

C109 35/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44269

Kl. 12 o, 1/05

Universal Oil Products Company*)

Des Plaines, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób reformowania frakcji węglowodorowej wrzacej w granicach wrzenia gazoliny

Patent trwa od dnia 26 marca 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu reformowania frakcji węglowodorów wrzających w granicach wrzenia gazoliny, a zwłaszcza dotyczy sposobu, w którym frakcje węglowodorów są reformowane w obecności dodanego wodoru oraz katalizatora składającego się z ogniotrwałych tlenków jako adsorbenta i małych ilości metalu z grupy platyny, po czym gaz bogaty w wodór oddziela się z odcieków strefy reformującej i częściowo zawraca do obiegu do strefy reformującej.

Benzyna z destylacji ropy i gazolina naturalna, jak również otrzymana przez termiczne krakowanie gazolina, frakcje naftowe i (albo) mieszaniny tych produktów reformuje się w obecności katalizatorów w wysokowartościowy produkt o korzystnych właściwościach przeciwstukowych. W sposobie katalitycznego reformowania stosuje się złożony katalizator zawiera-

jący platynę i tlenek glinowy, zwłaszcza platynę, tlenek glinowy oraz związki chlorowcowe takie, jak chlorki i fluorki szczególnie skuteczny przy reformowaniu nasyconych gazolin. Jeśli materiał wyjściowy zawiera wysoki procent nienasyconych węglowodorów, korzystnie jest poddać go uwodornieniu przed wprowadzeniem do strefy reformującej.

Katalizator z platyny, tlenku glinowego i chlorowca ułatwia przebieg żądanych reakcji głównie odwodornienie naftenów do związków aromatycznych, jak również hydrokraking, izomeryzację parafin oraz w nieco słabszym stopniu dehydrocyklizację parafin wprost do związków aromatycznych. Powyższe reakcje mają na celu zasadniczo podwyższenie liczby oktanowej frakcji gazolinowej i naftowej. Przez odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu, zależnych w dużym stopniu od fizycznych i chemicznych właściwości materiału wyjściowego, można ten szczególny rodzaj katalizatora stosować w ciągu szeregu miesięcy

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Peter Charles Weinert.

bez regeneracji, gdy przerabia się nasycone albo zasadniczo nasycone frakcje gazoliny. Jeśli natomiast poddaje się reformowaniu frakcje węglowodorów zawierającą różne ilości nienasyconych węglowodorów, jak również znaczniejsze ilości siarki i azotu, albo ich związki, występuje w pewnym stopniu selektywne zatrucie katalizatorów przez siarkę i azot, w wyniku czego obniża się jego aktywność. Nienasycone składniki frakcji węglowodorowej, reformowane w optymalnych warunkach, mają skłonność do wytwarzania niepożądanych osadów zwęglonych substancji na katalizatorze. Związki azotowe wsadu węglowodorowego wytwarzają amoniak i przypuszczalnie amoniak ujemnie wpływa na złożony katalizator z platyny, tlenku glinowego i chlorowca, reagując ze składnikiem chlorowcowym przez co obniża się aktywność hydrokrakingową katalizatora. Poza tym może nastąpić odaktywnienie katalizatora wskutek jednego lub kilku szkodliwych oddziaływań, jak np. przez działanie substancji wpływających na zmianę chemicznych lub fizycznych właściwości składników katalizatora, albo na ubytek tych składników. Odaktywnienie może być również wynikiem osadzania się zanieczyszczeń w postaci stałych substancji pokrywających aktywną powierzchnię katalizatorów i odgradzających ją od przerabianego materiału.

Osady koksu i zwęglonego materiału są bezpośrednią przyczyną odaktywowania katalizatora i jak się okazało zjawisko to występuje w czasie reformowania frakcji węglowodorowych w obecności wodoru oraz katalizatora zawierającego metal grupy platyny, nawet wówczas gdy frakcje te są praktycznie pozbawione nienasyconych węglowodorów i zanieczyszczeń tworzących koks.

Substancje koksowe i zwęglone tworzące osady na katalizatorach w czasie reformowania węglowodorów osadzają się w znacznej mierze w okresie początkowym i wczesnym procesu reformującego, kiedy stosowane w tym procesie katalizatory znajdują w najaktywniejszej postaci, w odniesieniu do całego okresu procesu. Niezwykle wysoki stopień osadzania koksu w okresie początkowym jest spowodowany prawdopodobnie właściwą dla świeżych wysoce aktywnych katalizatorów zdolnością wywoływania pewnych reakcji, które działają szkodliwie na aktywność katalizatora. W miarę przedłużania okresu stosowania katalizatora maleje to

szczególne działanie aż do czasu, gdy katalizator praktycznie przestaje być skuteczny. Jednakże w tym czasie katalizator zostaje odaktywniony do tego stopnia, iż nie jest zdolny wykonywać zamierzonej funkcji w stopniu koniecznym i pożądanym. Jedną z takich szczególnych reakcji, specjalnie szkodliwych dla aktywności katalizatorów zawierających metal grupy platynowej, a która specjalnie łatwo przebiega w obecności świeżego, bardzo aktywnego katalizatora platynowego, jest reakcja odmetylowania wywołująca obfity osad koksu i szybkie odaktywnienie katalizatora.

