

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94684

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C10g 39/00

Zgłoszono: 03.12.73 (P. 167020)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C10G 39/00

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company,
Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób konwersji węglowodorów z ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób konwersji węglowodorów z ropy naftowej obejmujący hydroodsierczanie benzyny, oleju gazowego i cięższych frakcji ropy naftowej i reformowania odsierczonej benzyny, w celu otrzymania składników mieszanki benzynowej o wysokiej liczbie oktanowej.

Procesy hydroodsierczania różnych frakcji ropy naftowej, jak również procesy reformowania węglowodorów naftowych w celu otrzymania składników mieszanki benzynowej o wysokiej liczbie oktanowej są szeroko stosowane w technice. Niezależnie od temperatury wrzenia przerabianego destylatu proces hydroodsierczania polega na traktowaniu wyjściowego produktu gazem zawierającym wodór, w obecności katalizatora, który zawiera składnik powodujący uwodornianie, osadzony na nośniku mającym nieznaczną zdolność powodowania procesu krakowania lub nie mającym tej zdolności.

W procesie reformowania węglowodorów naftowych zachodzi szereg reakcji, a mianowicie reakcje odwodorniania, izomeryzacji i hydrokrakowania. Przykładem reakcji odwodorniania jest przeprowadzenie cykloheksanów w węglowodory aromatyczne, odwodornianie i izomeryzacja alkilocyklopentanów z wytworzeniem węglowodorów aromatycznych, odwodorniania parafin i przeprowadzenie ich w olefiny oraz wytwarzanie węglowodorów aromatycznych przez dehydrocyklizację parafin lub olefin. Przykładem reakcji izomeryzacji jest przeprowadzanie n-parafin w izoparafiny, hydroizomeryzacja olefin w izoparafiny, izomeryzacja alkilocyklopentanów w cykloheksany oraz izomeryzacja podstawionych węglowodorów aromatycznych. Przykładem reakcji hydrokrakowania jest hydroodsierczanie i hydrokrakowanie parafin. Omówienie reakcji zachodzących w strefie reformowania podano w publikacji R.J. Hengstebeck'a w Petroleum Processing, Mc Graw - Hill Book Co., Inc., 1959, str. 179-184 i w publikacji pod redakcją P.H. Emmett'a w Catalysis, tom VI, Reinhold Publishing Corp., 1958, str. 497-498.

Do reformowania benzyn naftowych i węglowodorów mających temperatury wrzenia leżące w granicach temperatur wrzenia benzyny można stosować wiele katalizatorów, takich jak tlenki molibdenu osadzone na

tlenku glinowym, tlenki chromu osadzone na tlenku glinowym, halogenki platyny na tlenku glinowym lub platyna osadzona na nośniku glinokrzemianowym z tlenkiem glinowym. Katalizatory zawierające jako składnik uwodarniający platynę są obecnie stosowane w procesach reformowania w przemyśle rafineryjnym. Wiele z tych katalizatorów reformowania zawierających platynę można aktywować za pomocą niewielkiej ilości innego metalu, takiego jak ren, co jest przedmiotem patentów Stanów Zjedn. Am. nr nr 3415737 i 3434960. Przed zastosowaniem takich katalizatorów zawierających dwa metale, procesy reformowania, w których stosowano katalizator zawierający platynę jako składnik uwodarniająco-odwodarniający, prowadzono pod ciśnieniem zwykle przekraczającym 21 atn, a czasami wynoszącym 49 atn. Tak wysokie ciśnienie stosowano w celu regulowania procesu dezaktywacji katalizatora i odkładania na nim koksu. Jeśli proces reformowania za pomocą katalizatora zawierającego platynę i chlorowiec osadzone na tlenku glinowym prowadzony byłby pod ciśnieniem niższym niż 24,6 atn, na przykład pod ciśnieniem niższym niż 17,6 atn, katalizator uległby szybkiemu zanieczyszczeniu osadzającym się na nim koksem i wymagałby częstszej regeneracji. Stwierdzono ostatnio, że katalizatory w skład których wchodzi dwa metale, mogą być stosowane w ciągu dłuższego czasu i trudniej ulegają dezaktywacji, jeżeli są stosowane do reformowania pod niskim ciśnieniem.

Dotychczas procesy reformowania za pomocą katalizatora zawierającego platynę i drugi metal, taki jak ren, były procesami bez regeneracji lub z regeneracją okresową. W typowym procesie reformowania bez regeneracji, używa się katalizatora w ciągu dłuższego okresu czasu aż do chwili, gdy ulegnie on dezaktywacji. Następnie katalizator usuwa się z instalacji i wymienia na świeży albo stosuje ponownie po regeneracji. W procesie reformowania z regeneracją okresową katalizator wykorzystuje się w ciągu dłuższego okresu czasu. Po dezaktywacji katalizatora proces reformowania przerywa się i całą ilość katalizatora regeneruje w instalacji.

Ostatnio opracowano ulepszony proces reformowania, prowadzony w obecności katalizatora zawierającego dwa metale, pod niskim ciśnieniem i w stosunkowo wysokiej temperaturze, w sposób cykliczny czyli z regeneracją. Jako katalizator stosuje się platynę z renem albo katalizator mający podobne właściwości, takie jak katalizator platynowo-irydowy. Procesem reformowania cyklicznym czyli z regeneracją jest proces, w którym stosuje się reaktor zapasowy do zastępowania nim jednego z reaktorów układu reformowania, w którym przeprowadza się następnie regenerację katalizatora. W ten sposób nie przerywa się reformowania węglowodorów naftowych podczas prowadzenia regeneracji. Po zakończeniu regeneracji katalizatora w reaktorze, reaktor włącza się ponownie do ruchu, po czym reaktorem zapasowym zastępuje inny reaktor w układzie albo poddaje regeneracji katalizator zawarty w reaktorze zapasowym. Proces reformowania z regeneracją przebiega w sposób ciągły z maksymalną sprawnością, przy równoczesnej okresowej regeneracji katalizatora w poszczególnych reaktorach. Taki proces z regeneracją na katalizatorze zawierającym metal z grupy platynowców i niewielką ilość renu, prowadzony pod niskim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze dostarcza dużych ilości wodoru o dużej czystości i maksymalnej ilości składników do produkcji benzyn.

Wynalazek umożliwia korzystne połączenie procesu oczyszczania różnych frakcji węglowodorów naftowych z procesem reformowania z regeneracją prowadzonym w obecności katalizatora zawierającego dwa metale, przy maksymalnym wykorzystaniu wodoru o wysokiej czystości, produkowanego w procesie reformowania, jako surowca wodorowego w kilku procesach hydroodsiarczania.

Proces prowadzony sposobem według wynalazku obejmuje hydroodsiarczania benzyny, oleju gazowego i ciężkiego destylatu z ropy naftowej w oddzielnych strefach hydroodsiarczania oraz regeneracyjne reformowanie ciężkiej benzyny w strefie reformowania, w celu otrzymania składników mieszanki benzynowej i wodoru.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że odsiarczoną ciężką benzynę zmieszaną z gazem zawierającym wodór poddaje się w strefie reformowania zetknięciu z katalizatorem reformowania, osadzonym na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym i zawierającym szlachetny metal z VII grupy okresowego układu pierwiastków, niewielką ilość metalicznego aktywatora i związany chlorowiec, przy czym proces reformowania prowadzi się pod ciśnieniem około 3,5–17,5 atn, w temperaturze wynoszącej u wlotu do strefy reformowania co najmniej 521°C. Z otrzymanego zreformowanego produktu oddziela się składnik mieszanki benzynowej i gaz o zwiększonej zawartości wodoru, po czym gaz ten dzieli się na dwie części, z których jedną zwraca się do strefy reformowania, a drugą kieruje do strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny, miesza z ciężką benzyną i poddaje zetknięciu z pierwszym katalizatorem procesu hydroodsiarczania otrzymując odsiarczoną benzynę i gaz zawierający wodór.

