



(12) PATENT

(19) NO

(11) 332135

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C10G 65/10 (2006.01)

C10G 65/08 (2006.01)

C10G 49/00 (2006.01)

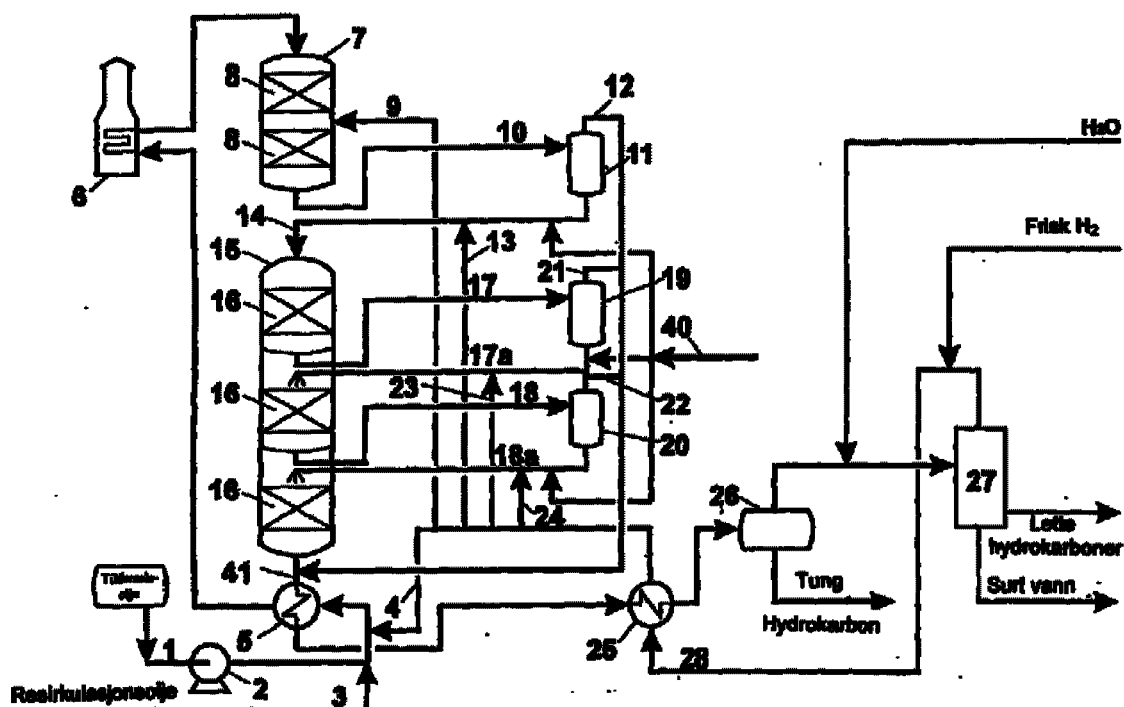
C10G 65/12 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20032087	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.11.08 PCT/EP2001/12949
(22)	Inng.dag	2003.05.09	(85)	Videreføringsdag	2003.05.09
(24)	Løpedag	2001.11.08	(30)	Prioritet	2000.11.11, DK, 1691/00
(41)	Alm.tilgj	2003.07.09			
(45)	Meddelt	2012.07.02			
(73)	Innehaver	Haldor Topsøe A/S, Postboks 213, DK-2800 LYNGBY, Danmark			
(72)	Oppfinner	Johannes Wrisberg, Graesdammen 25, DK-2840 Holte, Danmark Arno Sten Sørensen, Hulsø Ege 3, DK-2960 Rungstedt Kyst, Danmark			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for hydrobehandling av en hydrokarbontilførsel
(56)	Anførte publikasjoner	US 4058449 A, GB 1193212 A
(57)	Sammendrag	

En fremgangsmåte for hydrobehandling av en hydrokarbontilførsel omfattende trinnene (a) og blande tilførselen med en hydrogenrik gass og oppnåelse av en første blandet prosesstrøm; (b) den første blandede prosesstrøm bringes i kontakt med en første katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser og oppnåelse av en første katalysatoreffluent prosesstrøm; (c) den første katalysatoreffluent prosesstrøm separeres i en gassfasestrøm og en flytende fasestrøm, og gassfasestrømmen trekkes ut; (d) den flytende fasestrøm blandes med en hydrogenrik gass og oppnåelse av en andre blandet prosessgasstrøm; (e) den andre blandede prosessgasstrøm bringes i kontakt med en andre katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser og oppnåelse av en andre katalysatoreffluent prosessstrøm; (f) den andre katalysatoreffluent prosessstrøm trekkes ut og blandes med gassfasestrømmen oppnådd i trinn (c); og (g) den blandede prosesstrøm tilveiebragt i trinn (f) trekkes ut.