Fakt, iż reakcja odmetylowania i inne reakcje powodujące tworzenie koksu, przebiegają w znacznie większym stopniu przy stosowaniu nowego aktywnego katalizatora zawierającego metal grupy platyny, niż przy użyciu tego samego katalizatora, który już pracował krótki okres czasu przypisuje się, przynajmniej częściowo, nadmiernej aktywności katalitycznej. W celu osiągnięcia długiej i skutecznej żywotności katalizatora, powinien katalizator zawierać w okresie początkowym dostateczną rezerwę katalitycznie czynnych składników. Powyższa rezerwa stanowi zabezpieczenie przed wyczerpaniem przez normalne pogorszenie tych składników w ciągu przedłużonego okresu czasu. Obecność koniecznego nadmiaru katalitycznej obecności wywołuje niepożądane reakcje uboczne i w rezultacie nadmierne wydzielanie koksu. Sposób według wynalazku skutecznie zapobiega tym reakcjom przez taki okres czasu, po którym nie mają one już znaczenia, ponieważ nie są uprzywilejowane i nie wywołują ujemnych skutków dla katalizatora.

Głównym celem wynalazku jest skuteczne zahamowanie takich reakcji, które działają szczególnie szkodliwie na aktywność katalizatora w okresie początkowym procesu reformowania, a przez to zwiększenia trwałości katalizatora i tym samym efektywnego czasokresu, w którym katalizator wykonuje zamierzoną funkcję w stopniu zadowalającym. Dalszym celem wynalazku jest również zahamowanie początkowego odaktywowania katalizatora przez szkodliwe składniki, zawarte pierwotnie w materiale reformowanym, aby w ten sposób przedłużyć okres trwania procesu reformowania.

W myśl wynalazku doprowadza się w ciągu prowadzenia procesu reformowania jako wsad frakcję węglowodorową zasadniczo nie zawierającą związków siarkowych, przy czym do ga-

zów zawracanych do strefy reformującej dodaje się początkowo siarkowodor w ilości do 35 g na 100 m³, po czym w gazach zawracanych obniża się zawartość siarkowodoru w późniejszym okresie procesu.

Korzystny sposób stosowania sposobu według wynalazku polega na dodawaniu do zawracanych do obiegu gazów siarkowodoru, początkowo w takiej ilości, aby jego zawartość wynosiła 18—35 g na 100 m³, po czym obniża się zawartość siarkowodoru w gazach zawracanych do obiegu w toku procesu do mniej niż 5 g na 100 m³. Istotna cecha sposobu według wynalazku polega na stopniowym obniżaniu zawartości siarkowodoru w gazach zawracanych do obiegu w ciągu okresu 10—14 dni procesu reformującego do poniżej 5 g na 100 m³, a następnie utrzymaniu stężenia siarkowodoru w gazach zawracanych, praktycznie na stałym obniżonym poziomie. Korzystnie jest, jeśli w sposobie według wynalazku doprowadza się do strefy reformującej frakcję gazolinową pozbawioną zasadniczo całkowicie węglowodorów nienasyconych, związków zawierających siarkę i azot oraz metali, zazwyczaj osłabiających aktywność katalizatorów reformujących zawierających platynę i gdy prowadzi się proces reformowania tych węglowodorów w obecności katalizatorów zawierających tlenek glinowy, platynę i związany chlorowiec, np. związek chloru albo fluoru oraz w obecności bogatego w wodór gazu zawracanego do obiegu zawierającego — tak w okresie początkowym — jak i późniejszym — określoną jak wyżej podano zawartość siarkowodoru. Szczególnie korzystna odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że frakcję węglowodorową wrzającą w granicach wrzenia gazoliny, a zawierającą pewne ilości zanieczyszczeń, jak nienasycone węglowodory, związki siarkowe i azotowe oraz szkodliwe metale, poddaje się wpierw w strefie uwodarniającej, rafinującemu uwodornieniu w obecności wodoru i katalizatora kobaltowo-molibdenowego, a otrzymane produkty uwodornienia prowadzi do strefy rozdzielającej, skąd odbiera się oddzielnie skroplony produkt zasadniczo pozbawiony wymienionych zanieczyszczeń i następnie poddaje procesowi reformowania w oddzielnej strefie reformującej w obecności katalizatorów zawierających tlenek glinowy, platynę i związany chlorowiec, a część strumienia gazu bogatego w wodór oddzielonego od skrop-

lin strefy reformującej prowadzi się do wspomnianej strefy uwodarniającej.