Odsiarczoną benzynę kieruje się do wyżej wspomnianej strefy reformowania, a gaz wprowadza do strefy hydroodsiarczania oleju gazowego, miesza z tym olejem i poddaje zetknięciu z drugim katalizatorem procesu hydroodsiarczania, otrzymując odsiarczony olej gazowy i gaz zawierający wodór. Gaz ten wprowadza się do strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu, miesza z tym destylatem i poddaje zetknięciu z trzecim katalizatorem procesu hydroodsiarczania, otrzymując ciężki destylat ropy naftowej i gaz zawierający wodór. Katalizator reformowania jako metal szlachetny z VII grupy okresowego układu pierwiastków zawiera korzystnie platynę

w ilości około 0,01–2% wagowych w stosunku do masy katalizatora, zaś korzystnym metalicznym aktywatorem jest ren, użyty na przykład w ilości 0,05–2,5% wagowych w stosunku do masy katalizatora. Zawartość związanego chlorowca, korzystnie chloru, wynosi około 0,01–2% wagowych w stosunku do masy katalizatora. Katalizatory stosowane we wszystkich strefach hydroodsiarczania zawierają składnik powodujący uwodornianie osadzony na nośniku z ogniotrwałego tlenku nieorganicznego. Każdy z tych katalizatorów zawiera korzystnie jeden lub większą liczbę metali z grupy VIB lub z grupy VIII okresowego układu pierwiastków, siarczki lub tlenki tych metali albo mieszaninę tych składników.

Sposób wynalazku opisano poniżej w odniesieniu do rysunku, na którym fig. 1 przedstawia uproszczony schemat urządzenia do stosowania tego sposobu, fig. 2 – uproszczony schemat urządzenia do prowadzenia procesu hydroodsiarczania benzyny, fig. 3 – uproszczony schemat urządzenia do prowadzenia procesu reformowania, fig. 4 – uproszczony schemat urządzenia do prowadzenia procesu hydroodsiarczania oleju gazowego, a fig. 5 – uproszczony schemat urządzenia do prowadzenia procesu hydroodsiarczania ciężkiego destylatu z ropy naftowej. W celu uproszczenia, na rysunku pominięto pewne elementy urządzeń pomocniczych, takie jak pompy, sprężarki, wymienniki ciepła i niektóre zawory, gdyż stosowanie i umiejscowienie tych elementów jest znane.

Jak wyżej wspomniano, proces prowadzony sposobem według wynalazku jest procesem kombinowanym, umożliwiającym wytwarzanie gazu o dużej zawartości czystego wodoru oraz składników mieszanek benzynowych o wysokiej liczbie oktanowej, przy czym gaz wytwarzany w procesie reformowania wykorzystuje się maksymalnie w procesach hydroodsiarczania różnych frakcji węglowodorów naftowych. Benzynę lub węglowodory o temperaturze wrzenia zbliżonej do temperatury wrzenia benzyny poddaje się hydroodsiarczaniu w celu zmniejszenia zawartości siarki poniżej 5 części wagowych na milion. Odsiarczony produkt poddaje się reformowaniu w procesie umożliwiającym regenerację, to jest w procesie cyklicznym, pod niskim ciśnieniem, w obecności katalizatora zawierającego szlachetny metal z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, niewielką ilość metalicznego aktywatora, takiego jak ren, jak również związany chlorowiec, przy czym składniki te są osadzone na nośniku z ogniotrwałego tlenku nieorganicznego. Reformowanie prowadzi się w temperaturze wynoszącej co najmniej 521°C, otrzymując z dużą wydajnością wysokooktanowe składniki benzyn i duże ilości gazu zawierającego wodór. Co najmniej część tego gazu kieruje się następnie do wykorzystania w strefach hydroodsiarczania ciężkiej benzyny, oleju gazowego i ciężkiego destylatu. Ponieważ ilość wodoru zawartego w gazie przepływającym kolejno przez strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny, oleju gazowego i ciężkiego destylatu jest dostatecznie wysoka do otrzymania produktów o żądanej jakości, przeto nie ma potrzeby zwracania bogatego w wodór gazu w żadnej ze stref odsiarczania. Dzięki temu można w układzie technologicznym wyeliminować co najmniej dwie sprężarki gazu obiegowego i jedną płuczkę aminową, która byłaby potrzebna do usuwania siarkowodoru w przypadku zwracania bogatego w wodór gazu w strefie hydroodsiarczania gazowego oleju.

W porównaniu ze sposobami znanymi sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie żądanych produktów z wyższą wydajnością przy mniejszym zużyciu energii i katalizatorów.

Surowiec węglowodorowy podawany do strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny sposobem według wynalazku może stanowić benzyna z zachowawczej przeróbki ropy naftowej, benzyna z krakowania lub ich mieszaniny o temperaturze wrzenia 21–260°C, korzystnie 82–204°C. Produkt wyjściowy może zawierać siarkę w ilości poniżej 5 ppm, korzystnie poniżej 2 ppm, a zwłaszcza poniżej 1 ppm. Proces hydroodsiarczania prowadzi się mieszając węglowodór z gazem o dużej zawartości wodoru i poddając tę mieszaninę zetknięciu z katalizatorem procesu hydroodsiarczania w temperaturze około 260–385°C, pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 5,3–28,1 atn, prowadząc mieszaninę z prędkością wynoszącą około 2–10 części objętościowych ciekłego węglowodoru na 1 część objętości katalizatora w ciągu 1 godziny i przy stosunku wodoru do węglowodoru wynoszącym około 53–178 Nm/m³?

Jako pierwszy katalizator procesu hydroodsiarczania można stosować dowolny znany katalizator procesu hydroodsiarczania, zawierający składnik uwodorniający osadzony na ogniotrwałym tlenku nieorganicznym o niewielkiej zdolności krakowania lub bez tej zdolności. Składnik uwodorniający może zawierać metal z grupy VI B i/lub z grupy VIII skierowanego układu pierwiastków, podanego na str. 628. Webster's Sevarth New Colligate Dictiomery (1963).

Przykładami takich metali z grupy VI B są molibden i wolfram a z grupy VIII kobalt i nikiel. Korzystny składnik uwodorniania zawiera jeden lub większą liczbę takich metali jak kobalt i molibden, nikiel i molibden, nikiel i wolfram, tlenki lub siarczki tych metali, albo mieszaniny takich składników. Jako nośnik katalizatora hydroodsiarczania może być stosowany dowolny odpowiedni ogniotrwały tlenek nieorganiczny obojętny lub słabo kwaśny taki jak żel krzemionkowy, tlenek glinowy lub tlenek glinowy stabilizowany tlenkiem krzemowym. Typowym nośnikiem jest katalitycznie aktywny tlenek glinowy odmiany γ lub odmiany η albo obu tych odmian. Przeciętna średnica porów tlenku glinowego powinna wynosić nie mniej niż 70–200 angstrémów,

a powierzchnia właściwa tlenku glinowego nie mniej niż $150\text{m}^2/\text{g}$ korzystnie nie mniej niż $200\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$:

Pierwszy katalizator hydroodsiarczania wytwarza się przez dodawanie odpowiedniego związku metalu, stanowiącego składnik uwodorniający, do zolu lub żelu ogniotrwałego tlenku nieorganicznego. Składniki miesza się dokładnie i następnie przeprowadza współżelowanie mieszaniny przez dodanie rozcieńczonej wody amoniakalnej. Otrzymany produkt suszy się i praży. Można też postępować w ten sposób, że ogniotrwały tlenek nieorganiczny żeluje się, suszy, tabletkuje, praży i chłodzi. Otrzymany materiał nasycy się następnie roztworem lub roztworami zawierającymi metal lub metale stanowiące składnik uwodorniający. Prażenie prowadzi się w temperaturze $482\text{--}593^\circ\text{C}$ w ciągu 1–20 godzin, korzystnie w temperaturze 538°C w ciągu 2–6 godzin. Suszenie prowadzi się w temperaturze $93\text{--}204^\circ\text{C}$ w ciągu 3–30 godzin, korzystnie w temperaturze 121°C w ciągu 8–16 godzin.

Po długim okresie użytkowania, katalizator stosowany w strefie hydroodsiarczania ciężkiej benzyny ulega dezaktywacji i wówczas regeneruje się go przez wypalanie osadzonych na nim produktów węglowych za pomocą gazu zawierającego tlen, znanym sposobem regeneracji katalizatorów.

Strumień wypływający z reaktora w strefie hydroodsiarczania benzyny chłodzi się i rozdziela na strumień zawierającego wodór gazu i produkt ciekły. Strumień zawierającego wodór gazu przesyła się do strefy hydroodsiarczania oleju gazowego. Produkt ciekły poddaje się rzutowemu odparowaniu w niskociśnieniowym oddzielaczu, po czym produkt ciekły odbutanizowuje się i następnie rozdziela na strumień benzyny strumień ciężkiej benzyny i frakcję pośrednią, stosowaną jako surowiec węglowodorowy do reformowania w strefie reformowania z regeneracją sposobem według wynalazku. Strumień benzyny pośredniej przesyła się do strefy reformowania sposobem według wynalazku. Przed wprowadzeniem do strefy reformowania, strumień benzyny pośredniej miesza się ze strumieniem bogatego w wodór gazu zawracanego ze strefy reformowania sposobem według wynalazku.