Oppfinnelsesområdet

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret fremgangsmåte for hydrobehandling av hydrokarbontilførselsmaterialer. Fremgangsmåten innebærer separasjon mellom katalysatorlag av gass/væskefaser av en prosessstrøm for fjernelse av hydrogenerte forurensninger og gassformede hydrokarboner.

Beskrivelse av kjent teknikk

Hydrokarbontilførselsmaterialer og spesielt tunge hydrokarboner inneholder vanlige organiske svovel- og nitrogenforbindelser som i en etterfølgende prosess er uønskede forurensninger på grunn av at de påvirker katalysatoraktivitet. Disse forurensninger må derfor hydrogeneres til hydrogensulfid og ammoniakk før de behandles i en etterfølgende prosess for ytterligere hydrobehandling av tilførselsmaterialet.

Et antall kjente prosesser for behandling av tungt hydrokarbon-råmateriale oppfyller forskjellige krav vedrørende tilførselsmaterialet, produkt og investeringsomkostninger.

Således viser Verachtert et al. (US Patent nr. 5,914,029) en prosess innbefattende en hydrobehandlingsreaktor, avkjøling i flere varmevekslere, gass/ væske-separasjon og stripping av det flytende hydrokarbon.

Cash (US Patent 6,096,190) nevner en enkel prosess for hydrobehandling av to forskjellige tilførselsmaterialer med en felles hydrogenkilde i en reaktor. Etter avkjøling og separasjon blir den flytende separator effluent tilført et destillasjonstårn.

Tilsvarende sender Kyan et al. (US Patent 5,603,824) tungt destillat og lett destillat til en felles reaktor for hydrospaltning og etterfølgende avvoksing.

Ingen av de ovennevnte prosesser inkluderer imidlertid faseseparasjon mellom forskjellige lag og H₂S/NH₃ fjernelse og produktgjenvinning mellom forskjellige lag ved hjelp av gassfaseseparasjon.

Både Chervenak et al. (US Patent nr. 4,221,653) og Devenathan et al. (US Patent nr. 5,624,642) viser hydrokarbonbehandling inklusive gass/væske-separasjon inne i en reaktor, men de involverte katalysatorlag er fluidiserte lag som krever resirkulasjon av den flytende fase.

Bridge et al. US Patent nr. 4,615,789 viser en hydrobehandlingsreaktor inneholdende tre stasjonære katalysatorlag, nedoverrettet gass/væskestrøm og gass/væskeseparasjon før det siste lag. Denne prosess sikrer at den flytende fase forbiplanterer det siste katalysatorlag og at gassfaseprosessenstrømmen under-
5 går ytterligere hydrobehandling i fravær av de flytende hydrokarboner.

I WO 97/18278 Bixel et al. beskrives en prosess for hydrospaltning og av- voksing av et oljetilførselsmateriale for å fremstille smøreolje. Prosessen inklude- rer to flertrinnsårn hvor prosessenstrømmen avkjøles ved bråkjøling med hydrogen mellom katalysatorlagene, og etter det første årn resirkuleres gassfasen av pro-
10 sesstrømmen til innløpet til dette første årn.

Wolk et al. omhandler i US Patent nr- 4,111,663 reaktorer med oppover- strømning av en slurry av kull, olje og gass, hvor kjøling mellom lagene gjennom- føres med tilførsel av kaldt hydrogen eller ved å trekke ut prosess-gasstrøm, av- kjøle, separere, fjerne væske og returnere gassfasen til reaktoren mellom lagene.

I patent nr. EP 990,693 Kalnes et al. vises en prosess for fremstilling av lette hydrokarboner ved integrert hydrobehandling og hydrospaltning. I denne prosess blir den flytende fase av effluenter og den hydrogenrike gass, etter ytterli- gere behandling, returnert til hydrospaltningssanlegget.