Jakkolwiek w sposobie reformowania według wynalazku, stosuje się katalizatory złożone zawierające platynę, można również z korzyścią stosować złożone katalizatory zawierające inne metale grupy platyny, jak iryd, rod, ruten, a zwłaszcza pallad. Jeśli jest to pożądané można stosować jeszcze dodatkowo inne metale w złożonym katalizatorze zawierającym metale grupy platynowej oraz nośnik, do czego zwykle stosuje się ogniotrwałe nieorganiczne tlenki. Takimi metalami, które dodaje się jako składniki katalizatora są np. cez, wanad, chrom, wolfram, sód i inne metale alkaliczne, srebro, ren i inne metale grupy VI i VIII układu okresowego pierwiastków, albo mieszaniny zawierające dwa lub więcej takich metali, przy czym te składniki mogą znajdować się w stanie pierwiastkowym, albo w postaci związków chemicznych np. w postaci haloidku lub tlenku.

Na ogół ilość metalu grupy platyny jest mała w porównaniu do ilości innych składników, zawartych w katalizatorze. Na przykład ilość platyny i palladu, albo palladu i innych metali grupy platynowej, stosowanych w katalizatorze, wynosi 0,01% — około 5% wagowych w stosunku do całego katalizatora, korzystnie 0,1 do około 1% wagowego. Stosowanie innych metali jest uzależnione od szczególnego celu, jakiemu katalizator ma służyć, a w każdym ilość ta jest mała i na ogół leży w granicach 0,01 do około 5% wagowych w stosunku do całości katalizatora. Katalizatory reformujące wytwarza się często z pewną zawartością chloru i (albo) fluoru w postaci ich związków. Wprowadzenie tych związków chlorowcowych do katalizatora można osiągnąć dowolnym sposobem prowadzącym do pożądanego celu. A zatem chlor i (albo) fluor można dodawać w postaci kwasu solnego, kwasu fluorowodorowego lub ich mieszanin. Lotne sole jak chlorek amonowy i fluorok amonowy stanowią również odpowiednie środki do wprowadzenia chloru i fluoru do mieszaniny. Chlorowiec jest związany z jednym lub kilku innymi składnikami katalizatora i dlatego zwykle mowa jest o związkach chlorowcowych. Co się tyczy katalitycznie czynnych składników to są one na ogół stosowane razem z adsorbentem takim, jak ogniotrwałe nieorganiczne tlenki np. tlenek glinowy, krzemionka, tlenek cyrkonowy i tlenek magnezowy, tlenek borowy, tlenek torowy, tlenek strontowy, albo

mieszaniny dwóch lub więcej nieorganicznych tlenków jak krzemionka — tlenek glinowy, tlenek glinowy — tlenek borowy, krzemionka — tlenek torowy oraz krzemionka — tlenek glinowy — tlenek cyrkonowy. Ogniotrwałe nieorganiczne tlenki są pochodzenia syntetycznego i wytwarza się je za pomocą odpowiedniego sposobu, przez wytrącenie oddzielne, kolejne albo wspólne. Adsorbent może również być pochodzenia naturalnego jak np. glina, albo tlenek glinowy, przy czym takie naturalne materiały należy oczyścić albo aktywować za pomocą specjalnych zabiegów zanim złączy się je ze składnikiem metalowym katalizatora. Niezależnie od sposobu otrzymywania katalizatora albo od użytych materiałów i odczynników ostateczny złożony katalizator zawierający metal grupy platyny jest ulepszony co do trwałości, a przede wszystkim co do żywotności w czasie stosowania w sposób według wynalazku.

Jeśli wsad poddaje się rafinacyjnemu uwodornieniu przed procesem reformującym, wówczas korzystne jest stosowanie w strefie uwodornienia katalizatora zawierającego kobalt i molibden. Katalizator kobaltowo-molibdenowy służy do usuwania metalicznych zanieczyszczeń takich, jak arsen i ołów (których obecność w strefie reformującej działa szkodliwie na przebieg reformowania frakcji węglowodorowej) oraz służy również do usuwania związków azotowych i siarkowych, jak również do uwodorniania węglowodorów olefinowych. Aczkolwiek substancje katalityczne zawierające tylko molibden i kobalt jako katalitycznie czynne składniki metaliczne w połączeniu z odpowiednim nośnikiem stosuje się z korzyścią w strefie uwodorniania, to jednak można też stosować uwodorniające katalizatory zawierające inne metale, przy czym można stosować jeden lub więcej metali takich, jak wolfram, miedź, nikiel i żelazo jako takie, albo w połączeniu z molibdenem i kobaltem, albo samym kobaltem. Na ogół najlepszymi katalizatorami do uwodorniania rafinującego są takie, które zawierają tylko kobalt i molibden, a stosowanie innych metalicznych składników zwykle ogranicza się do nielicznych przypadków. Dla uproszczenia w dalszej części opisu ograniczono się do katalizatorów zawierających wyłącznie kobalt i molibden jako katalitycznie aktywne składniki metaliczne, jednakże nie może to stanowić ograniczenia wynalazku.

Kobalt i molibden oraz inne składniki metalowe, jeśli są stosowane, mieszane są na ogół z materiałem nośnym składającym się z ogniotrwałego nieorganicznego tlenku opisanej wyżej grupy w związku z katalizatorami reformującymi. Dobre katalizatory hydorafinacyjne lub uwodorniające zawierają na ogół 1%—20% wagowych molibdenu i mniejsze ilości kobaltu, przy czym ilość kobaltu wynosi zwykle 0.1—15% wagowych w odniesieniu do całej masy katalitycznej. Przy rafinacji mieszaniny węglowodorów gazolinowych zawierających siarkę za pomocą katalizatora uwodorniającego i w obecności wodoru, obniża się zawartość siarki w mieszaninie węglowodorów do wartości leżącej poniżej 0.002% wagowych w stosunku do frakcji gazolinowej doprowadzanej do strefy reformującej według wynalazku.