Proces reformowania prowadzi się sposobem według wynalazku w strefie reformowania, składającej się z wielu stref reakcyjnych czyli reaktorów, przez które strumień poddawanych reformowaniu węglowodorów naftowych przechodzi kolejno. Pierwsza strefa reakcyjna ma temperaturę u wlotu nie mniejszą niż 521°C , a każda z następnych stref reakcyjnych ma u wlotu temperaturę nie niższą niż 530°C . Każdy reaktor zawiera katalizator składający się z metalu szlachetnego z VII grupy okresowego układu pierwiastków niewielkiej ilości metalicznego aktywatora i związanego chlorowca, osadzonych na nośniku z ogniotrwałego tlenku nieorganicznego. Jako metal szlachetny z VIII grupy korzystnie stosuje się platynę w ilości 0,01–2% wagowych ale można też stosować inne metale szlachetne z VIII grupy takie jak ruten, rod, pallad, osm lub iryd. Metalicznym aktywatorem może być ren, iryd, wolfram lub gal, korzystnie ren w ilości 0,05–2,5% wagowych. Korzystna jest zawartość w katalizatorze związanego chlorowca, takiego jak chlor lub fluor. Chlorowiec zwłaszcza chlor, może występować w ilości 0,01–2% wagowych. Korzystnym nośnikiem jest katalitycznie aktywny tlenek glinowy, na przykład wyżej opisany katalitycznie aktywny tlenek glinowy.

Katalizator reformowania stosowany w procesie będącym przedmiotem wynalazku wytwarza się różnymi sposobami. Na przykład, odpowiedni związek metalu powodującego odwodornianie i odpowiedni związek metalicznego aktywatora wprowadza się do zolu lub żelu katalitycznie aktywnego tlenku glinowego, miesza dokładnie składniki, po czym współżeluje mieszaninę przez dodanie rozcieńczonej wody amoniakalnej. Otrzymany produkt suszy i praży. Można też postępować w ten sposób, że aktywny tlenek glinowy żeluje się, suszy, tabletkuje, praży i chłodzi, po czym otrzymaną mieszaninę nasycy się roztworem związku metalu szlachetnego z VIII grupy okresowego układu pierwiastków i/lub roztworem związku metalicznego aktywatora. Odpowiednie warunki suszenia i prażenia są opisane wyżej. Chlorowiec można wprowadzać do mieszaniny katalitycznej pod postacią halogenku metalu odwodorniającego, chlorowcowodoru lub soli chlorowcowej.

Strefa reformowania w procesie według wynalazku składa się z wielu stref reakcyjnych czyli reaktorów, przez które kolejno przepływa poddawany reformowaniu strumień węglowodorów naftowych. Zespół reaktorów składa się z pierwszego reaktora, nie mniej niż jednego reaktora pośredniego i reaktora końcowego. Ponadto stosuje się reaktor zapasowy zwany reaktorem „przełączeniowym”. Jak wyżej wspomniano, temperatura u wlotu do pierwszego reaktora jest nie niższa niż 521° a temperatura na wlocie do reaktora lub reaktorów pośrednich i reaktora końcowego nie niższa niż 530°C ale może wynosić nawet 593°C . Proces prowadzi się pod ciśnieniem około 3,5–17,6 atn, przy natężeniu przepływu gazu zawierającego wodór wynoszącym około $178\text{--}890\text{Nm}^3$ wodoru na 1m^3 surowca i przy prędkości wynoszącej około 2–10 części wagowych węglowodorów na część wagową katalizatora w ciągu godziny. Korzystne parametry ruchowe w strefie reformowania są następujące: temperatury wlotowe około $527\text{--}566^\circ\text{C}$, ciśnienie około 8,8–12,3 atn, natężenie przepływu gazu zawierającego wodór około $267\text{--}534\text{Nm}^3/\text{m}^3$ surowca i prędkość około 2–5 części wagowych węglowodorów na część wagową katalizatora w ciągu godziny.

W strefie reformowania w procesie według wynalazku mieszaninę węglowodorów poddawanych reformowaniu i zawierającego wodór gazu reakcyjnego poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania

zawierającym metal szlachetny z VIII grupy układu okresowego pierwiastków, niewielką ilość metalicznego aktywatora i związany chlorowiec, osadzone na aktywnym katalitycznie tlenku glinowym w pierwszej strefie reformowania mającej temperaturę wlotową nie niższą niż 521°C , otrzymując pierwszy produkt reformowania. Produkt ten poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w nie mniej niż jednej pośredniej strefie reakcyjnej mającej temperaturę u wlotu nie niższą niż 530°C , otrzymując pośredni produkt reformowania, który poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w końcowej strefie reakcyjnej mającej temperaturę u wlotu nie niższą niż 530°C , otrzymując końcowy produkt reformowania, przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem 3,5–7,6 atn. Końcowy produkt reformowania rozdziela się na gaz zawierający wodór i wysokooktanowe składniki do produkcji benzyn. Otrzymany gaz dzieli się na dwie części, z których jedną zawraca się do strefy reformowania, a drugą kieruje się do strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny.

Katalizator w każdym z reaktorów czyli strefach reakcyjnych regeneruje się okresowo znanymi sposobami regeneracji katalizatorów. Kiedy katalizator w którymś z reaktorów ulegnie dezaktywacji i powinien być regenerowany, reaktor ten wyłącza się z układu reformowania i zastępuje reaktorem zapasowym czyli przełączeniowym. W ten sposób reaktor zapasowy zastępuje reaktor wyłączony z układu reformowania, pozwalając na ciągłe prowadzenie reformowania. Katalizator w reaktorze wyłączonym z układu reformowania regeneruje się przez wypalenie odłożonego na nim koksu za pomocą gazu zawierającego przynajmniej niewielką ilość tlenu. Jeśli chlorowiec usunięty z katalizatora ma być na nim ponownie umieszczony, czynność nanoszenia należy przeprowadzić w znany sposób podczas regeneracji.

Korzystnie każdy z reaktorów układu zastępuje się okresowo reaktorem przełączeniowym, w taki sposób, abymozna było poddać regeneracji zawarty w nim katalizator. Regenerację katalizatora w jednym reaktorze prowadzi się w ciągu 12–24 godzin. Reaktory do regeneracji można wyłączać według ścisłego harmonogramu, utrzymując maksymalną średnią aktywność katalizatora w strefie reformowania, co prowadzi do zwiększenia wydajności wysokooktanowych składników do produkcji benzyn i zwiększenia wydajności bogatego w wodór gazu.

Bogaty w wodór gaz otrzymywany w strefie hydroodsiarczania ciężkiej benzyny przesyła się do strefy hydroodsiarczania oleju gazowego. Typowymi surowcami, które można poddawać hydroodsiarczaniu w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego są destylaty mające temperaturę wrzenia około $178\text{--}538^{\circ}\text{C}$, korzystnie o maksymalnej temperaturze wrzenia około 427°C . Część procesu będącego przedmiotem wynalazku, zachodząca w strefie hydroodsiarczania oleju napędowego cechuje to, że olej gazowy miesza się z zawierającym wodór gazem otrzymanym w strefie hydroodsiarczania ciężkiej benzyny i otrzymaną mieszaninę poddaje zetknięciu z drugim katalizatorem hydroodsiarczania w temperaturze około $316\text{--}385^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru około 7,0–26,4 atn, przy prędkości przepływu około 1,5–10 części objętościowych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodoru około $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, otrzymując strumień zawierający odsiarczony olej gazowy. Strumień ten rozdziela się na gaz zawierający wodór oraz strumień odsiarczony olej napędowy.