I publikasjon DE 2,133,565 Jung et al. beskrives en prosess for hydrospalt- ning av hydrokarbonolje, hvor effluenter fra det første spaltningssanlegg behandles videre ved destillasjon og den tyngste fraksjon spaltes videre før den returneres til destillasjon. De to hydrospaltningssårn avkjøles ved hydrogen-tilsetning mellom lagene.

En prosess for fremstilling av koks ved McConaghy et al. er omhandlet i SE
25 patent nr. 8,006,852, hvor hydrokarbontilførsel spaltes i en spaltningssovn før den fraksjonerer og noe av de tyngre hydrokarboner fra spaltningssanlegget hydroge- neres videre før retur til spaltningssovnen og fraksjoneringsanlegget.

I US Patent 3,816,296 Hass et al. beskrives deres prosess for fremstilling av bensin og mellomdestillat brennstoffer fra høyere kokende hydrokarboner. Til- førselen behandles ved hydrorafinering, spaltning, separasjon med retur av gass-
30 fasen til hydrorafineringsinnløpet og ved fornyet fraksjonering av den flytende fase. Den tyngste fasen fra fraksjoneringsanlegget behandles i et andre spalt- ningssanlegg hvortil også nitrogenforbindelser tilføres, for å kontrollere selektivite-

ten av spaltningsprosessen. Effluenten fra dette andre spaltnings-anlegg separeres og gassfasen returneres til innløpet av det andre spaltnings-anlegg.

Mange av de tidligere kjente prosesser vedrørende hydrobehandling innebærer faseseparasjon av en prosesstrøm, og gassfasen returneres til prosessen eller resirkuleres til innløpet til det apparat som prosesstrømmen nettopp har passert gjennom.

EP-A-0354623 og US-A-4058449 beskriver prosesser for hydrospalting av hydrokarbonråstoff i to hydrospaltingskatalysatorlag med mellomliggende fase-separasjon av prosesstrømmen mellom katalysatorlagene.

GB-A-1193212 beskriver en to-trinns fremgangsmåte for behandling av petroleumsmaterialer, nevnte fremgangsmåte omfatter et hydrosulfoneringstrinn etterfulgt av et hydrospaltingstrinn. Den flytende fase fra hydrosulfoneringstrinnet anvendes i hydrospaltingstrinnet.

OPPSUMMERING AV OPPFINNELSEN

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for hydrobehandling av en hydrokarbontilførsel, som omfatter trinnene med

- (a) tilførselen blandes med en hydrogenrik gass og det oppnås en første sammenblandet prosesstrøm;
- (b) den første sammenblandede prosesstrøm bringes i kontakt med en første katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser og det oppnås en første katalysatoreffluent prosesstrøm;
- (c) den første katalysatoreffluent prosesstrøm separeres i en gassfasestrøm og en flytende fasestrøm, og gassfasestrømmen trekkes ut;
- (d) den flytende fasestrøm blandes med en hydrogenrik gass og det oppnås en andre sammenblandet prosesstrøm;
- (e) den andre sammenblandede prosesstrøm bringes i kontakt med en andre katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser i minst to katalysatorlag med mellomliggende fase-separering av prosesstrøm og mellomliggende tilsetning av hydrogenrik gass til den oppnådde flytende fasestrømmen; og det oppnås en prosesstrøm; prosesstrømmen separeres i en gassfasestrøm og en flytende fasestrøm og gassfasestrømmen trekkes ut;

- (f) den flytende fasestrømmen blandes med en hydrogenrik gass;
- (g) den blandede prosesstrømmen innføres i et siste katalysatorlag;
- (h) effluentprosesstrømmen fra det siste katalysatorlag og gassfasestrømmene fra faseseparatoringene mellom katalysatorlag blandes og det oppnås en andre katalysatoreffluent prosesstrøm; og
- (i) den andre katalysatoreffluent prosesstrøm oppnådd i trinn (h) trekkes ut; hvori ammoniakk tilsettes til en flytende fasestrøm etter trinn (c) og før trinn (d).

Foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen angis i de uselvstendige krav.

