

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81019

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 23b,1/04

Zgłoszono: 09.09.1970 (P. 143101)

Pierwszeństwo:

MKP C10g 13/18

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Cities Service Research and Development Company,
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób hydrokrakingu ciężkich olejów węglowodorowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrokrakingu ciężkich olejów węglowodorowych, takich jak pozostałości po destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym i atmosferycznym, w celu uzyskania bardziej użytecznego produktu zawierającego niżej wrzące węglowodory.

W celu uzyskania bardziej pożądaných produktów z różnych ciężkich olejów węglowodorowych coraz częściej stosuje się obróbkę przy użyciu wodoru. Według jednego ze szczególnie korzystnych sposobów, olej węglowodorowy wraz z dużą ilością wodoru doprowadza się do dolnej części cylindrycznego reaktora, w którym przebiega reakcja w obecności ziarnistego katalizatora. Mieszanina wodoru z olejem przepływa do góry reaktora wywołując ekspansję ziarnistej warstwy katalizatora umieszczonej w reaktorze (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 25770) lub też, jak w przypadku hydrokrakingu — przepuszcza się przez reaktor zawieszinę drobnych ziarn katalizatora w ciekłych reagentach. Produkt ciekły i/lub gazowy opuszcza reaktor górą w strumieniu gazów. W reaktorze utrzymuje się temperaturę powyżej 426°C i ciśnienie powyżej 102 atm. Taki sposób prowadzenia procesu umożliwia utrzymanie jednorodnej temperatury w warstwie katalizatora, co z kolei przedłuża życie katalizatora, zapobiega kokсовaniu i umożliwia osiągnięcie żądanego stopnia przemiany. Wiadomo, że przy obróbce ciężkich węglowodorów wrzących powyżej 524°C użycie rozcieńczalników gazowo-olejowych takich jak ciężki olej gazowy, olej dekantowy i oleje obiegowe krakingowe pozwala na uzyskanie wyższego stopnia przemiany w pojedynczym reaktorze. Jednakże ze wzrostem ilości rozcieńczalnika w pojedynczym reaktorze wzrastają koszty na skutek zmniejszenia wydajności z jednostki objętości reaktora.

Stwierdzono, że można zwiększyć stopień hydrokrakingu ciężkich olejów węglowodorowych dzięki zastosowaniu reaktorów wielostopniowych. Według takiego sposobu ciężki olej i wódór gazowy przepuszcza się z dołu do góry przez warstwę ziarn katalizatora znajdującego się w pierwszym reaktorze, w którym utrzymuje się temperaturę powyżej 426°C i ciśnienie powyżej 102 atm. Do odbieranej z pierwszego reaktora mieszaniny doprowadza się dodatkową porcję gazowego wodoru oraz ciekłego rozcieńczalnika w postaci oleju węglowodorowego wrzącego w temperaturze 260—524°C, następnie mieszaninę taką wprowadza się do drugiego reaktora i przepuszcza z dołu do góry przez warstwę ziarn katalizatora, przy czym zachodzi ekspansja tej warstwy; w drugim reaktorze utrzymuje się ciśnienie powyżej 102 atm i temperaturę ponad 426°C. Jako rozcieńczalnik

stosować można jakąkolwiek frakcję węglowodorów wrzących w temperaturze 260–524°C, to znaczy poniżej temperatury wrzenia nieprzereagowanego ciężkiego oleju węglowodorowego. Jako rozcieńczalnik korzystnie jest używać frakcję węglowodorów wrzących w temperaturze 316–426°C, przy czym może być jakikolwiek dostępny do stosowania w tym celu strumień rafineryjny wrzący w podanym powyżej zakresie temperatury, jak na przykład olej obiegowy przy krakowaniu katalitycznym, olej gazowy koksowniczy, pierwotny olej gazowy, ekstrakty oleju smarowego i olej dekantowy. W utrzymywanych w II reaktorze warunkach temperatury i ciśnienia rozcieńczalnik powinien pozostać głównie w postaci ciekłej w celu zapewnieniażądanego stopnia rozcieńczenia. Korzystne jest skierowanie węglowodorów z drugiego reaktora do kolumny do frakcjonowania w celu dalszej obróbki. Z frakcji wrzącej w temperaturze 260–524°C otrzymuje się rozcieńczalnik wydzielany z niej przy użyciu odpowiedniego urządzenia do frakcjonowania.