Katalizatorem, który stosuje się w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego może być dowolny odpowiedni katalizator hydroodsiarczania, taki jak wyżej opisany katalizator stosowany w strefie hydroodsiarczania benzyny. Korzystnie jest gdy składnik uwodarniający zawiera jeden lub więcej metali z grup takich jak nikiel i molibden, kobalt i molibden, nikiel i wolfram, ich tlenki, siarczki i ich mieszaniny. Po dłuższym okresie używania katalizator stosowany w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego można regenerować w sposób w jaki regeneruje się katalizator w strefie hydroodsiarczania benzyny. Bogaty w wodór gaz otrzymany w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego przesyła się do strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu, ale przed tym należy z niego usunąć siarkowodor przepuszczając go przez płuczkę aminową i płuczkę wodną, lub w inny znany sposób usuwania siarkowodoru.

W strefie hydroodsiarczania ciężkiego destylatu miesza się ciężki destylat taki jak bazowy olej smarowy, z bogatym w wodór strumieniem gazu otrzymanego w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego i otrzymaną mieszaninę poddaje zetknięciu z katalizatorem hydroodsiarczania w temperaturze około $316\text{--}427^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru około 35,2–105,5 ata, przy prędkości przepływu około 0,5–10 części objętościowych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny, przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym około $89\text{--}336\text{ Nm}^3/\text{m}^3$. Otrzymany produkt rozdziela się na gaz zawierający wodór i odsiarczony ciężki destylat. Surowcem węglowodorowym dla strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu może być odparafinowany rafinat lub nierafinowany bazowy olej smarowy o lepkości 30–40 cSt w temperaturze 100°C , korzystnie 5–36 cSt w temperaturze 100°C . Olej ten poddaje się ekstrakcji rozpuszczalnikowej aż do osiągnięcia indeksu viskozowego 80–105 i odparafinowuje do osiągnięcia temperatury krzepnięcia -5 do -20°C . Strumień gazu ze strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu zawierającego do 80% wodoru

przesyła się do płuczki siarkowodoru w celu usunięcia siarkowodoru, a odsiarczony ciężki destylat przesyła do magazynu.

W strefie hydroodsiarczania ciężkiego destylatu można stosować dowolny odpowiedni katalizator hydroodsiarczania, taki jak wyżej opisane katalizatory, korzystnie gdy składnik uwodarniający zawiera jeden lub więcej metali, takich jak kobalt i molibden, nikiel i molibden, nikiel i wolfram, ich tlenki, siarczki i ich mieszaniny. Kiedy katalizator ulegnie dezaktywacji można go poddać regeneracji w sposób podobny do opisanej wyżej regeneracji katalizatorów w strefie hydroodsiarczania ciężkiej benzyny i w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego. Z odsiarczonego ciężkiego destylatu odpędza się pozostały w nim siarkowodor, po czym destylat suszy pod zredukowanym ciśnieniem. Produkt szczytowy usuwany z kolumny odpędowej zawiera niewielką ilość lekkiej benzyny.

W każdym z reaktorów w strefie reformowania sposobem według wynalazku panuje niskie ciśnienie i wysoka temperatura wlotowa. Proces umożliwia większą wydajność wodoru i wysokooktan nowych składników do produkcji benzyn. Ponieważ podczas regeneracji katalizatora nie zachodzi konieczność wyłaczania strefy reformowania, proces zapewnia wysoki współczynnik gotowości ruchowej. Chociaż zawierający dwa metale katalizator może ulegać zatruciu azotem, siarką lub podobnymi substancjami, daje się szybko regenerować. Ta właściwość umożliwia stosowanie surowca o nieco większej zawartości trucizn. Zwykle w procesie reformowania za pomocą katalizatora zawierającego metal szlachetny z VIII grupy układu okresowego, należy stosować surowce zawierające mniej niż 1 ppm siarki, przy czym dopuszczalne są surowce o zawartości siarki do 5 ppm.

Strefa reformowania sposobem według wynalazku ma zdolność do likwidacji skutków zakłóceń ruchowych, takich jak brak energii elektrycznej. Ponadto, ze względu na pracę strefy reformowania przystosunkowo małych natężeniach przepływu gazu obiegowego, mniejsze są koszty ruchowe związane z transportem gazów. Jak wyżej podano w strefie reformowania sposobem według wynalazku stosuje się nie mniej niż trzy reaktory połączone szeregowo i reaktor pomocniczy czyli reaktor „przełączeniowy” stosowany do zastępowania dowolnego z reaktorów połączonych szeregowo. Przykładem takiego układu reformowania jest układ stosowany w procesie Ultraforming, opisanym w opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2773014, jak również w *Petroleum Engineer*, tom XXVI, Nr 4, z kwietnia 1954, na str. C-35 i w *Oil and Gas Journal* z 20 grudnia 1971 str. 58-60.

Przykład. Stosując urządzenie podane na fig. 1 ze źródła 11 przewodem 12 wprowadza się do strefy hydroodsiarczania 13 w ciągu doby około 3580 m³ ciężkiej benzyny o właściwościach podanych w tablicy.

Tablica

Właściwości	Ciężka benzyna	Olej gazowy
Gęstość	0,728	0,846
Destylacja według ASTM °C		
Początek	27,2	246,0
10%	62,2	251,1
30%	102,3	262,2
50%	130,0	275,0
70%	157,8	292,7
90%	182,0	335,0
Koniec	207,0	350,0
Zawartość siarki, % wagowe	0,095	1,49

Benzynę tę miesza się z zawierającym wodór gazem wprowadzanym przewodem 14 po czym otrzymany strumień wodorowo-węglowodory przepuszcza się przez strefę hydroodsiarczania ciężkiej benzyny 13. Natężenie przepływu strumienia gazu zawierającego wodór o stężeniu wodoru około 70% molowych wynosi 460500 Nm³ na dobę. Strumień wypływający ze strefy hydroodsiarczania 13 rozdziela się na zawierający wodór strumień gazu i produkt ciekły, który poddaje się destylacji frakcjonowanej otrzymując benzynę lekką, benzynę do reformowania i benzynę ciężką. Benzynę lekką podaje się przewodem 15 do instalacji komponowania benzyn, benzynę do reformowania podaje się przewodem 16 do następnej strefy reformowania a benzynę ciężką podaje

się przewodem 17 do instalacji do komponowania paliwa do silników odrzutowych. Zawierający 80% molowych wodoru gaz otrzymany w strefie hydroodsiarczania benzyny ciężkiej odprowadza się przewodem 18 w ilości 390800 Nm³ w ciągu doby. Około 140750 Nm³ na dobę tego gazu można podać przewodem 19 do nie uwidocznionej na rysunku płuczki w celu oczyszczenia od siarkowodoru i użycia w innych procesach. Benzynę lekką otrzymuje się w ilości około 541 m³ w ciągu doby, benzynę do reformowania otrzymuje się w ilości około 1846 m³ w ciągu doby a benzynę ciężką otrzymuje się w ilości około 1273 m³ w ciągu doby.

Zawierający wodór gaz doprowadzany przewodem 20 miesza się benzyną do reformowania, po czym otrzymaną mieszaninę podaje do strefy reformowania z regeneracją 21. Gaz zawierający wodór dodaje się do benzynyreformowania w ilości 657024 Nm³ w ciągu doby. Otrzymany produkt rozdziela się na gaz zawierający wodór i produkt reformowany, przy czym gaz odprowadza się przewodem 22, a reformat podaje przewodem 23 celem użycia do komponowania benzyn. Gaz zawierający wodór odprowadza się w ilości 1117500 Nm³ w ciągu doby a reformat otrzymuje się w ilości 1368 m³ ciągu doby. Zawierający wodór strumień gazu z przewodu 22 dzieli się na dwa strumienie: 65700 Nm³ w ciągu doby zwraca się przewodem 20 do strefy reformowania 21, zaś 460500 Nm³ w ciągu doby podaje się rurociągiem 14 do strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny 13.

Olej gazowy mający właściwości podane w tablicy 1 dopływa ze źródła 24 przewodem 25 w ilości 1862 m³/dobę do strefy hydroodsiarczania oleju gazowego 26, w której miesza się z gazem zawierającym wodór, doprowadzanym przewodem 18 w ilości 250000 Nm³ w ciągu doby. Gaz ten zawiera około 80% molowych wodoru. Odsiarczony olej gazowy odprowadza się przewodem 27 w ilości 1862 m³/dobę, a przewodem 28 odprowadza się około 6,05 m³/dobę lekkiej benzyny, oddzielonemj z mieszaniny gazu z olejem. Gaz zawierający około 83% wodoru odprowadza się ze strefy 26 przewodem 29 w ilości 189700 Nm³/dobę i przez płuczkę aminową 30 wprowadza przewodem 31 do strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu 32. Ze strefy 26 przewodem 33 odprowadza się około 19820 Nm³/dobę kwaśnego gazu zawierającego około 5% molowych wodoru. Gaz ten kieruje się do nieuwidocznionej na rysunku płuczki w celu pochłonięcia siarkowodoru.