Oppfinnelsen tilveiebringer en forbedret fremgangsmåte for hydrobehandling av et hydrokarbon-tilførselsmateriale, hvor hydrokarbon-tilførselsmaterialet hydrobehandles ved kontakt med en hydrobehandlingskatalysator og hydrospaltes i nærvær av en etterfølgende hydrospaltnings-katalysator anordnet i en eller flere reaktorer. Mellom hydrobehandlingstrinnet og hydrospaltingstrinnet trekkes den tofasede prosesstrøm ut mellom hydrobehandlings- og hydrospaltningskatalysatoren for faseparasjon til en gassformet og en flytende fase. Den flytende fase sirkuleres så til hydrospaltningsstrinnet etter at frisk hydrogenrik gass er blitt tilsatt til den flytende fase. Faseparasjon kan gjentas etter et eller flere katalysatorlag. Oppstrømslag blir derved fylt med katalysator som er aktiv ved hydrogenering av organiske svovel-, nitrogen-, aromatiske forbindelser og eventuelt til hydrospalting av tunge hydrokarboner hvis disse inneholdes i tilførselsmaterialet. Nedstrømslag inneholder en katalysator som er aktiv ved hydrogenering og/eller ved hydrospalting.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir en gassfase inneholdende H_2S og NH_3 som dannes under hydrobehandlingen av tilførselsmaterialet og som er forurensninger i hydrospaltningsstrinnet fjernet sammen med gassformede hydrokarboner som derved forhindrer ytterligere, utilsiktet spalting av disse hydrokarboner i dette trinn.

30 DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Tungt hydrokarbon tilførselsmateriale inneholder typisk organiske svovel-, nitrogen- og aromatiske forbindelser, som er uønsket i en nedstrøms hydrospaltningsprosess og produkt. Når oppfinnelsen gjennomføres i praksis blir tilførselsol-

je blandet med hydrogenholdig gass og oppvarmet til reaksjonstemperaturer på 250-450°C før den går inn i en hydrobehandlings-reaktor.

Ved kontakt med en hydrobehandlingskatalysator omvandles disse forbindelser til H_2S , NH_3 og mettede hydrokarboner. H_2S og NH_3 er forurensninger som påvirker katalysatoraktivitet og fjernes fra den hydro-behandlede effluent ved fase-separasjon til en flytende og gassformet prosess-strøm og uttrekning av den gassformede strøm inneholdende lette hydrokarboner og forurensningene før ytterligere hydrobehandling. Den flytende strøm blandes med frisk behandlingsgass før den går inn i hydrospløtningstrinnet.

I hydrospløtningstrinnet eller ved hydrospløtning av en flytende hydrokarbontilførsel som ikke inneholder svovel- eller nitrogenforbindelser bringes den flytende strøm i kontakt med hydrospløtningskatalysator anordnet i et eller flere katalysatorlag. Ved gjennomføring av prosessen i et antall reaktorer og/eller katalysatorlag trekkes en tofasert prosessstrøm ut mellom katalysatorlagene og/eller reaktorene og gassfasen fjernes som ovenfor beskrevet. Frisk gass rik på hydrogen tilsettes til den flytende prosessstrøm før den innføres i et etterfølgende katalysatorlag. Uønsket videre spløtning av hydrokarboner i gassfasen blir derved vesentlig unngått. Bare små mengder forurensninger blir innført til nedstrøms-katalysatorlag, hvor den flytende prosess-strøm hydrospløttes til lavere hydrokarboner på en mer effektiv måte og/eller ved høyere volumhastighet. Levetiden for katalysatoren forlenges vesentlig.

Faseseparasjon mellom lagene kan foregå både innenfor og utenfor reaktoren.

I det siste tilfellet kan eventuelt et katalysatorlag installeres i toppen av separatoren i gassfasen for å hydrogenere resterende aromatiske forbindelser i det lette produkt.

Ammoniakk tilføres til den flytende fase fra separasjonen mellom lagene. Dette vil inhibere spløtningsreaksjon i det etterfølgende katalysatorlag og tillate operasjon ved høyere temperatur, men med uendret omvandling, slik at tyngre hydrokarboner da vil forlate reaktoren ved da lavere temperaturer sammen med gassfasen mellom katalysatorlagene, og unngå ytterligere spløtning, som forbedrer produktutbyttet.

