



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42219

Kl. 23 b, 1/04

Nagynyomású Kisérleti Intézet

Budapest, Węgry

Sposób rafinowania mieszanin materiałów pędnych

Patent trwa od dnia 16 maja 1958 r.

Jak wiadomo asfalt zawarty w surowych olejach, o dużej ilości twardego asfaltu, w pozostałości podestylacyjnej surowych olejów i w innych olejach pochodzenia węglowego, o dużej zawartości twardego asfaltu i (albo) o małej zawartości wodoru, np. w smole z trudno uwodorniającego się węgla brunatnego i kamiennego, można rozkładać na materiały pędne w 80 — 90 %, przy powstawaniu niewielkich ilości koksu, jeśli do surowca o dużej zawartości twardego asfaltu doda się tyle destylatu oleju lekkiego i (albo) średniego (lub substancji taki destylat zawierającej), że ilość substancji wrzających do temperatury 350°C wynosi w mieszaninie 20 — 95%, najlepiej 30 — 80%. Otrzymaną mieszaninę przeważnie w fazie gazowej poddaje się bezpośrednio reakcji z wodorem lub mieszaniną gazów o dużej zawartości wodoru pod ciśnieniem do 100 atmosfer nadciśnienia, najlepiej 10 — 70 atmosfer nadciśnienia, w obecności sta-

bo redukującego przepływającego katalizatora. (Brytyjski opis patentowy nr 778421).

Znany ten sposób w praktyce przeprowadza się tak, że surowiec o dużej zawartości twardego asfaltu, w którym zawartość olejów lekkich i średnich ustalono wcześniej, miesza się z substancją dodatkową (destylatem oleju średniego, olejem gazowym zawierającym olej lekki i/albo olej średni szczególnie charakteru parafinowego itp.), także o znanym składzie i wprowadza bez uprzedniego oczyszczania lub wstępnego rafinowania, z obliczoną ilością gazu uwodorniającego i z katalizatorem pod ciśnieniem 1 — 100 atmosfer nadciśnienia, do pieca rurowego i ogrzewa do temperatury 430 — 550°C, najkorzystniej 430 — 480°C. Rozkład twardego asfaltu następuje przeważnie już w piecach rurowych. Można jednak, szczególnie przy obróbce trudno rozkładających się twardego asfaltu, przepuszczać produkt reakcji stale

wydzielający się z pieca przez jeden lub kilka połączonych w szereg reaktorów, utrzymywanych w temperaturze 430 — 550°C. Mieszaninę reakcyjną wprowadza się następnie do znanych urządzeń rozdzielających i przerabia w zwykły sposób.

Zawartość siarki w otrzymywanych materiałach pędnych (w destylatach benzyny i oleju dieslowego) jest w niektórych przypadkach, zależnie od pierwotnej zawartości siarki w surowcach wyższa od wartości ustalonej w normach. Przy przerabianiu surowców, zawierających także kwaśne oleje i zasady azotowe (np. smoły węglowe), materiały pędne powstające przy rozkładzie asfaltów mogą zawierać także znaczne ilości pochodnych fenolowych i zasad azotowych. W takich przypadkach jest niezbędnym dalsze rafinowanie otrzymanych destylatów.

Znane jest uwodornianie zanieczyszczonych destylatów w fazie parowej lub w fazie mieszananej w obecności kontaktu. Do tego katalitycznego uwodorniania nadają się znane katalizatory uwodorniające, szczególnie tlenek molibdenowy lub molibdenian kobaltowy osadzony na nośniku z tlenku glinowego. Rafinowanie wymienionych destylatów można przeprowadzać pod wysokim ciśnieniem, jak również w zakresie średniego ciśnienia (5 — 100 atmosfer nadciśnienia).

Dla przeprowadzenia znanego sposobu rafinowania oprócz wytrzymałych na ciśnienie reaktorów zawierających również substancje kontaktowe, potrzebne są kompresory do sprężania i wywołania cyrkulacji gazów zawierających wodór, następnie pompy wtryskujące, wymiennicze ciepła i podgrzewacze do ogrzewania składników biorących udział w reakcji, jak również aparaty chłodzące, rozdzielacze, zbiorniki do przechowywania itd.