W pewnych przypadkach nie jest konieczne stosowanie strefy uwodorniającej zawierającej kobalt-molibden, albo podobne, wyżej opisane, katalizatory. Takie przypadki nie są częste, ponieważ frakcje węglowodorowe gazolinowe są całkowicie pozbawione związków siarkowych i azotowych oraz innych substancji szkodliwie działających na aktywność katalizatorów reformujących, a te które stanowiłyby odpowiedni materiał do procesu reformującego są niedostępne. Tym niemniej można prowadzić proces reformujący zgodnie z wynalazkiem nie tylko w połączeniu z wstępnym traktowaniem hydorafinującym frakcji węglowodorowej, poddawanej obróbce, lecz również bez tego wstępnego traktowania, jeśli wsad węglowodorowy jest całkowicie wolny od związków siarkowych.

Istotną cechą wynalazku jest wyżej opisana regulacja stężenia siarkowodoru w bogatych w wodor gazach zawracanych do strefy reformującej, przy czym powyższą regulację przeprowadza się łatwo dodając związki wytwarzające siarkowodor do nie zawierającej siarki frakcji węglowodorowej w ilościach specjalnie regulowanych oraz w określonych okresach czasu. A zatem, aby osiągnąć korzyści wynikające z regulowanej zawartości siarkowodoru w strefie reformowanej, korzystne jest, jeśli związek zawierający siarkę zdolny do wytworzenia siarkowodoru w warunkach procesu reformującego, dodawany jest przynajmniej w początkowym okresie procesu do skroplonego produktu nie zawierającego zasadniczo siarki, otrzymywanego w strefie uwodorniania, jeśli ten ostatni stosuje się, albo do wsadu wprowadzanego ze

źródła zewnętrznego w stanie wolnym od siarki, do procesu reformującego. Można także gazowy produkt zawierający siarkę dodawać do strumienia gazowego, bogatego w wodór, który w sposób ciągły jest zawracany do obiegu w strefie reformującej. Jednak mieszanie i manipulowanie materiałami gazowymi stwarza poważne trudności, które nie powstają jeśli związki siarkowe dodaje się w postaci ciekłej do ciekłej frakcji gazolinowej idącej do strefy reformującej.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku w praktyce należy uważać, aby ilości stosowanej siarki wyrażonej jako siarkowodór, podane wyżej, jak również w dalszym ciągu opisu, były przestrzegane. Siarka jest znanym dezaktywatorem katalizatorów reformujących i z tego powodu nie może być na ogół stosowana w ilościach dowolnie dawkowanych, jeśli mają być wykorzystane jej dodatnie właściwości. W sposobie według wynalazku szczegółowa kontrola i dawkowanie pozornie nieznacznych ilości siarki, które wystarczają dla powstrzymania szkodliwych reakcji, pozwalają zapobiegać zatruciu katalizatora. Stosując katalizatory reformujące w warunkach według wynalazku zahamowuje się katalizę reakcji, odmetylowanie oraz inne reakcje szkodliwe dla aktywności i trwałości katalizatora w okresie początkowym procesu.

Katalizator w strefie reformującej, stosowany w warunkach według wynalazku zapobiega szkodliwym reakcjom przez taki okres czasu, jak długo stopień występowania tych niepożądanych reakcji jest bez znaczenia w porównaniu do reakcji pożądaných. Wprowadzenie określonych ilości związków siarki do wsadu idącego do strefy reformującej daje korzyści, jakich nie udaje się uzyskać przez wprowadzenie siarki, albo jej związku do katalizatora w postaci składnika katalizatora. Jedną z istotnych korzyści, jaką daje się osiągnąć przez stosowanie siarki w sposób według wynalazku, polega na tym, że siarka nie zostaje trwale osadzona w strefie reformującej, ani też nie jest związana z samym katalizatorem, lecz w następstwie zostaje usunięta z procesu w czasie trwania procesu. Tak więc siarka nie pozostaje w układzie, jeśli już nie spełnia żądanej, zamierzonej funkcji, w którym mogłaby w razie swojej obecności ujemnie oddziaływać na aktywność i trwałość katalizatora.