Effluent fra det endelige hydrospløtningstrinn blandes med de gassformede effluenter oppnådd i de ovennevnte separasjonstrinn. Den således dannede prosessstrøm avkjøles og flytende tunge hydrokarboner separeres fra strømmen, mens den resterende gassfase blandes med vann, avkjøles videre og tilføres en separasjonsenhet. Den vaskede prosessstrøm separeres i en sur vannfase, en flytende lett hydrokarbonfase og en hydrogenrik fase som er essensielt fri for N- og S-forbindelser. Den hydrogenrike strøm sammen med en mengde friskt hydrogen danner den friske behandlingsgasstrøm før den tilblandes til de flytende prosessstrømmer mellom de ovennevnte hydrobehandlingstrinn.

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGEN

Figur 1 er et forenklet skjema av en fremgangsmåte ifølge en spesifikk utførelsesform av oppfinnelsen for hydrobehandling av en tung hydrokarbon-tilførsel med faseseparasjon mellom katalysatorlag.

DETALJERT BESKRIVELSE AV TEGNINGEN

Med henvisning til tegningen illustreres der en spesifikk utførelsesform av oppfinnelsen ved det forenklete flytskjema i figur 1. Tilførselsolje innføres til prosessen gjennom ledningen 1 og pumpes ved hjelp av pumpen 2. Etter tilblending av omløpsolje ("recycle oil") i ledningen 3 og deretter hydrogenrik gass i ledningen 4, oppvarmes tilførselsblandingen i tilførsels-/effluentvarmeveksleren 5 og fyringsaggregatet 6 før den går inn i hydrogenatoren 7. Hydrogenatoren 7 inneholder to katalysatorlag 8 med katalysatorer som er aktive ved hydrogenering av organisk forbindelse inklusive svovel-, nitrogen- og aromatiske forbindelser inneholdt i tilførselsblandingen og ved hydrospløtning av hydrokarbonet. For å kontrollere temperaturen i hydrogeneringskatalysatoren tilføyes hydrogenrik gass gjennom ledningen 9 mellom katalysatorlagene.

Hydrogenatoreffluentstrømmen 10 går inn i en separator 11 hvorfra gassfasestrømmen 12 inneholdende H_2S , NH_3 og splattede hydrokarboner trekkes ut. Den flytende separatoreffluent sammenblandes med frisk hydrogenrik gasstrøm 13 og blandet prosessgasstrøm 14 føres til hydrospløtningsanlegget 15. Hydrospløtningsanlegget 15 er forsynt med katalysatoren 16 som er aktiv ved hydrospløtning og anordnet i tre lag. Prosessstrømmen 17 og 18 mellom katalysatorlage-

ne trekkes ut fra reaktoren og innføres til separatorene 19 og 20 hvorfra gassfasestrømmer 21 og 22 trekkes ut. Bare flytende strømmer 17a og 18a resirkuleres til spaltningskatalysatoren etter å være blitt sammenblandet med frisk hydrogenrik gass fra ledningene 23 og 24. Derved unngås spaltning av gassformede hydrokarboner og det oppnås høy omvandling i alle katalysatorlag. Kontrollerte og små mengder ammoniakk innføres gjennom ledningen 40 inn i de flytende strømmer 14, 17a og 18a for å forbedre produkt-selektiviteten og redusere hydrogenforbruk. Hydrospltningsanleggeffluenten 41 sammenblandes med gassformede prosessstrømmer 12, 21 og 22 fra respektive separatorene 11, 19 og 20. Den kombinerte prosesstrøm avkjøles så i tilførsels/effluentvarmeveksleren og 15 og 25 før den går inn i separatoren 26 hvorfra det tunge hydrokarbonprodukt trekkes ut. Den gassformede separatoreffluent blandes med vann før den avkjøles videre (ikke vist) og innføring i separasjonsenheten 27 resulterer i en sur vannstrøm, en lett hydrokarbonproduktstrøm og en frisk hydrogenrik behandlingsgasstrøm. Den hydrogenrike behandlingsgasstrøm sammenblandes med friskt hydrogen. Den kombinerte behandlingsgasstrøm 28 oppvarmes i tilførsels/effluent varmeveksleren 25 og danner den hydrogenrike gass som anvendes i hydrogenatoren 7 og i hydrospltningsanlegget 15.

Eksempel

Tabellen herunder oppsummerer utbytter oppnådd ved hjelp av prosesser uten og med uttrekking av gassfasen mellom katalysatorlagene (Produkt resirk. mellom lagene) i en hydrobehandlingsreaktor enhet som behandler 4762,5 m³/dag av en vakuum gassolje med en spesifikk vekt på 0,9272.