Bazowy olej smarowy o właściwościach podanych w tablicy 2, stanowiący ciężki destylat, dopływa ze źródła 34 przewodem 35 do strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu 32. Ciężki destylat dopływający w ilości 909 m³/dobę, miesza się z zawierającym wodór gazem doprowadzonym przewodem 31, po czym odsiarcza w strefie hydroodsiarczania 32.

Tablica 2

Typ surowca	SAE 30
Gęstość w 20°C	0,883
Lepkość kinematyczna, cSt	
w 37,8°	98,6–128
w 100°C	10–12
Indeks wiskozowy	
według ASTM D.2270–64	95
Temperatura krzepnięcia °C	–10,0
Wskaźnik barwy	
według ASTM D. 1500–64	
nie większy niż	3,5
Temperatura zapłonicenia	
według PN 65/C–04008, °C nie niższa niż	230,0
Współczynnik oksydacyjno-lepkościowy	
według IP 48/62 nie większy niż	1,5

Strumień zawierający odsiarczony ciężki destylat otrzymuje się w strefie hydroodsiarczania ciężkiego destylatu w ilości około 909 m³ w ciągu doby i odprowadza go przewodem 36 do magazynu. Zawierający wodór gaz oddzielony od strumienia ciężkiego destylatu podaje się przewodem 37 do nie uwidocznionej na rysunku płuczki, w celu usunięcia siarkowodoru. Gaz ten, o zawartości około 80% molowych wodoru otrzymuje się w ilości około 166500 Nm³/dobę.

Strefa hydroodsiarczania ciężkiej benzyny w kombinowanym procesie prowadzonym sposobem według wynalazku jest schematycznie przedstawiona na fig. 2. Benzynę o właściwościach podanych w tablicy 1 otrzymuje się ze źródła 38 w ilości 3580 m³ w ciągu doby. Podaje się ją przewodem 39, w którym miesza się ją

z bogatym w wodór gazem podawanym przewodem 40 w ilości 460500 Nm³ w ciągu doby. Gaz ten zawiera około 70% molowych wodoru. Otrzymaną mieszaninę podaje się rurociągiem 39 do pieca 41, w którym ogrzewa się ją do temperatury około 343°C i następnie przewodem 42 podaje na górę reaktora 43. Reaktor 43 pracuje pod ciśnieniem około 22,8 atn i zawiera 16890 kg katalizatora hydroodsiarczania, zawierającego takie składniki jak kobalt z molibdenem ich tlenki i siarczki, osadzone na nośniku z aktywnego katalitycznie tlenku glinowego. Katalizator zawiera około 2–5% wagowych kobaltu w przeliczeniu na CoO i około 10–20% wagowych molibdenu w przeliczeniu na MoO₃. Odsiarczoną benzynę ciężką odprowadza się z reaktora 43 przewodem 44, po czym chłodzi w chłodnicy 45. Ochłodzony strumień podaje się przewodem 46 do wysokociśnieniowego oddzielacza 47, pracującego pod ciśnieniem około 19 atn i w temperaturze 38°C. Gaz zawierający około 80% molowych wodoru wydziela się ze schłodzonego wypływającego strumienia benzyny i odprowadza się go przewodem 48 w ilości 390820 Nm³ w ciągu doby do strefy hydroodsiarczania oleju napędowego.

Strumień cieczy oddzielacza wysokociśnieniowego 47 odprowadza się rurociągiem 49 do oddzielacza niskociśnieniowego 50, pracującego pod ciśnieniem 6,0 atn w temperaturze 38°C. Z separatora niskociśnieniowego odprowadza się przewodem 51 do płuczki siarkowodoru około 370 Nm³ gazu w ciągu godziny. Strumień cieczy separatora niskociśnieniowego odprowadza się przewodem 52 do debutanizatora ciężkiej benzyny 53. Gazy lekkie z debutanizatora 53 odprowadza się przewodem 54 do płuczki siarkowodoru. Pozabawioną butanu benzynę odprowadza się przewodem 55 do wstępnej kolumny frakcjonującej 56, otrzymując frakcję benzyny lekkiej, benzynę wsadową do reformowania i frakcję benzyny ciężkiej. Przewodem 57 odprowadza się około 541 m³ benzyny lekkiej w ciągu doby. Przez kolumnę odpędową 58 i przewód 59 odprowadza się 1846 m³/dobę benzyny wsadowej do reformowania, poddając ją do strefy reformowania z regeneracją. Przewodem 60 odprowadza się 1273 m³/dobę ciężkiej benzyny. Zarówno benzynę lekką jak i benzynę ciężką przesyła się na zewnątrz, celem stosowania w innych procesach.

Strefa reformowania benzyny sposobem według wynalazku jest przedstawiona schematycznie na uproszczonym schemacie technologicznym na fig. 3. Benzynę do reformowania podaje się przewodem 59 a bogaty w wodór gaz podaje się przewodem 61 do przewodu 59 w ilości 656800 Nm³ w ciągu doby. Bogaty w wodór gaz i benzynę miesza się dokładnie w przewodzie 59, po czym podaje do pieca 62. Ogrzaną mieszaninę podaje się przewodami 63 i 64 przez zawór 65 na górę reaktora 66 przy czym zawór 67 w przewodzie 64 i zawór 68 w przewodzie łączącym 69 są zamknięte. Temperatura u wlotu do reaktora 66 wynosi 521°C, a ciśnienie w reaktorze 12,0 atn. Reaktor zawiera 2815 kg katalizatora reformowania, zawierającego 0,3% wagowego platyny, 0,3% wagowego renu i 0,8% wagowego związanego chloru, osadzonych na aktywnym katalitycznie tlenku glinowym. Strumień wypływający z reaktora 66 podaje się przewodem 70 przez zawór 71 i przewód 72 do pieca 73, przy czym zawór 74 w przewodzie 70 i zawór 75 w przewodzie łączącym 76 są zamknięte. Materiał podgrzany w piecu 73 podaje się przewodem 77, następnie przewodem 78, po czym przez zawór 79 podaje się górę reaktora 80. W tym czasie zawór 81 w przewodzie 78 i zawór 82 w przewodzie 83 są zamknięte. Temperatura u wlotu do reaktora 80 jest nie niższa niż 530°C.

Reaktor 80 zawiera 4722 kg katalizatora takiego samego jak katalizator stosowany w reaktorze 66. Strumień wypływający z reaktora 80 podaje się przewodem 84 przez zawór 85 i następnie przewodem 86 do pieca 87, przy czym zawór 88 w przewodzie 84 i zawór 89 w przewodzie łączącym 90 są zamknięte. Materiał podgrzany w piecu 87 podaje się przewodem 91 przewodem 92 i przez zawór 93 na górę reaktora 94 przy czym zawór 95 w przewodzie 92 i zawór 96 w przewodzie łączącym 97 są zamknięte. Temperatura u wlotu do reaktora 94 jest nie niższa niż 530°C. Reaktor 94 zawiera 4722 kg katalizatora reformowania, takiego samego jak opisany dla reaktorów 66 i 80.

Strumień wypływający z reaktora 94 podaje się przewodem 98, przez zawór 99 i przewód 100 do pieca 101, przy czym zawór 102 w przewodzie 98 i zawór 103 w przewodzie łączącym 104 są zamknięte. Strumień podgrzany w piecu 101 podaje się przewodem 105 przewodem 106, przez zawór 107 na górę reaktora 108, przy czym zawór 109 w przewodzie 106 i zawór 110 w przewodzie łączącym 111 są zamknięte. Temperatura u wlotu do reaktora 108 jest nie niższa niż 530°C. Reaktor 108 zawiera 4722 kg katalizatora reformowania tego samego typu co katalizator opisany dla reaktorów 66, 80 i 94. Temperatura u wylotu z reaktora 108 wynosi około 518°C, a ciśnienie około 9,1 atn. Strumień wypływający z reaktora 108 podaje się przewodem 112 do oddzielacza 113, przy czym zawór 114 w przewodzie łączącym 115 i zawór 116 w przewodzie łączącym 117 są zamknięte. W oddzielaczu 113 oddziela się gaz zawierający wodór od produktów ciekłych w temperaturze 38°C pod ciśnieniem 6,3 atn.

