące i temperatura zapłonu nie różnią się od tych parametrów oleju napędowego stabilizowanego parą wodną. Stabilizowanie oleju gazem wodorowym eliminuje powstawanie kwaśnych ścieków oraz jest mniej energochłonne w porównaniu ze stabilizacją oleju parą wodną a jest szczególnie przydatne w tych zakładach przetwórczych ropy naftowej, w których występuje nadmiar gazu wodorowego używanego do celów opałowych.

Wynalazku zostanie bliżej objaśniony przykładowo na podstawie schematu przedstawionego na rysunku, który pokazuje blokowy schemat technologiczny umożliwiający prowadzenie sposobem według wynalazku przeróbkę mieszaniny z procesu hydroodsiarczania olejów napędowych.

Przykład I. Mieszaninę poreakcyjną z hydroodsiarczania olejów napędowych o własnościach:

zakres wrzenia, °C	160–360
temperatura zapłonu, °C	20
zawartość H ₂ i C ₁ –C ₅ , % wag.	5
badanie działania korodującego na metale	nie wytrzymuje

wprowadzono do wymiennika ciepła A i ochłodzono do temperatury 200°C. W tej temperaturze wprowadzono mieszaninę do oddzielnika B, z którego fazę ciekłą skierowano do kolumny stabilizacyjnej E. Fazę gazową z oddzielnika B zawierającą resztki fazy ciekłej ochłodzono w wymiennikach ciepła C do temperatury 40°C i skierowano do oddzielnika D. Fazę ciekłą z oddzielnika D po ogrzaniu jej w wymienniku ciepła C wprowadzono do kolumny stabilizacyjnej E, a fazę gazową odprowadzono do sieci gazu wodorowego. Do kolumny stabilizacyjnej E podawano z szybkością 40 Nm³/m³ hydroodsiarczonego oleju gaz wodorowy zawierający:

H ₂ ,	— 14,3% wag.	n-C ₄ ,	— 0,2 % wag.
CH ₄ ,	— 55,6% wag.	i-C ₄ ,	— 0,2 % wag.
C ₂ H ₆ ,	— 28,1% wag.	wyższe węglowodory	— 0,97% wag.
C ₃ H ₈ ,	— 0,6% wag.	H ₂ S,	— 0,03% wag.

Proces odpędzania z oleju lekkich węglowodorów i siarkowodoru prowadzono w temperaturze 180°C pod ciśnieniem 0,44 MPa.

Odpędzone z oleju składniki gazowe i ciekłe wyprowadzono poza kolumnę stabilizacyjną E do dalszej obróbki a ciekły hydroodsiarczony stabilizowany olej napędowy poddawano w kolumnie desorpcyjnej F ostatecznej obróbce polegającej na desorpcji wodoru i śladowych ilości węglowodorów C₁–C₅ znaną metodą w warunkach obniżonego ciśnienia, w wyniku której otrzymano produkt o niżej podanych własnościach:

gęstość, g/cm ³	— 0,860
temperatura zapłonu, °C	— 65
zakres wrzenia, °C	— 190–360
badanie działania	
korodującego na metale	— wytrzymuje
zawartość wody	— brak

Stwierdzono ponadto, że hydroodsiarczony olej napędowy stabilizowany o podanych własnościach nie odbiega zawartością wodoru i węglowodorów C₁–C₅ od oleju napędowego stabilizowanego parą wodną.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I do kolumny stabilizacyjnej E wprowadzono gaz wodorowy z szybkością 60 Nm³/m³ hydroodsiarczonego oleju. Otrzymano po zastosowaniu końcowej desorpcji produkt o własnościach:

gęstość, g/cm ³	— 0,860
temperatura zapłonu, °C	— 80
zakres wrzenia, °C	— 200–360
badanie działania	
korodującego na metale	— wytrzymuje
zawartość wody	— brak

Przykład III. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, proces odpędzania z oleju lekkich węglowodorów i siarkowodoru prowadzono w temperaturze 220°C. Otrzymano produkt końcowy o własnościach:

gęstość, g/cm ³	— 0,865
temperatura zapłonu, °C	— 92
zakres wrzenia, °C	— 205–360
badanie działania	
korodującego na metale	— wytrzymuje
zawartość wody	— brak

Przykład IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie I do kolumny stabilizacyjnej E wprowadzono w ilości 2,5% wag. w stosunku do hydroodsiarczonego oleju nasyconą parę wodną znajdującą się pod ciśnieniem 1,7 MPa. Otrzymano olej napędowy o własnościach:

gęstość, g/cm ³	— 0,846
temperatura zapłonu, °C	— 63

zakres wrzenia, °C	— 180–360
badanie działania	
korodującego na metale	— wytrzymuje
zawartość wody, % wag.	— 0,80

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej z procesu hydroodsiarczania olejów napędowych, w którym z mieszaniny poreakcyjnej, w procesie dwustopniowego chłodzenia, wydziela się nieprzereagowane składniki gazu wodorowego wprowadzonego podczas hydroodsiarczania, lekkie węglowodory i siarkowodór a następnie w procesie stabilizacji odpędza się lekkie węglowodory, siarkowodór i wodór, **znamienny tym**, że na mieszaninę poreakcyjną z procesu hydroodsiarczania olejów napędowych poddaną uprzednio znanej operacji dwustopniowego wychłodzenia działa się nadmiarowym gazem wodorowym wydzielonym po operacji dwustopniowego wychłodzenia w ilości 25–60 Nm³/m³ oleju, korzystnie 40 Nm³/m³, w temperaturze 140–280°C, korzystnie 180–220°C, pod ciśnieniem 0,15–0,78 MPa, korzystnie 0,39–0,59 MPa, po czym otrzymany produkt poddaje się procesowi desorpcji znaną metodą w warunkach obniżonego ciśnienia.