Korzystnie jest prowadzić proces według wy-

nalazku, w myśl którego frakcję gazolinową zawierającą związki siarki i nienasycone węglowodory wprawdzie oczyszcza się, a następnie podaje reformowaniu w sposób następujący:

Nieoczyszczoną frakcję węglowodorów gazolinowych prowadzi się w celu wstępnej obróbki przez strefę uwodornienia zawierającą katalizator kobaltowo-molibdenowy na tlenku glinowym w obecności strumienia czystego wodoru otrzymanego w sposób, który będzie w dalszym ciągu opisu podany, przy czym katalityczne odsiarczanie i nasycenie frakcji gazolinowej, jak również całkowite usunięcie innych zanieczyszczeń takich, jak arsen, ołów i związki azotowe następuje w strefie uwodornienia, a otrzymane produkty reakcji zawierające wodór i siarkowodór odprowadza się z strefy reakcyjnej i doprowadza do strefy rozdzielającej, z której odprowadza się produkt ciekły nasycony i pozbawiony siarki i doprowadza go do strefy reformującej w celu skontaktowania go z katalizatorem zawierającym platynę w warunkach procesu reformowania. Skroplone produkty otrzymane przy uwodornieniu poddaje się frakcjonowaniu w celu usunięcia węglowodorów wrzących poza granicami wrzenia gazoliny, a mianowicie węglowodorów, które wykazują granice wrzenia powyżej żadanego zakresu temperatury 205—218°C. Bardzo często jednakże pierwotna mieszanina węglowodorów wprowadzona do strefy uwodornienia posiada górną granicę wrzenia poniżej 218°C, a ponieważ warunki w strefie wstępnej nie oddziałują poważnie na górną granicę wrzenia, nie zawsze konieczne jest dodatkowe frakcjonowanie w celu usunięcia niepożądanych wysoko wrzących składników z oczyszczonej frakcji gazolinowej. Skroplone produkty otrzymane przy uwodornieniu prowadzi się po oddzieleniu produktów gazowych wprost do strefy reformującej. Aromatyzacja oraz inne reakcje reformujące potrzebne dla polepszenia gazoliny przeprowadza się w strefie reformującej, a odciek z strefy reformującej chłodzi się i oddziela pod ciśnieniem w celu otrzymania ciekłej frakcji węglowodorów oraz frakcji gazowej, bogatej w wodór. Frakcję gazową zawraca się częściowo do strefy reformującej, a co najmniej część pozostałego bogatego w wodór gazu wprowadza się do strefy uwodornienia. Nadmiar gazu z strefy uwodornienia i strefy reformującej wyprowadza się z układu, ponieważ ciśnienia

w poszczególnych strefach utrzymywane być muszą na pewnym ustalonym poziomie.

Korzystne jest utrzymywać stosunkowo duże ilości wodoru, zarówno w strefie uwodornienia, jak i w strefie reformującej tak, aby na 1 litr ciekłych węglowodorów przypadało co najmniej 17,5–90 litrów wodoru, aczkolwiek można stosować większe ilości wodoru. Odsiarczanie i nasycanie wsadu przebiega w nieznacznym stopniu agzotermicznie; jednakże współbieżność strumienia zawracanego wodoru przez złożo katalizatora ma tę zaletę, że pomaga utrzymać wyrównaną temperaturę w strefie reakcyjnej. Frakcję węglowodorową ogrzewa się wstępnie do temperatury 235–375°C i wprowadza do strefy uwodornienia, w której utrzymuje się ciśnienie w granicach 20–60 atm. Prędkość objętościowa cieczy na godzinę w tej strefie (określona jako objętość wsadu węglowodorowego mierzona w stanie ciekłym, na godzinę i na jednostkę objętości katalizatora) może wahać się w granicach 1–30, lecz przeważnie leży w granicach od 4–20. Strumień węglowodorów gazolinowych nie zawierających praktycznie biorąc siarki, który ma być reformowany, miesza się z roztworem odpowiedniego związku zawierającego siarkę, a otrzymaną mieszaninę doprowadza się do zetknięcia z katalizatorem reformującym zawierającym najkorzystniej platynę, tlenek glinowy i chlorowiec, w obecności wodoru doprowadzanego w ilości 2–20 moli na 1 mol węglowodorów. Strefę reformującą utrzymuje się w temperaturze 425–565°C pod ciśnieniem 20–60 atm. Prędkość objętościowa cieczy na godzinę w tej strefie leży na ogół w granicach 0,5–20 objętości węglowodorów mierzonych w stanie ciekłym, na godzinę i na jednostkę objętości katalizatora. Mniejsza prędkość objętościowa jest korzystniejsza i przeważnie stosuje się prędkości powyżej 0,5 aż do 6. Przemienioną gazolinę ochładza się i oddziela pod ciśnieniem w celu otrzymania wysoko oktanowej frakcji ciekłej oraz bogatej w wodór frakcji gazowej, której przynajmniej część zostaje zawracana do strefy reformowania. Pewną ilość z pozostałej części wprowadza się do strefy uwodornienia. Dla dokładnej kontroli i dawkowania związku siarki do wsadu reformowanego, korzystnie jest rozpuścić związek siarki w odmierzonej ilości nie zawierającej siarki gazoliny i dodawać odpowiednią ilość tego roztworu do

wsadu doprowadzanego do procesu reformującego.