Przewodem 118 odprowadza się z oddzielacza 113 zawierający wodór gaz, podając go do reaktora 119. Produkt ciekły z oddzielacza 113 odprowadza się przewodem 120 do przewodu 118, w którym kontaktuje i miesza się go z zawierającym wodór gazem. Otrzymaną mieszaninę podaje się przewodem 118 do reaktora 119 w którym panuje ciśnienie około 26,4 atn i temperatura 38°C. W reaktorze 119 ponownie oddziela się gaz

zawierający wodór, odprowadzając go przewodem 121 do przewodu 61, z którego pobiera się go celem zmieszania z poddawaną reformowaniu benzyną wsadową, albo do przewodu 40, którym podaje się go do strefy hydroodsierczania benzyny. Produkt ciekły odprowadzany z rekontaktora 119 podaje się przewodem 122 do debutanizatoraprodktu reformowanego 123 w którym od ciekłego strumienia oddziela się związki o 3 i 4 atomach węgla i odprowadza je przewodem 124. Odbutanizowany produkt odprowadza się z debutanizatora 123 przewodem 125 do instalacji komponowania benzyn.

Produkt reformowany otrzymuje się w ilości 1368 m³/dobę. Wytwarzany w rekontaktorze 119 gaz zawierający wodór odprowadza się przewodem 121 w ilości 11117500 Nm³/dobę. Jak wyżej podano, gaz zawierający wodór, odprowadzany przewodem 121, dzieli się na dwa strumienie, z których jeden przepływa przewodem 61 w ilości 656800 Nm³/dobę, a drugi przepływa w ilości 460500 Nm³/dobę przewodem 40 do strefy hydroodsierczania benzyny, przy czym jak wyżej podano, zawartość wodoru w obu strumieniach wynosi około 70% molowych.

W strefie reformowania w kombinowanym procesie według wynalazku prowadzi się reformowanie z regeneracją, zwane czasami „cyklicznym” procesem reformowania. W tego typu procesie prowadzi się reformowanie węglowodorów naftowych w sposób ciągły. Ciągłość reformowania uzyskuje się przez zastosowanie reaktora zapasowego jako reaktora „przełączeniowego”. Reaktor zapasowy 126 (fig. 3 zawiera 4722 kg katalizatora tego samego typu co katalizator opisany dla poprzednich reaktorów. Reaktor przełączeniowy stosuje się do zamiany jednego z czterech wyżej opisanych reaktorów 66, 80, 94 i 108, przełączając odpowiednio zawory. Zamieniany reaktor wyłącza się z układu reformowania i zastępuje go reaktorem przełączeniowym 126. Po czym regeneruje się katalizator w reaktorze wyłączonym z układu reformowania. Do wytworzenia zawierającego tlen gazu potrzebnego do regeneracji można stosować układ regeneracyjny, taki jak opisany w opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2773014. Tego układu regeneracyjnego 127 jako znanego nie omawia się bliżej.

W celu zregenerowania katalizatora w reaktorze 66, reaktor ten wyłącza się z układu reformowania, zamykając zawory 65, 71, przy czym zawory: 67, 68, 74, 131, 134 powinny być otwarte. Gaz regeneracyjny podaje się z układu regeneracyjnego 127 przewodami 128 i 76 przez zawór 75 do przewodu 70. Gaz przepływa przez katalizator od dołu do góry reaktora 66 i wypływa przewodem 64. Ponieważ zawór 65 jest zamknięty, spaliny z reaktora 66 przepływają przewodem 64 do przewodu 69 dalej przez zawór 68 i przewód 128a z powrotem do układu regeneracyjnego 127. Ponieważ zawory 129, 89, 103, 116, 82, 96, 110 i 136, znajdujące się odpowiednio w przewodach 130, 90, 104, 117, 83, 97, 111 i 135 są zamknięte przeto gaz regeneracyjny przepływa z układu regeneracyjnego 127 przez reaktor 66 z powrotem do układu regeneracyjnego.

Każdy z wyżej opisanych reaktorów powinien być okresowo wyłączany z układu reformowania celem przeprowadzenia regeneracji zawartego w nim katalizatora. Częstotliwość regeneracji katalizatora w poszczególnych reaktorach zależy od ostrości reżimu technologicznego i typu benzyny przerabianej w procesie według wynalazku. W omawianym przykładzie co 24 godziny wyłącza się z układu reformowania jeden reaktor, po czym przeprowadza się regenerację katalizatora w wyłączonym reaktorze.

Jak uwidoczniono na fig. 4 olej gazowy dopływa ze źródła 137 w ilości 1682 m³/dobę. Właściwości oleju są podane wyżej w tablicy 1. Olej podaje się przewodem 138, miesza z zawierającym wodór gazem płynącym przewodem 48 i wprowadza do pieca 139. Jak podano wyżej, gaz zawierający około 80% molowych wodoru przepływa przewodem 48 w ilości 250000 Nm³/dobę. Gaz ten dopływa ze strefy hydroodsierczania ciężkiej benzyny. Ogrzaną w piecu 139 mieszaninę podaje się przewodem 140 na górę reaktora 141, w którym znajduje się 26159 kg drugiego katalizatora hydroodsierczania, zawierającego kobalt z molibdenem, ich tlenki i siarczki, osadzone na nośniku z aktywnego katalitycznie tlenku glinowego. Zwykle katalizator zawiera około 2–5% wagowych kobaltu w przeliczeniu na CoO oraz około 10–20% wagowych molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ w odniesieniu do masy katalizatora. Reaktor pracuje pod ciśnieniem cząstkowym wodoru około 7,0–26,4 at, przy średniej temperaturze katalizatora około 316–385°C, przy prędkości przepływu około 0,5–10 części objętościowych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i stosunku wodoru do węglowodoru wynoszącym około 53–178 Nm³/m³.

Strumień wypływający z reaktora 141 przepływa przez przewód 142, chłodnicę 143 i przewód 144 do wysokociśnieniowego oddzielnika pracującego w temperaturze 38°C i pod ciśnieniem 26,0 atn. Bogaty w wodór gaz oddziela się w oddzielniku 145, po czym przewodem 146 prowadzi do niżej opisanej strefy hydroodsierczania ciężkiego destylatu. Przewodem 146 odprowadza się w ciągu doby około 189700 Nm³ gazu zawierającego około 83% molowych wodoru.

Strumień ciekły odprowadzany z oddzielnika 145 podaje się przewodem 147 do kolumny odpędowej 148, w której oddziela się zawierające siarkowodór opary i odprowadza je przewodem 149 w ilości około 19820 Nm³/dobę. Opary te można podać do płuczki siarkowodoru nie uwidocznionej na rysunku. Z kolumny odpędowej 148 odprowadza się rurociągiem 150 ciekłą lekką benzynę w ilości około 6,05 m³/dobę, kierując ją

do magazynu. Z dołu kolumny odpędowej 148 odprowadza się odsiarczony olej napędowy podając go przewodem 151 do chłodnicy 152. Odsiarczony olej gazowy otrzymuje się w ilości $1862 \text{ m}^3/\text{dobę}$ i przesyła go rurociągiem 153 do magazynu. Fig. 5 przedstawia schematycznie strefę hydroodsiarczania ciężkiego destylatu sposobem według wynalazku. Typowymi destylatami ciężkimi poddawanyymi hydroodsiarczaniu sposobem według wynalazku są odparafinowane rafinaty lub nierafinowane bazowe oleje smarowe o lepkości w temperaturze 100°C około 3–40 cSt lub większej, poddane ekstrakcji rozpuszczalnikowej do osiągnięcia indeksu wiskozowego około 80–105 i odparafinowane do osiągnięcia temperatury krzepnięcia -5 do -20°C .

W omawianym przykładzie ciężki destylat stanowi bazowy olej smarowy o właściwościach podanych w tablicy 2. Strumień węglowodorów dopływa ze źródła 154 przewodem 155 w ilości $909 \text{ m}^3/\text{dobę}$. Przewodem 146 bogaty w wodór gaz podaje się z opisanej wyżej strefy hydroodsiarczania oleju napędowego do płuczki aminowej w ilości $189700 \text{ Nm}^3/\text{dobę}$. Siarkowodór usuwa się w płuczce aminowej 156 i towarzyszącej płuczce wodnej, nie pokazanej na rysunku. Oczyszczony gaz podaje się następnie przewodem 157 do przewodu 155, w którym miesza się go ze strumieniem ciężkiego destylatu. Otrzymaną mieszaninę podaje się przewodem 155 do pieca 158 a następnie przewodem 159 na górę reaktora 160.