Stwierdzono, że destylaty materiałów pędnych otrzymane sposobem opisanym na wstępie można rafinować korzystnie w ten sposób, że bezpośrednio za reaktorem lub za reaktorami służącymi do rozkładu asfaltu stosowanymi w znanych sposobach przyłącza się jeden lub dwa rozdzielacze oleju gorącego a otrzymane w postaci pary destylaty zawierające siarkę i inne zanieczyszczenia, o temperaturze wrzenia zależnej od temperatury w rozdzielaczu, przepuszcza się w sposób ciągły razem z gazem z obiegu kołowego, który zawiera wodór pod ciśnieniem odpowiadającym ciśnieniu fazy rozkładu, ewentualnie przy włączeniu urządzenia ogrze-

wającego przez jeden lub kilka reaktorów, w których umieszcza się zwykle kontakty redukujące, np. tlenek molibdeny, molibdenian kobaltu itd. naniesione na nośnikach. W czasie tej drugiej fazy rafinacji obniża się do pożądanej ilości zanieczyszczenia zawierające siarkę, tlen i azot w destylatach materiałów pędnych. Mieszaninę reakcyjną wychodzącą z reaktorów rafinujących wprowadza się w zwykły sposób przez wymiennicze ciepła i urządzenie chłodzące do rozdzielacza, w którym zostają oddzielone produkty gazowe od ciekłych. Gaz zawierający wodór ewentualnie przemycy się i doprowadza z powrotem do pierwszej fazy rozkładu.

W ten sposób otrzymane materiały pędne zawierają przeciętnie mniej niż 0,1% S a jeśli tej obróbce poddano produkty ze smoły, wówczas zostają usunięte także w 95 — 100 %-ach zanieczyszczenia zawierające tlen. Ciepło rafinowanego produktu wykorzystuje się częściowo do ogrzewania materiałów wyjściowych.

Wymiary reaktora rafinującego lub reaktorów dobiera się tak, żeby produkt przeznaczony do rafinowania przechodził np. z szybkością objętościową 0,2 — 16,0 kg wprowadzonej cieczy (litr przestrzeni zajmowanej przez katalizator) godzinę, najkorzystniej z szybkością objętościową 0,3 — 2,0 kg wprowadzonej cieczy.

Rafinowanie należy przeprowadzać w temperaturze 300 — 520°C, najlepiej w 380 — 440°C, i korzystnie pod ciśnieniem takim jak w pierwszej fazie rozkładu to jest pod ciśnieniem 1 — 100, najbardziej celowo 10 — 70 atmosfer nadciśnienia. Z kilogramem produktu przeznaczonego do rafinowania krąży około 0,2 — 6,0 m³ najlepiej 0,5 — 2,0 m³ gazu uwodorniającego. Gaz uwodorniający przepuszcza się z tego samego agregatu zarówno w fazie rozkładu jak i w fazie rafinowania.

Ażeby osiągnąć większą wydajność benzyny lub nafty, postępuje się według wynalazku w ten sposób, że bezpośrednio za reaktorem do rafinowania lub pod pośrednim połączeniem ogrzewacza przyłącza się w zależności od potrzeby jeden lub dwa dalsze reaktory załadowane przepływającym lub trwale wbudowanym katalizatorem. Kontakty rafinujące i rozczepiające można umieścić także w tym samym reaktorze. Można również ewentualnie stosować substancje kontaktowe, które wywołują jednocześnie tak proces rafinowania jak i proces roz-

szczepiania. Przykładami tego rodzaju kontaktów są: molibden, chrom, wolfram i nikiel lub ich tlenki osadzone na nośnikach z SiO_2 — lub Al_2O_3 — albo na ich mieszaninie.

Bezpośrednie połączenie procesu rafinowania ze znanym sposobem rozkładu przysparza oprócz wielkich korzyści w gospodarce cieplnej, dalszą korzyść wskutek tego, że odpada oddzielna budowa i utrzymywanie w ruchu poszczególnych części odrębnego urządzenia, które byłoby potrzebne do rafinowania materiałów pędnych otrzymywanych z fazy rozkładu. Takimi urządzeniami są np.: kompresory do cyrkulacji i sprężania gazu uwodorniającego, dalej pompy wtryskujące surowce, wymiennicze ciepła i podgrzewacze, chłodnice, rozdzielacz i zbiorniki do przechowywania itp.

Dalsza korzyść sposobu według wynalazku polega na tym, że rozkład asfaltu z olejów węglowodorowych, zawierających twardy asfalt i rafinowanie powstających materiałów, przeprowadza się sposobem ciągłym pod zasadniczo jednakowym ciśnieniem w tym samym agregacie. Poza tym produkty reakcji fazy rozkładowej skłonne do polimeryzacji, zostają bezpośrednio w fazie rafinowania dalej uwodornione i przez to przekształcają się w trwałe związki.

W celu lepszego zrozumienia sposobu według wynalazku przedstawiono go schematycznie na załączonym rysunku.