Jako związek siarki dodawany do wsadu nie zawierającego zasadniczo siarki, np. do ciekłego produktu z strefy uwodorniania, jeszcze przed zetknięciem z katalizatorem reformującym dla zapewnienia określonego stężenia siarkowodoru w zawracanym do obiegu gazie, stosuje się związek zawierający siarkę, który w warunkach reformowania tworzy siarkowodor, a który nie wytwarza obcych substancji działających szkodliwie na katalizator. Odpowiednimi związkami siarkowymi nadającymi się do sposobu według niniejszego wynalazku są alkilomerkaptany, np. trzeciorzędowy butylomerkaptan i trzeciorzędowy amylomerkaptan. Również nadają się do tego celu tiofenole, kwasy benzenosulfonowe i toluenosulfonowe. Najodpowiedniejszymi związkami siarkowymi według wynalazku są pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe alkilomerkaptany, przy czym najkorzystniejsze wyniki daje trzeciorzędowy butylomerkaptan.

Istotne znaczenie w sposobie według wynalazku posiada regulacja zawartości siarki, wyrażona w gramach siarkowodoru na 100 m³ (licząc w warunkach normalnych) w gazie bogatym w wodór, zawracanym do strefy reformującej niezależnie od ilości tego gazu.

Na początku tego procesu wprowadza się trzeciorzędowy butylomerkaptan (albo inny odpowiedni związek siarki) do materiału wsadowego tak, aby otrzymać w gazie zawracanym do obiegu maksymalnie 35 g, a najkorzystniej 18–35 g siarkowodoru na 100 m³ gazu. W początkowym okresie czasu najkorzystniej w ciągu początkowych 10–14 dni procesu, obniża się stopniowo koncentrację siarkowodoru w gazie zawracanym do obiegu i następnie utrzymuje na poziomie wynoszącym mniej niż 5 g na 100 m³ gazu. W takich szczególnych przypadkach, w których właściwości fizyczne i chemiczne pierwotnej frakcji węglowodorów na to pozwalają, korzystnie jest przerwać dodawanie związku siarkowego po początkowym okresie 10–14-dniowym, przez co bogate w wodór gazy zawracane do obiegu zostają całkowicie pozbawione siarkowodoru. W każdym przypadku należy po okresie początkowym utrzymywać koncentrację siarkowodoru poniżej 5 g na 100 m³ gazu w ciągu całego pozostałego okresu pracy. Poniższe przykłady mają na celu dalsze objaśnienie sposobu według wynalazku i jasno

wykazują korzyści, jakie osiąga się dzięki stosowaniu tego sposobu. Ponieważ przykłady przedstawiają stosowanie katalizatorów zawierających tlenek glinowy, platynę i związany chlorowec w szczegółowych ilościach należy rozumieć, że całkowita ilość związanego chlorowca w tego rodzaju katalizatorach waha się w granicach 0.1—8% wagowych chloru i fluoru lub samego fluoru.

Przykład I. Stosowany w przykładach katalizator wytworzony został z ogniotrwałych tlenków przy zastosowaniu kulek z tlenku glinowego odmiany gamma jako adsorbenta; katalizator został wyprażony w temperaturze 500°C przed użyciem i posiada skład podany poniżej w tablicy I. Dwie oddzielne próbki tego katalizatora poddano oddzielnie próbie na aktywność i trwałość, która polega na przepuszczeniu standartowej gazoliny wrzącej w granicach temperatur 93—204°C i zasadniczo nie zawierającej związków siarki, przez katalizator z prędkością objętościową 2.0—3.0 w atmosferze wodoru, przy czym ilości molowe wodoru do węglowodorów mają się jak 6;1, w ciągu 20 godzin. Obie próby przeprowadzono w małych jednostkach doświadczalnych o jednakowej wielkości i konstrukcji. Strefę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 500°C, a ciśnienie wynosiło 34 atm. Strefy reakcyjne były następnie ochłodzone i ciśnienie obniżone. Katalizatory wyjęto i zbadano na osad węglowy, co stanowi wskaźnik względnej trwałości katalizatora. Ciekły produkt zbierany z każdej strefy w czasie całego czasu trwania próby był analizowany na własności przeciwstukowe (bez dodawania czteroetylku ołowiu) według sposobu F-1 „American Society For Testing Materials”. Pierwsza próba katalizatora, oznaczona literą „A” badana była w całkowitej nieobecności siarki i związków siarki. Drugi katalizator oznaczony literą „B” badany był w atmosferze siarkowodoru (34,3 g H₂S na 100 m³ gazu) zawracanego do obiegu. Wyniki dotyczące aktywności i trwałości katalizatorów podane są w tablicy I

Tablica I

Określenie próbki katalizatorów	A	B
dodatek H ₂ S	nie	tak
analiza w %-ach wagowych		
platyna	0.750	0.750

fluor	0.35	0.35
chlor	0.35	0.35
ogólnie związany chlorowec	0.70	0.70
wartość oktanowa F-1	94.8	95.6
nadwyżka gazów wylotowych		
w litrach na 1 litr oleju	231	222
wartość aktywności,		
% standartu	101	113
osad węglawy, % wagowe	1.40	0.63

Korzyści osiągnięte przez zastosowanie sposobu według wynalazku jasno wynikają z prób na aktywność i trwałość. Proces prowadzony w obecności siarkowodoru daje w wyniku produkt oceniany próbą oktanową o jedną cyfrę większy niż produkt wytworzony bez siarki. Jak wynika z pomiaru gazów wylotowych sposób według wynalazku daje nieco większe ilości ciekłych produktów, w przeciwstawieniu do tego co zwykle występuje przy zwiększonej wartości oktanowej.