Tabellen viser omtrentlige priser på produktene og hydrogen, mengden av produkt oppnådd med en konvensjonell prosess og med resirkulasjon mellom lagene uttrykt som vektprosent av tilførsel og priser på de oppnådde produkter og forbrukt hydrogen for den konvensjonelle prosess og for prosessen ifølge oppfinnelsen. Fra tabellen viser det seg at verdien av produktet økes med 3,5% og hydrogenforbruket er nedsatt med 15%.

Anleggskapasitet	4762,5 m ³ /dag
Spesifikk vekt	0,9272

Tilførselsstrøm	184 tonn/h
Utnyttelsesfaktor	0,95
Driftsdager/år	347

5

Produktverdisammenligning

	Verdiøkning \$/tonn	Utbytter		Verdiøkning	
		Konv. prosess vekt% av tilførsel	Resirk. mel- lom lagene vekt% av tilførsel	Konv. prosess MM \$/år	Resirk. mellom lagene MM \$/år
LPG	40	2,63	1,92	1,6	1,2
Lett nafta	54	4,88	3,37	4,0	2,8
Tung nafta	49	17,80	8,84	13,4	6,7
Jet drivstoff/ parafin	70	20,11	22,61	21,6	24,3
Diesel	54	24,78	36,07	20,5	29,9
UCO	27	29,79	27,19	12,3	11,3
Totalt		100,0	100,0	73,5	76,1

	Enhetspris \$/tonn	Forbruk		Pris	
		Nm ³	Nm ³	NM\$/år	NM\$/år
	500	325	276	24,1	20,5

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for hydrobehandling av en hydrokarbontilførsel,

karakterisert ved at den omfatter trinnene med

- 5 (j) tilførselen blandes med en hydrogenrik gass og det oppnås en første sammenblandet prosesstrøm;
- (k) den første sammenblandede prosesstrøm bringes i kontakt med en første katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser og det oppnås en første katalysatoreffluent prosesstrøm;
- 10 (l) den første katalysatoreffluent prosesstrøm separeres i en gassfasestrøm og en flytende fasestrøm, og gassfasestrømmen trekkes ut;
- (m) den flytende fasestrøm blandes med en hydrogenrik gass og det oppnås en andre sammenblandet prosesstrøm;
- (n) den andre sammenblandede prosesstrøm bringes i kontakt med en
- 15 andre katalysator som er aktiv ved hydrospalting av hydrokarbonforbindelser i minst to katalysatorlag med mellomliggende faseseparering av prosesstrøm og mellomliggende tilsetning av hydrogenrik gass til den oppnådde flytende fase strømmen; og det oppnås en prosesstrøm; prosesstrømmen separeres i en gassfasestrøm og en flytende fase-
- 20 strøm og gassfasestrømmen trekkes ut;
- (o) den flytende fasestrømmen blandes med en hydrogenrik gass;
- (p) den blandede prosesstrømmen innføres i et siste katalysatorlag;
- (q) effluentprosesstrømmen fra det siste katalysatorlag og gassfasestrømmene fra fasesepareringene mellom katalysatorlag blandes og det opp-
- 25 nås en andre katalysatoreffluent prosesstrøm; og
- (r) den andre katalysatoreffluent prosesstrøm oppnådd i trinn (h) trekkes ut; hvori ammoniakk tilsettes en flytende fasestrøm etter trinn (c) og før trinn (d).

30 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

karakterisert ved at hydrokarbontilførselen inneholder svovel og nitrogen, og hvori den første katalysator er aktiv ved omvandling av organiske svovelforbindelser til hydrogensulfid, ved omvandling av organiske nitrogenforbindelser til

ammoniakk, ved hydrogenering av aromatiske forbindelser og hydrospalting av hydrokarboner.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at ammoniakk tilsettes til de flytende faser av katalysatoreffluenter før disse blandes med hydrogenrik gass og innføres til et etterfølgende hydrospaltingskatalysatorlag.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter de ytterligere trinn med å kjøle og separere den andre katalysator effluentprosesstrøm oppnådd i trinn (i) i en flytende hydrokarbonstrøm og en gassformet strøm;

- den gassformede strøm vaskes med vann og avkjøles deretter;
- en vandig strøm med forurensninger inneholdt i den vandige strøm, en flytende lett hydrokarbonstrøm og en hydrogenholdig gassformet strøm separeres fra den vaskede og avkjølte gassformede strøm;
- 15 - den hydrogenholdige gassformede strøm blandes med en hydrogenfrisk gass; og
- den blandede gassformede strøm resirkuleres som hydrogenrik gass til
- 20 trinn (a) og (d) ifølge krav 1.