W reaktorze 160 znajduje się 23749 kg katalizatora zawierającego kobalt i molibden, ich tlenki i siarczki, osadzone na aktywnym katalitycznie tlenku glinowym. Zwykle katalizator zawiera około 2–5% wagowych kobaltu w przeliczeniu na CoO i około 10–20% wagowych molibdenu w przeliczeniu na MoO_3 w odniesieniu do masy katalizatora. Reaktor 160 pracuje pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 35,2–105,5 ata, w średniej temperaturze około 316 – 427°C przy prędkości przepływu około 0,5–10 części objętościowych węglowodorów na część wagową katalizatoraw ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym około 178 – $890 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

Strumień wypływający z reaktora 160 podaje się przewodem 161 przez chłodnicę 162 i następnie przewodem 163 do oddzielacza 164 w którym oddziela się gaz, który ze względu na zawartość siarkowodoru przesyła się przewodem 165 do nie uwidocznionej na rysunku płuczki. Gaz ten zawiera około 80% molowych wodoru i jest wytwarzany w ilości $166500 \text{ Nm}^3/\text{dobę}$. Oddzielacz pracuje w temperaturze 38°C i pod ciśnieniem 52,7 atn. Produkt ciekły odprowadza się z oddzielacza 164 przewodem 166 i podaje go do kolumny odpędowej 167. Dopływającą przewodem 168 parę podgrzewa się w piecu 158 po czym przewodem 163 wprowadza do kolumny odpędowej 167, w której odpędza się pozostały w ciekłym produkcie siarkowodór, odprowadzając go przewodem 170. Ciekły produkt odprowadza się z kolumny odpędowej 167 przewodem 171, po czym podaje się go do suszarki próżniowej, a następnie do chłodnicy, nie pokazanej na rysunku. W ciągu doby otrzymuje się 908 m^3 odsiarczonego destylatu ciężkiego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konwersji węglowodorów z ropy naftowej, obejmujący hydroodsiarczanie ciężkiej benzyny w strefie hydroodsiarczania benzyny, w celu otrzymania odsiarczonej ciężkiej benzyny, hydroodsiarczanie oleju gazowego w strefie hydroodsiarczania oleju gazowego, w celu otrzymania odsiarczonego oleju gazowego i hydroodsiarczanie ciężkiego destylatu z ropy naftowej w strefie hydroodsiarczania takiego destylatu, w celu otrzymania odsiarczonego ciężkiego destylatu, jak również reformowanie odsiarczonej ciężkiej benzyny w strefie regeneracyjnego reformowania, w celu otrzymania zwiększonych ilości wodoru i składników mieszanki benzynowej, z n a m i e n n y t y m, że odsiarczoną ciężką benzynę wraz z gazem reakcyjnym zawierającym wodór poddaje się w strefie reformowania zetknięciu z katalizatorem reformingu, osadzonym na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym i zawierającym szlachetny metal z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, małą ilość metalicznego aktywatora i związany chlorowiec, prowadząc proces reformowania pod ciśnieniem 3,5–17,5 atm., w temperaturze wynoszącej u wlotu co najmniej 521°C i zreformowany produkt rozdziela się na składniki mieszanki benzynowej pierwszy produkt gazowy zawierający wodór, po czym ten produkt gazowy dzieli się na pierwszy gaz zawierający wodór, który zawraca się do strefy reformowania jako gaz reakcyjny zawierający wodór i na drugi gaz zawierający wodór, który kieruje się do strefy hydroodsiarczania ciężkiej benzyny, miesza z tą benzyną i poddaje zetknięciu z pierwszym katalizatorem procesu odsiarczania, otrzymując odsiarczoną ciężką benzynę, którą kieruje się do wspomnianej strefy reformowania i drugi produkt gazowy zawierający wodór, przy czym ten produkt gazowy kieruje się do strefy hydroodsiarczania oleju gazowego, w której miesza się go z olejem gazowym i poddaje zetknięciu z drugim katalizatorem procesu hydroodsiarczania, otrzymując odsiarczony olej gazowy trzeci produkt gazowy zawierający wodór, który oddziela się od odsiarczonego oleju gazowego i kieruje do strefy hydroodsiarczania ciężkiego destylatu z ropy naftowej, w której miesza się go z tym destylatem, poddaje zetknięciu z trzecim katalizatorem procesu hydroodsiarczania i otrzymany produkt rozdziela się na odsiarczony ciężki destylat ropy naftowej oraz czwarty produkt gazowy zawierający wodór, przy czym w każdym

z trzech etapów hydroodsiarczania stosuje się katalizator zawierający składnik powodujący uwodornianie, osadzony na nośniku z ogniotrwałego tlenku nieorganicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako metaliczny aktywator katalizatora reformowania stosuje się ren.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że regeneracyjne reformowanie odsiarczonej benzyny prowadzi się mieszając ją z gazem reakcyjnym zawierającym wodór i poddając tę mieszaninę zetknięciu z katalizatorem reformowania w pierwszej z wielu stref reakcyjnych, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 521°C i otrzymany pierwszy produkt reformowania poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w co najmniej jednej pośredniej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C i otrzymany pośredni produkt reformowania poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w końcowej strefie reakcji, mającej u wlotu temperaturę co najmniej 530°C , otrzymując końcowy produkt reformowania, przy czym proces reformowania prowadzi się zawracając gaz zawierający wodór w ilości $178\text{--}890\text{ Nm}^3/\text{na } 1\text{ m}^3$ węglowodorów w ciągu 1 godziny przeprowadza się około 2–10 jednostek wagowych węglowodorów na jednostkę wagową katalizatora, a wymienione wyżej strefy reakcyjne zastępuje się pojedynczo i okresowo zapasową strefą reakcyjną, w celu umożliwienia ciągłego prowadzenia procesu reformowania podczas regenerowania katalizatora w zastąpionej strefie reakcyjnej przez wypalanie z katalizatora osadów węglowych za pomocą gazu zawierającego tlen, otrzymując w wyniku mieszaninę benzynową, której liczba oktanowa bez dodatku związków ołowiu wynosi około 96–106.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że każdy z trzech katalizatorów hydroodsiarczania zawiera jeden lub większą liczbę metali z grupy VI okresowego układu pierwiastków, metali z grupy VIII okresowego układu pierwiastków ich tlenków lub siarczków albo mieszaninę tych składników, osadzone na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że hydroodsiarczanie ciężkiej benzyny w strefie hydroodsiarczania prowadzi się w temperaturze około $260\text{--}385^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 5,3–28,1 ata, przy prędkości objętościowej 2–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na 1 część objętościową katalizatora w ciągu godziny, przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/1\text{ m}^3$ hydroodsiarczanie oleju gazowego prowadzi się w temperaturze $316\text{--}385^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 7,0–26,4 ata, przy prędkości wynoszącej 1,5–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na 1 część objętościową katalizatora w ciągu 1 godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/1\text{ m}^3$, zaś hydroodsiarczanie ciężkiego destylatu prowadzi się w temperaturze $316\text{--}427^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 35,2–105,5 ata, przy prędkości 0,5–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na 1 część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $89\text{--}356\text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

6. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator reformowania zawierający 0,01–2% platyny, 0,05–2,5% renu i 0,01–2,0% chlorowca, korzystnie chloru, w stosunku wagowym w odniesieniu do całkowitej masy katalizatora reformowania.

7. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający jako metaliczny aktywator ren.

8. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że hydroodsiarczanie ciężkiej benzyny prowadzi się w temperaturze około $260\text{--}385^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 5,3–28,1 ata, przy prędkości objętościowej 2–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, hydroodsiarczanie oleju gazowego prowadzi się w temperaturze $316\text{--}385^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 7,0–26,4 ata, przy prędkości objętościowej 1,5–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ zaś hydroodsiarczanie ciężkiego destylatu prowadzi się w temperaturze $316\text{--}427^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru 35,2–105,5 ata, przy prędkości objętościowej 0,5–10 części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $89\text{--}356\text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

9. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się trzy katalizatory hydroodsiarczania, z których każdy zawiera jeden lub większą liczbę składników takich jak metal z VI grupy układu okresowego, metal z VIII grupy układu okresowego, ich tlenki, siarczki lub ich mieszaniny, osadzone na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym.

10. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że regeneracyjne reformowanie odsiarczonej ciężkiej benzyny prowadzi się mieszając ją z gazem reakcyjnym zawierającym wodór i poddając tę mieszaninę zetknięciu z katalizatorem w pierwszej z wielu stref reakcyjnych mającej u wlotu temperaturę co najmniej 521°C i otrzyma-

ny pierwszy produkt reformowania poddaje zetknięciu z katalizatorem reformowania w co najmniej jednej pośredniej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C i otrzymany pośredni produkt reformowania poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania, w końcowej strefie reakcyjnej mającej temperaturę u wlotu co najmniej 530°C , otrzymując końcowy produkt reformowania, przy czym proces reformowania prowadzi się zawracając gaz zawierający wodór w ilości około $178\text{--}890\text{ Nm}^3$ na 1 m^3 węglowodorów i w ciągu 1 godziny przeprowadza się $2\text{--}10$ jednostek wagowych węglowodorów na jednostkę wagową katalizatora, a wymienione strefy reakcyjne zastępuje się pojedynczo i okresowo zapasową strefą reakcyjną, w celu umożliwienia ciągłego prowadzenia procesu reformowania podczas regeneracji katalizatora w zastąpionej strefie reakcyjnej przez wypalanie z katalizatora osadów węglowych za pomocą gazu zawierającego tlen, otrzymując w wyniku procesu mieszaninę benzynową o liczbie oktanowej bez dodatku związków ołowiu wynoszącej około $96\text{--}106$.

11. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że regeneracyjne hydroodsiarczanie ciężkiej benzyny prowadzi się w temperaturze 260°C pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $5,3\text{--}28,1\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej $2\text{--}10$ części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/1\text{ m}^3$, hydroodsiarczanie oleju gazowego prowadzi się w temperaturze $316\text{--}385^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $7,0\text{--}26,4\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej wynoszącej $1,5\text{--}10$ części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, zaś hydroodsiarczanie ciężkiego destylatu prowadzi się w temperaturze $316\text{--}427^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $35,2\text{--}105,5\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej wynoszącej $0,5\text{--}10$ części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $89\text{--}356\text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

12. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że hydroodsiarczanie benzyny prowadzi się w temperaturze około 260°C pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $5,3\text{--}28,1\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej wynoszącej $2\text{--}10$ części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, hydroodsiarczanie oleju gazowego prowadzi się w temperaturze $316\text{--}385^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $7,0\text{--}26,4\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej wynoszącej $1,5\text{--}10$ części objętościowych ciekłych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $53\text{--}178\text{ Nm}^3/\text{m}^3$, zaś hydroodsiarczanie ciężkiego destylatu prowadzi się w temperaturze $316\text{--}427^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem cząstkowym wodoru $35,2\text{--}105,5\text{ ata}$, przy prędkości objętościowej wynoszącej $0,5\text{--}10$ części objętościowych węglowodorów na część objętościową katalizatora w ciągu godziny i przy stosunku wodoru do węglowodorów wynoszącym $89\text{--}356\text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

13. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że regeneracyjne reformowanie odsiarczonej ciężkiej benzyny prowadzi się mieszając ją z gazem zawierającym wodór i poddając tę mieszaninę zetknięciu z katalizatorem w pierwszej z wielu stref reakcyjnych, mającej u wlotu temperaturę co najmniej 521°C i otrzymany pierwszy produkt reformowania poddaje zetknięciu z katalizatorem reformowania w co najmniej jednej pośredniej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C i otrzymany pośredni produkt reformowania poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w końcowej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C , otrzymując końcowy produkt reformowania, przy czym proces reformowania prowadzi się zawracając gaz zawierający wodór w ilości $178\text{--}890\text{ Nm}^3/1\text{ m}^3$ węglowodorów i w ciągu 1 godziny przeprowadza się $2\text{--}10$ jednostek wagowych węglowodorów na jednostkę wagową katalizatora, a wymienione wyżej strefy reakcyjne zastępuje się pojedynczo i okresowo zapasową strefą reakcyjną, w celu umożliwienia ciągłego prowadzenia procesu reformowania podczas regenerowania katalizatora w zastąpionej strefie reakcyjnej przez wypalanie z katalizatora osadów węglowych, za pomocą gazu zawierającego tlen, otrzymując w wyniku procesu mieszaninę benzynową o liczbie oktanowej bez dodatku związków ołowiu wynoszącej $96\text{--}106$.

14. Sposób według zastrz. 12, z n a m i e n n y t y m, że regeneracyjne reformowanie odsiarczonej ciężkiej benzyny prowadzi się mieszając ją z gazem zawierającym wodór i poddaje tę mieszaninę zetknięciu z katalizatorem w pierwszej z wielu stref reakcyjnych, mającej u wlotu temperaturę co najmniej 521°C i otrzymany pierwszy produkt reformowania poddaje zetknięciu z katalizatorem reformowania co najmniej pośredniej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C i otrzymany pośredni produkt reformowania poddaje się zetknięciu z katalizatorem reformowania w końcowej strefie reakcyjnej, mającej u wlotu temperaturę wynoszącą co najmniej 530°C , otrzymując końcowy produkt reformowania, przy czym proces reformowania prowadzi się zawracając zawierający wodór gaz w ilości $178\text{--}890\text{ Nm}^3/\text{m}^3$ węglowodorów i w ciągu 1 godziny przeprowadza się $2\text{--}10$ jednostek wagowych węglowodorów na jednostkę wagową katalizatora, a wymienione

wyżej strefy reakcyjne zastępuje się pojedynczo i okresowo zapasową strefą reakcyjną, w celu umożliwienia ciągłego prowadzenia procesu reformowania podczas regeneracji katalizatora, w zastąpionej strefie reakcyjnej przez wypalanie z katalizatora osadów węglowych za pomocą zawierającego tlen gazu, otrzymując w wyniku procesu mieszaninę benzynową o liczbie oktanowej bez dodatku związków ołowiu wynoszącej 96–106.

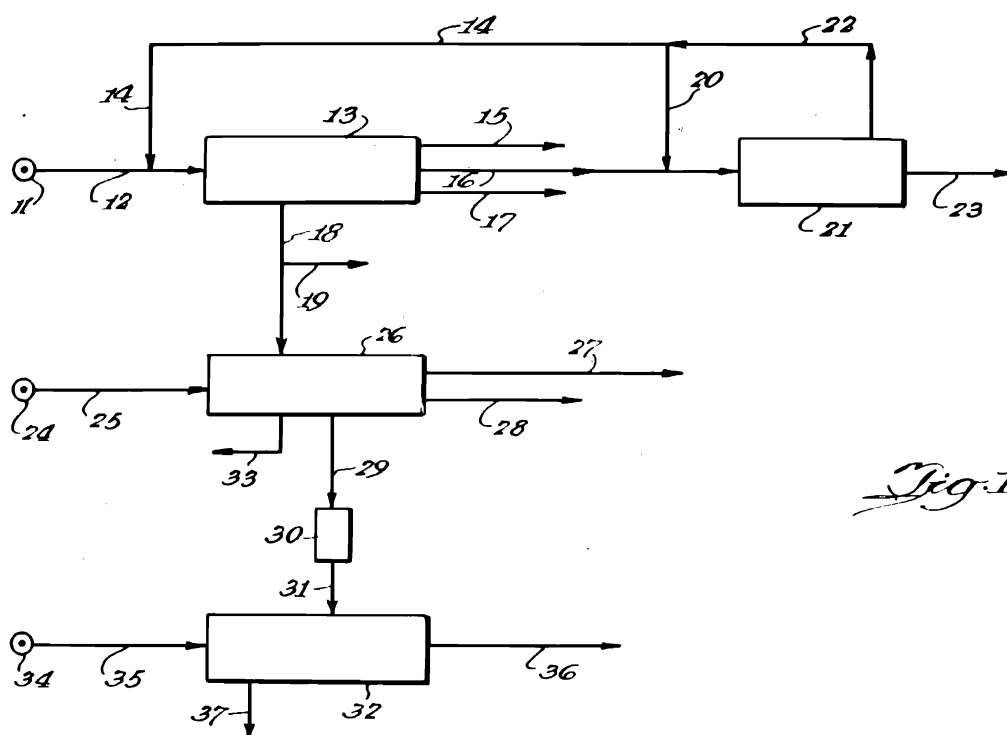


Fig. 1