Przedmiotem wynalazku jest bardziej wydajny sposób prowadzenia obróbki ciężkich olejów węglowodorowych za pomocą wodoru pozwalający na uzyskanie większego stopnia przemiany ciężkiego oleju węglowodorowego.

Na rysunku przedstawiono schemat przebiegu procesu zgodnie z sposobem według wynalazku.

Rysunek przedstawia szczegółowo schemat instalacji stosowanej w sposobie według wynalazku. Na dół pierwszego reaktora 20 doprowadza się surowiec zawierający co najmniej 50% objętościowych, korzystnie 75% objętościowych węglowodorów wrzących w temperaturze powyżej 524°C. Świeży surowiec miesza się z gazem zawierającym wodór w przewodzie 22 tuż przed wejściem do reaktora. W pierwszym reaktorze 20 korzystnie jest utrzymać temperaturę około 426°C–454°C i ciśnienie 102–204 atm. Surowiec i gaz zawierający wodór ogrzewa się odpowiednio przed wprowadzeniem do reaktora a w wyniku przebiegu egzotermicznej reakcji uwodorniania, temperatura w reaktorze podnosi się do pożądanej wartości. Gaz zawierający wodór, którego zbiornik nie jest pokazany na rysunku, miesza się z surowcem w przewodzie 22 w ilości 0,892 Nm³ – 2,676 Nm³ na litr świeżego wsadu. Odpowiednio uziarniony katalizator uwodorniania podaje się do reaktora 20. Można stosować katalizatory używane zwykle w procesach uwodorniania o stopniu rozdrobnienia od 100 μ do około 0,8 mm, korzystnie katalizator kobaltowo-molibdenowy na nośniku z tlenku glinu, jak również inne odpowiednie kompozycje katalityczne, takie, jak gliny naturalne, katalizator niklowo-molibdenowy na nośniku z tlenku glinu itd. W wyniku stosowania odpowiedniego rodzaju surowca i wysokiego ciśnienia utrzymuje się węglowodory w reaktorze w stanie ciekłym przemieszczający się do góry płyn powoduje ekspansję warstwy katalizatora i wywołuje przypadkowy ruch cząstek katalizatora w warstwie. Zwiększa to trwałość katalizatora, pozwala na utrzymanie bardziej jednolitej temperatury wewnątrz warstwy katalizatora zapobiega koksovaniu i zabezpiecza uzyskanie odpowiednich wydajności hydrokrakingu i hydroodsierczania, które również można wykonywać przy użyciu tego sposobu. Szybkość objętościową w reaktorze utrzymuje się w granicach 0,2–1 objętości wsadu na godzinę na objętość reaktora.

Przewód 24 połączony jest z górną częścią reaktora 20 i służy do odbioru strumienia wypływającego z reaktora. Przewód 24 z drugiej swej strony połączony jest z urządzeniem do rozdzielania gazów i cieczy 26, w którym następuje rozdzielanie strumienia na składniki gazowe i ciekłe. Składniki gazowe usuwa się z separatora 26 poprzez przewód 28, poddaje ochłodzeniu w chłodnicy 30 i kieruje do drugiego separatora 32, w którym następuje rozdzielanie gazów od cieczy. Składniki ciekłe usuwa się z separatora przewodem 34 połączonym z dolną częścią drugiego reaktora 36, utrzymywanego w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Do przewodu 34 dołączony jest również przewód doprowadzający wodór. Gaz zawierający wodór doprowadzany ze źródła nie uwidocznionego na rysunku, dostarcza się w ilości 0,872 Nm³ – 2,676 Nm³ na litr ciekłych węglowodorów i rozcieńczalnika. Jak już wspomniano, jako rozcieńczalnik stosować można jakąkolwiek frakcję odpowiednich węglowodorów, wrzącą w temperaturze 260°–524°C, korzystnie jednak zawracaną frakcję ciężkiego oleju gazowego, wrzącą w temperaturze 316–426°C, a otrzymaną na drodze frakcjonowania produktu. Ze strumieniem ciekłych węglowodorów miesza się rozcieńczalnik w ilości około 20–100% objętościowych strumienia, w zależności odżądanego stopnia przemiany w drugim reaktorze i rodzaju surowca. Im wyższy jest żądany stopień przemiany w drugim reaktorze i im ostrzejsze są warunki w reaktorze (temperatura i czas przebywania) tym większe należy dodawać ilości rozcieńczalnika.

Mieszaninę węglowodorów rozcieńczalnika i gazu zawierającego wodór doprowadza się do drugiego reaktora 36, w którym utrzymuje się takie same ciśnienie i temperaturę jak w reaktorze 20. W reaktorze 36 można stosować taki sam katalizator ziarnisty jak w reaktorze 20, to znaczy katalizator kobaltowo-molibdenowy na tlenku glinu. Podobnie prędkość objętościowa, objętość reaktora i jego konstrukcja są takie same, jak w przypadku reaktora 20.

Produkt z drugiego reaktora odbiera się przewodem 40 połączonym z górną częścią reaktora 36 i z trzecim separatorem 42, w którym następuje rozdzielanie cieczy i gazów. Pary z separatora kieruje się do przewodu 28, poprzez przewód 44 i miesza z parami z pierwszego reaktora. Strumień cieczy z trzeciego separatora 42 kieruje

się na kolumnę do frakcjonowania 46 przewodem 48 łączącym separator z kolumną. Mieszaninę ciekłych węglowodorów z separatora 32 również kieruje się na kolumnę do frakcjonowania przy użyciu przewodu 50 łączącego separator 32 z przewodem 48. Całą frakcję ciężkiego oleju gazowego, wrzącą w temperaturze $340-524^{\circ}\text{C}$ lub jej części zawraca się jako rozcieńczalnik przewodem 38 do przewodu zasilającego drugi reaktor 36.

Poniżej podany przykład ilustruje sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d. Stosując sposób według wynalazku zilustrowany na rysunku wprowadza się do dolnej części pierwszego reaktora $15,9 \cdot 10^5$ litrów/dzień pozostałości po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem zawierającej 100% produktów wrzących w temperaturze powyżej 524°C wraz z wodorem w ilości $0,892 \text{ Nm}^3$ na litr wsadu. W reaktorze utrzymuje się temperaturę około 448°C i ciśnienie cząstkowe wodoru 150 atm. Strumień z pierwszego reaktora rozdziela się na składniki ciekłe i gazowe. Otrzymuje się $9,54 \cdot 10^5$ litrów dziennie ciekłych węglowodorów, które podaje się do drugiego reaktora wraz z $7,94 \cdot 10^5$ litrami dziennie ciężkiego oleju gazowego jako rozcieńczalnika i z wodorem w ilości $0,892 \text{ Nm}^3$ na litr wsadu. Wsad w drugim reaktorze zawiera około $6,36 \cdot 10^5$ litrów/dzień węglowodorów wrzących w temperaturze ponad 524°C . Strumień z drugiego reaktora rozdziela się na składniki ciekłe i gazowe, a otrzymaną mieszaninę ciekłych węglowodorów ($7,94 \cdot 10^5$ litr/dzień) podaje się na kolumnę do frakcjonowania.

Strumienie gazów z obu separatorów chłodzi się i poddaje kolejnemu rozdzielaniu na składniki ciekłe i gazowe. Otrzymuje się $16,84 \cdot 10^5$ litrów dziennie ciekłego produktu, który po zmieszaniu z innym strumieniem ciekłych produktów kieruje się na kolumnę do frakcjonowania. Z kolumny otrzymuje się produkt zawierający około $2,54 \cdot 10^5$ litrów/dzień oleju wrzącego w temperaturze ponad 524°C i $22,25 \cdot 10^5$ litrów wody innych frakcji, to jest nafty, oleju opałowego, gazu i ciężkiego oleju gazowego. $7,94 \cdot 10^5$ litrów/dzień ciężkiego oleju gazowego zawraca się do drugiego reaktora jako rozcieńczalnik.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrokrakingu ciężkich olejów węglowodorowych za pomocą wodoru pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, w obecności katalizatora, polegający na przepuszczeniu ciężkiego oleju węglowodorowego i gazu zawierającego wodór w obecności katalizatora, z dołu do góry pierwszej przestrzeni reakcyjnej, w której utrzymywana jest wysoka temperatura i wysokie ciśnienie, odebranie węglowodorowego strumienia i po rozfrakcjonowaniu zawrócenie gazu do procesu, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w dwóch następujących po sobie odrębnych przestrzeniach (20, 36) a strumień węglowodorowy odebrany z przestrzeni drugiej (36) rozdziela się i otrzymaną frakcję rozcieńczalnika zawraca się do przestrzeni drugiej (36).

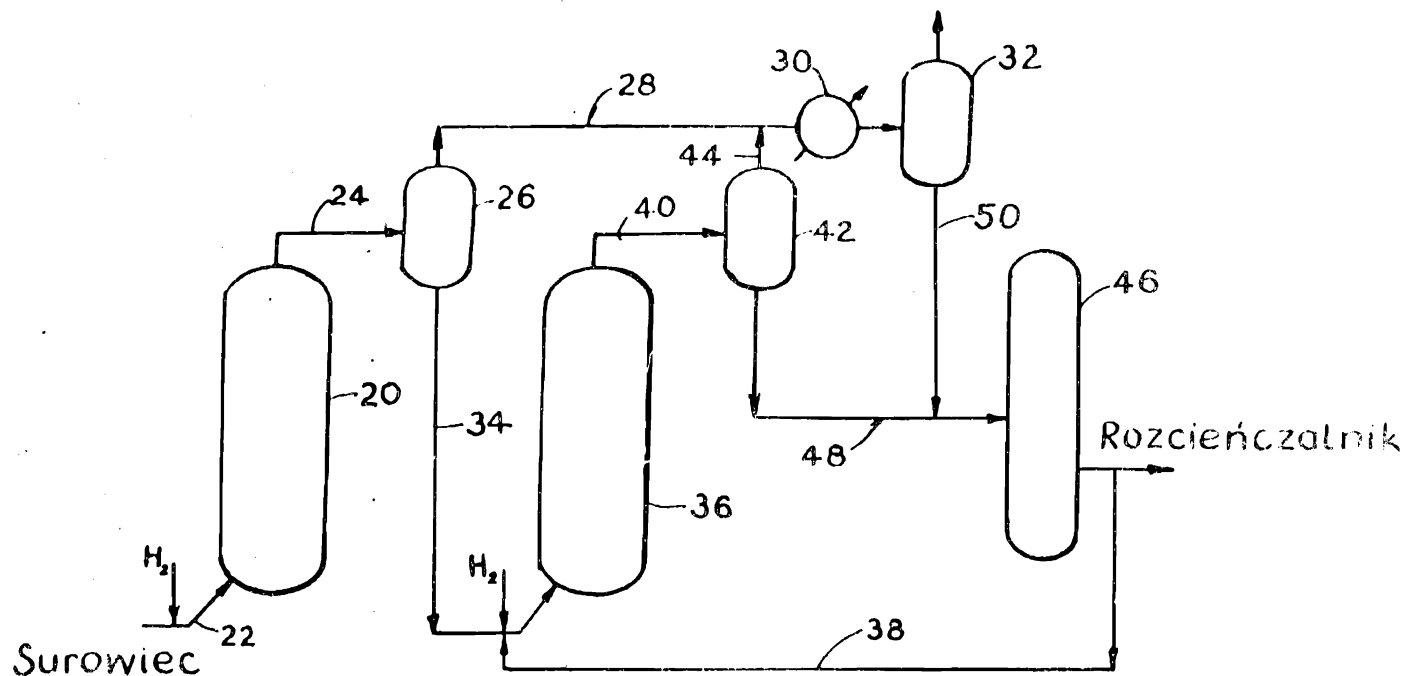
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że strumień węglowodorów (24) odbierany z pierwszej przestrzeni reakcyjnej rozdziela się (26) na składniki ciekłe (34) i gazowe (28) i otrzymane składniki ciekłe poddaje się do drugiej przestrzeni reakcyjnej (36).

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że jako ciężki olej węglowodorowy stosuje się olej zawierający co najmniej 50% składników wrzących w temperaturze powyżej 524°C i że jako rozcieńczalnik stosuje się olej węglowodorowy wrzący w temperaturze $260-524^{\circ}\text{C}$.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako zawracaną frakcję rozcieńczalnika stosuje się olej węglowodorowy wrzący w temperaturze $316-426^{\circ}\text{C}$.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że zawracaną frakcję rozcieńczalnika używa się w ilości od około 20% do około 100% objętościowych na jednostkę objętości wsadu węglowodorów do drugiej przestrzeni reakcyjnej.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że w obu przestrzeniach reakcyjnych utrzymuje się temperaturę $426-454^{\circ}\text{C}$ i ciśnienie 102–273 atmosfer.



CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
P.O. Box 100000