Przykład I. 100 kg surowego oleju o dużej zawartości asfaltu i siarki o stężeniu właściwym 0,924 (w temperaturze 60°C) o zawartości 20,5% części wagowych wrzających do temperatury 325°C ; 3,6% siarki; 14,4% twardych asfaltów miesza się ze 100 kg destylatu oleju mineralnego charakteru parafinowego, o następujących cechach:

ciężar właściwy (w temperaturze 25°C)	0,815
granice temperatur wrzenia	167 — 295°C

Otrzymuje się 200 kg mieszaniny o następujących właściwościach:

Ciężar właściwy (w temperaturze 25°C)	0,880
Części wrzających o temperaturze wrzenia do 325°C	61,0% wagowych

siarki	18,0% „
twardych asfaltów	7,2% „

Mieszaninę tę miesza się z katalizatorem rozkładającym (pył węgla aktywowanego lub pył kokсовy), i wprowadza do urządzenia przewodem 1. Mieszanina surowców i gaz zawierający znaczne ilości wodoru, doprowadzony przez kompresor 3 obiegu gazu, pod ciśnieniem około

70 atmosfer pobierają w wymienniczu ciepła 4 znaczną część ciepła z gotowego, rafinowanego produktu, po czym zostają ogrzane w podgrzewaczu 5 do żądanej temperatury np. 440°C . Następnie mieszaninę kieruje się do reaktora rozkładu 6, w którym jak wiadomo zostają rozłożone wysoko cząsteczkowe oleje ciężkie i asfalty z surowców na materiały pędne, zawierające jeszcze jednak 1,2% wagowych siarki.

Mieszanina reakcyjna odprowadzana z reaktora lub reaktorów rozkładu przechodzi do rozdzielacza 7 oleju gorącego, w którym oddziela się gaz lub substancje znajdujące się w stanie pary od części ciekłych i od kontaktu. Frakcja oleju ciężkiego, zawierająca przepływający katalizator i powstający w czasie procesu rozkładu drobno ziarnisty koks stanowi 21% wagowych doprowadzonego oleju surowego i zawiera substancje stałe w ilości 30,5% wagowych. Substancje te usuwa się w urządzeniu 8 do chłodzenia i rozprężania w celu ich dalszej, oddzielnej przeróbki. Gazy i pary uchodzące z rozdzielacza oleju gorącego 7 przechodzą do podgrzewacza 5, w którym zostają ogrzane do temperatury reakcji właściwej dla drugiej fazy procesu, to jest do około 420°C . Stąd przechodzą one z szybkością objętościową 0,5 kg(litr)/godzinę, pod ciśnieniem 70 atmosfer do reaktora rafinacyjnego 9, załadowanego stałym kontaktem z molibdenianu kobaltowego osadzonym na nośniku z tlenku glinowego. Tu następuje rafinowanie materiałów pędnych. Produkty rafinowane w reaktorze 9 przekazują w wymienniczu 4 ciepła część swojego ciepła wprowadzonej mieszaninie surowców, po czym przechodzą przez chłodnicę 10 do rozdzielacza 11, w którym oddziela się ciekły produkt od gazu. Gaz zawierający znaczne ilości wodoru, po przepłynięciu za pośrednictwem kompresora 3 obiegu kołowego przez urządzenie przemywające 12 wraca z powrotem do obiegu razem ze świeżym wodorem wprowadzonym przez przewód 13. Jako ciecz do przemywania stosuje się korzystnie ciekły, rafinowany produkt doprowadzany za pomocą pompy 14 do urządzenia przemywającego. Z rozdzielacza 11 rafinowany produkt przechodzi do zbiornika 15, w którym rozpręża się i skąd można go usunąć.

W odniesieniu do użytku w pierwszej fazie (a więc fazy rozkładu) surowego oleju, rafinowany produkt ciekły zawiera 75% wagowych destylatu materiałów pędnych o zawartości 0,1% wagowych siarki.

Przykład II. 1000 ton smoły wylewnej z węgla brunatnego, o ciężarze właściwym 0,959 (w temperaturze 20°C), zawartości siarki 1,62% wagowych, liczbie Conradson'a 1,84% wagowych i o zawartości asfaltu 2,8% wagowych, zmieszano z 1000 ton uwodornionego średniego oleju ze smoły z węgla brunatnego, jako substancją dodatkową, przez co otrzymano mieszaninę o następujących właściwościach:

Ciężar właściwy 0,885 (w temperaturze 20°C).

Dane z destylacji Englera:

Pierwsza kropla	temperatura 205°C
10% objętościowo	252°C
30% „	280°C
50% „	301°C
70% „	336°C
75% „	350°C
Zawartość siarki	0,76% wagowych
liczba Conradson'a	0,82% wagowych
Zawartość twardego asfaltu	1,41% wagowych

Na mieszaninę działa się 55,9 tonami ciężkiego oleju ze smoły węgla brunatnego z rozproszonym w nim aktywowanym półkoksem, jako substancją kontaktową (katalizatorem) w urządzeniu opisanym w przykładzie I, w temperaturze 425°C pod ciśnieniem 67,5 atmosfer, z szybkością objętościową 1,22 kg/litr/godzinę w obecności 0,9 m³/kg gazu z obiegu kołowego zawierającego wodór.

Z reaktora rafinującego wychodzi 1940,8 ton produktu ciekłego, z którego po odebraniu 1000 ton oleju średniego, wprowadzonego do procesu jako substancję dodatkową, oddziela się 103,1

tony benzyny i 813,6 ton destylatu oleju dieslowego.

Otrzymany w ten sposób produkt zawiera o 80% mniej siarki niż surowa smoła wprowadzona do procesu. W czasie procesu ulegają daleko posuniętemu uwodornieniu także oleje kwaśne znajdujące się w surowej smole, a około 95 — 100 % wagowych pierwotnej zawartości tlenu, wydziela się w postaci wody. Zużycie wodoru w stosunku do zastosowanego surowca wynosi 3,3% wagowych.

Z dolnej części rozdzielacza gorącego oleju odbiera się ciężki olej, zawierający również zużyty katalizator rozkładu.

Opisane przykłady nie ograniczają sposobu według wynalazku. Można np. katalizator rozkładu wprowadzić oddzielnie, nie z surowcem, do przewodu 2, za wymiennicem ciepła 4. W celu całkowitego oddzielenia produktu uchodzącego w pierwszej fazie to jest w fazie rozkładu od zużytego, przepływającego katalizatora, umieszcza się w rozdzielaczu gorącego oleju 7 łapacz kropel lub inne odpowiednie do tego celu urządzenie. Można również postąpić w ten sposób, że umieszcza się dwa lub kilka rozdzielaczy gorącego oleju 7.

Przez regulowanie temperatury rozdzielaczy można wprowadzać do fazy rafinowania produkty o dowolnych granicach wrzenia lub odprowadzać z układu nierafinowane. Zamiast jednego reaktora 9 można zastosować kilka reaktorów a temperaturę produktów przeznaczonych do przemiany można regulować zamiast ogrzewaczem 5 innymi urządzeniami.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinowania mieszanin materiałów pędnych, otrzymanych z surowych olejów o dużej zawartości twardego asfaltu i z podobnych węglowodorów o dużej zawartości twardego asfaltu i (albo) małej zawartości wodoru, trudno uwodorniających się, jak smoła z węgla brunatnego lub kamiennego, przez zmieszanie surowców o dużej zawartości twardego asfaltu z destylatem oleju lekkiego i (albo) średniego albo z inną substancją dodatkową zawierającą takie destylaty i przez bezpośrednie wprowadzenie do reakcji otrzymanej mieszaniny przeważnie w fazie gazowej pod ciśnieniem do 100 atmosfer nadciśnienia, korzystnie 10 — 70 atmo-

sfer z wodorem albo mieszaninami gazu o dużej zawartości wodoru w obecności słabo uwodorniających, przepływających katalizatorów, znamienny tym, że frakcję oleju ciężkiego z otrzymanej w fazie rozkładu mieszaniny reakcyjnej z przepływającym kontaktem i ewentualnie powstającym drobnopiezynistym koksem, oddziela się na gorąco sposobem ciągłym, a znajdującą się w stanie pary frakcję przeprowadza razem z gazem o dużej zawartości wodoru przez jeden lub kilka reaktorów, w których poddaje się ją w obecności kontaktu i pod ciśnieniem średniego zakresu (1 — 100, korzystnie 10 — 70 atmosfer nadciśnienia) rafinującemu uwodornieniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w reaktorze rafinacyjnym i w reaktorze rozkładu utrzymuje się jednakowe ciśnienie.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że w reaktorze rozkładu stosuje się katalizator przepływający o łagodnej aktywności uwodorniania, a w reaktorze rafinującym kontakt stały, np. molibdenian kobaltowy, naniesiony na nośnik z tlenku glinowego.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że w reaktorze rafinującym lub w reaktorach rafinujących stosuje się kontakt lub mieszaninę kontaktów, działających zarówno jako kontakty rafinujące, jak i rozszczepiające, przy czym kontakty te umieszcza się ewentualnie na nośnikach.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, 4, znamienny tym, że w reaktorze rafinującym lub w reaktorach rafinujących stosuje się kontakt przepływający.

Nagynyomású Kísérleti Intézet

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