Duże znaczenie posiada spadek ilości osadu węglowego w wyniku wartości aktywności. Na katalizatorze według próby B zabezpieczonym sposobem według wynalazku osadziła się o przeszło połowę mniejsza ilość osadu węglowego, aniżeli na katalizatorze według próby A.

Łatwo można zauważyć, że ten zestaw katalizatora będzie pracował przez znacznie dłuższy czas z dobrą wydajnością.

Przykład II. Mieszanina składająca się z 90% objętościowych ciężkiej nafty i 10% objętościowych destylatu z koksowni o składzie podanym w tablicy II (wsad do uwodornienia) poddano procesowi według wynalazku w celu wytworzenia reformowanego produktu o liczbie oktanowej 94—95, F-1 „Clear”, to znaczy bez dodawania czteroetylku ołowiu. Wskutek nieznacznych wahań w ilościach poszczególnych węglowodorów w mieszaninie, stanowiącej wsad doprowadzany do strefy uwodornienia, w ciągu dłuższego okresu pracy (w przybliżeniu pięciu miesięcy) podaje się przykładową analizę mieszaniki. Z tego samego powodu podano przykładową analizę ciekłego produktu doprowadzanego z strefy rafinacyjnej do strefy reformującej oraz przemienionego produktu. Wahaniami danych analitycznych w ciągu dłuższego okresu pracy były tak nieznaczne, że nie mają one znaczenia dla poniższego objaśnienia.

Tablica II

Oznaczenie	wsad poddawany uwodornieniu	wsad poddawany reformowaniu	otrzymany produkt
ciężar właściwy destylacja ASTM, °C	0.7645	0.7587	0.7732
początek destylacji	98	102	39
5 %	110	114	50
10 %	118	118	58
30 %	132	131	94
50 %	146	148	123
70 %	160	154	144
90 %	183	173	169
95 %	192	183	185
produkt końcowy	239	202	221
Analiza węglowodorów % objętość. **)			
parafiny	50,8	47	35
olefiny	10,6	ślady	1
nafteny	28,6	41	2
związki aromatyczne	10,0	12	62
zanieczyszczenia			
siarka % wagowy	0,11	0,001	0
azot (zasadowy) części na milion	25	1	—
azot (ogólny) części na milion	43	1	—
arsen części na milion	27	1	—
ołów „ „ „	840	10	—
merkaptany % wagowy	0,02	0	0

**) Analizę związków węglowodorowych przeprowadzono na produkcie reformowanym, przy czym zawartość „heksanu i cięższych węglowodorów“ wynosiła 80,6% objętościowych w stosunku do całkowitego skroplonego produktu, pozostałe zaś 19,4% stanowiło 3,6% izobutanu, 5,9% n-butanu, 6,0% izopentanu i 3,9% u-pentanu.

Mieszanekę ciężkiej nafty i destylatu koksowniczego wprowadzono do strefy uwodornienia zawierającej katalizator kobaltowo-molibdenowy w warunkach uwodorniających w temperaturze 371°C i pod ciśnieniem około 51 atmosfer. Odciek strefy uwodornienia rozdzielono na fazę gazową i ciekłą, przy czym fazę ciekłą poddano frakcjonowaniu w celu usunięcia węglowodorów wrzących w temperaturze powyżej 204°C. Ciekły produkt mieszano następnie z pewną ilością trzeciorzędowego butylomerkaptanu wystarczającą do utrzymania określonego

stężenia siarkowodoru w strumieniu gazu doprowadzanym do strefy reformującej. Stężenie siarkowodoru było utrzymane zgodnie z wynalazkiem, jak przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Dzień	stężenie H ₂ S w gramach na 100 m ³	wartość oktanowa	średnia temperatura °C
1	22,9	90,2	494
2	17,4	91,8	497
3	15,5	95,3	500
4	16,5	94,4	501
5	13,7	95,1	502
6	13,7	94,8	503
7	8,25	94,9	503
8	0,15	94,6	503
9	9,60	94,9	503
10	9,15	94,5	503
11	7,8	94,9	503
12	7,3	95,1	503
13	—	95,4	503
14	3,9	95,3	503
25	2,3	94,6	501
30	1,15	94,9	502
49	0,45	—	—
54	0,45	95,1	504
60	1,60	94,8	509
77	0,45	94,8	511
97	1,6	95,0	512
133	0,45	94,4	518
143	0,45	94,6	—