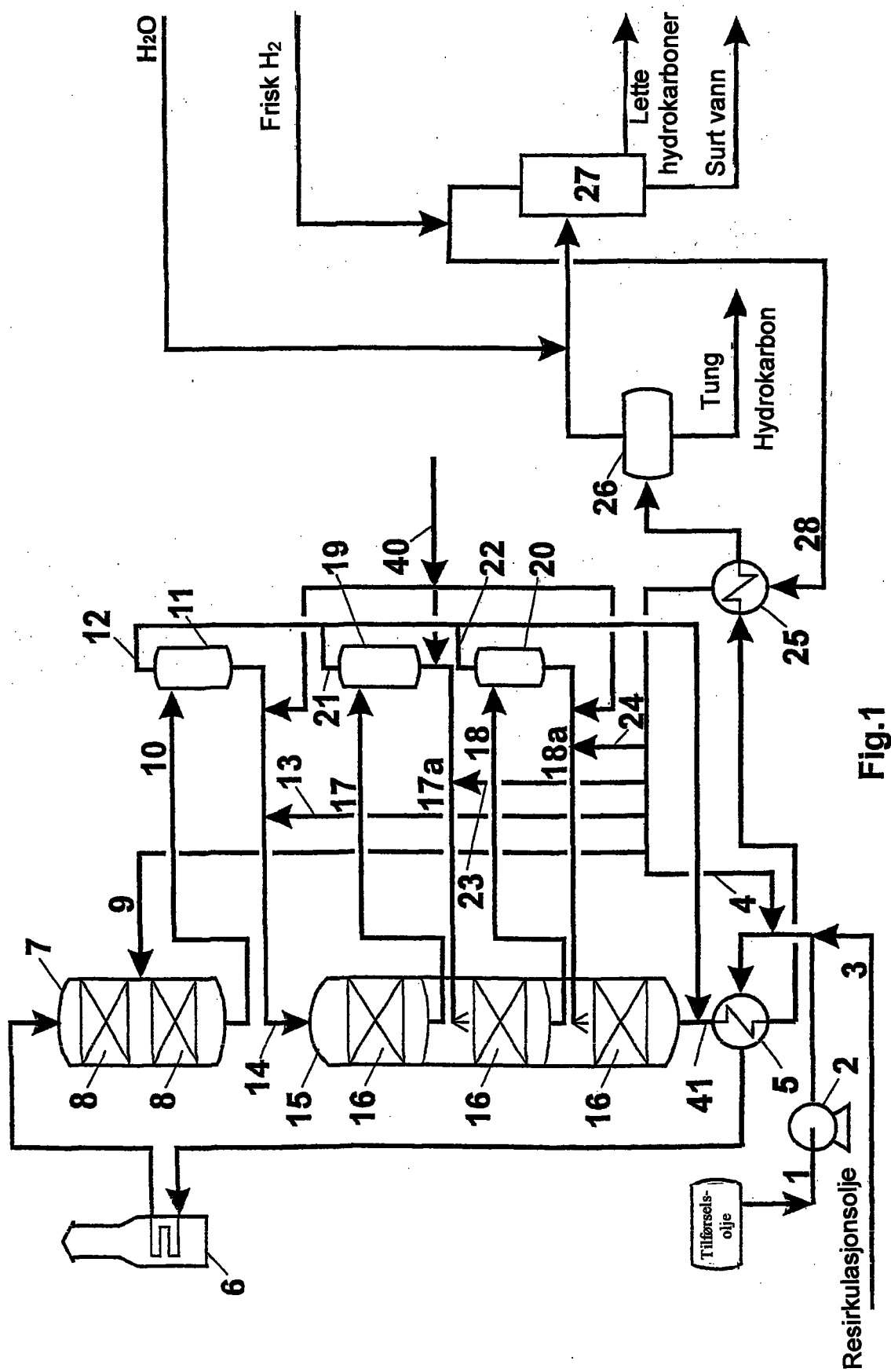


Fig.1