W tablicy III podane są również wartości oktanowe przemienionego produktu oraz średnia temperatura katalizy w strefie reformującej. Pod koniec 143-ciego dnia katalizator przeobraził 1122 litry wsadu na 1 kilogram katalizatora. Znaczącym jest, że w celu utrzymania żądanej wartości oktanowej w produkcie końcowym, konieczne było podniesienie średniej temperatury w strefie reformującej tylko o 24°C w ciągu całego okresu produkcyjnego. Wskazuje to na niezwykłą stałość procesu, której, co za tym idzie oczekiwać można w dalszym znacznym okresie pracy. Zahamowanie reakcji szkodliwych zwłaszcza odmetylowywania w czasie wczesnego okresu procesu przez zastosowanie określonych ilości siarkowodoru w gazach za-

wracanych do obiegu zapobiegało, jak widać skutecznie, tworzeniu się nadmiernych ilości węgla oraz innych substancji węglowych, które, gdyby to miało miejsce, spowodowałyby szybkie odaktywnienie katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób reformowania frakcji węglowodorowych wrzających w granicach wrzenia gazoliny w obecności wodoru i katalizatora zawierającego ogniotrwały tlenek jako adsorbent oraz małe ilości metalu grupy platyny, w którym oddziela się bogaty w wodór gaz od odcieków ze strefy reformującej i częściowo zawraca do obiegu do strefy reformującej, znamieny tym, że frakcję węglowodorów gazolinowych, zasadniczo nie zawierającą związków siarkowych doprowadza się w ciągu całego okresu produkcji jako wsad, a gazy zawracane do strefy reformującej zasila się siarkowodorem w okresie początkowym w ilości wynoszącej maksymalnie 35 g na 100 m³ gazu z tym, że stężenie siarkowodoru w gazach zawracanych do obiegu obniża się podczas procesu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zawraca się do obiegu gazy zawierające w okresie początkowym 18—35 g siarkowodoru, a stężenie siarkowodoru obniża się w toku procesu do poniżej 5 g na 100 m³ zawracanych do obiegu gazów.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że początkową zawartość siarkowodoru w gazach zawracanych do obiegu obniża się w ciągu 10—14 dni procesu do poniżej 5 g na 100 m³ i następnie utrzymuje się zasadniczo na obniżonym poziomie.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że stężenie siarkowodoru w gazie zawracanym do obiegu obniża się stopniowo w czasie pierwszych 10—14 dni procesu aż do momentu całkowitego zaniku.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że do frakcji gazolinowej nie zawierającej siarki przed wprowadzeniem do strefy reformującej dodaje się określone ilości związków siarki, które wyzwalają siarkowodor w warunkach reakcji reformującej.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że jako związek siarki stosuje się odpowiedni

związek grupy pierwszo-drugo- i trzeciorzędowych alkilomerkaptanów.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że zawracany gaz wprowadza się do strefy reformującej łącznie z frakcją węglowodorów gazolinowych, otrzymaną z mieszanki gazolinowej zawierającej siarkę przez zmniejszenie zawartości siarki za pomocą rafinującej obróbki katalitycznej wodorem tak, aby ta frakcja zawierała poniżej 0.002% wagowych siarki przed wprowadzeniem do strefy reformującej.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że frakcję węglowodorów gazolinowych zawierającą nie więcej niż 0.001% wagowych siarki doprowadza się w sposób ciągły do strefy reformującej, przy czym na początku procesu dodaje się alkilomerkaptan do frakcji gazolinowej wchodzącej do tej strefy tak, że frakcja gazolinowa styka się w tej strefie z katalizatorem zawierającym gamma tlenek glinowy, 0.1—1.0% wagowych platyny i związek chlorowcowy np. chlorek i fluorek, w temperaturze od 425—565°C przy ciśnieniu 20—60 atmosfer oraz prędkości objętościowej 0.5—20 objętości wymienionej frakcji gazolinowej mierzonej w postaci ciekłej, na godzinę i jednostkę objętości katalizatora, przy czym skropliny strefy reformującej ochładza się i rozdziela na frakcję gazową bogatą w wodór oraz ciekłą frakcję gazolinową z tym, że alkilomerkaptan dodaje się początkowo w takiej ilości, aby podnieść zawartość siarkowodoru w gazie bogatym w wodór do 35 g na każde 100 m³ tego gazu, przy czym gaz bogaty w wodór zawraca się do strefy reformującej w sposób ciągły w ilości 2—20 moli wodoru na 1 mol wsadu węglowodorów gazolinowych, a ponadto stężenie siarkowodoru w gazie bogatym w wodór obniża się przez zmniejszenie dawki alkilomerkaptanu do wymienionej frakcji węglowodorów gazolinowych w czasie początkowego okresu wynoszącego 10—14 dni, po czym dodawanie merkaptanu przerywa się podczas, gdy reformowanie frakcji gazolinowej kontynuuje się w obecności zawracanego do obiegu gazu bogatego w wodór.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że frakcję gazolinową zawierającą nie więcej niż 0.001% wagowych siarki doprowadza się do strefy reformującej w sposób ciągły ze

strefy rafinacyjnej, w której frakcja węglowodorowa o zasadniczo większej zawartości siarki jest katalitycznie pozbawiona siarki w obecności wodoru dostarczanego w ten sposób, że część gazu bogatego w wodór, wydzielonego z odcieków strefy reformującej

doprowadzana jest w sposób ciągły do strefy rafinacyjnej.

Universal Oil Products Company

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy