



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1766265 A3

(51)5 C 10 G 1/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

- (21) 4613534/04
(22) 24.02.89
(31) P 3806365.4
(32) 27.02.88
(33) DE
(46) 30.09.92. Бюл. № 36
(71) Феба Ель Энтвиклюнгс-Гезельшафт, ГмбХ (DE)
(72) Лудвиг Мерц, Клаус Ниманн и Хань-Петер Веннинг (DE)
(56) Патент ГДР № 126852, кл. С 07 С 3/42, 1977.
(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
(57) Изобретение касается способа переработки жидких продуктов полукоксования углеводородсодержащего сырья и может найти применение в нефтехимии. Цель изобретения – повышение эффективности процесса. Для этого деготь полукоксования загрязненных нефтью донных отложений, углеводородных шламов, полученный при 500–550°C в течение часа, подвергают жидкофазной гидрогенизации в присутствии 1 мас.% полученного при полукоксовании полукокса. Процесс проводят при соотношении водород : исходное сырье, равном 2000 л/кг, удельном расходе исходного сырья 1 кг/л.ч. Такие условия позволяют, например, при переработке дегтя полукоксования донных отложений получать до 55 мас.% нефтяных фракций, которые возможно подвергать дальнейшей переработке. Технологическая вода содержит полихлорированных бифенолов менее 0,1 ppm, серы 0,1 мас.%, азота 0,1 мас.%, тяжелых металлов менее 1 ppm.

2

бретения – повышение эффективности процесса. Для этого деготь полукоксования загрязненных нефтью донных отложений, углеводородных шламов, полученный при 500–550°C в течение часа, подвергают жидкофазной гидрогенизации в присутствии 1 мас.% полученного при полукоксовании полукокса. Процесс проводят при соотношении водород : исходное сырье, равном 2000 л/кг, удельном расходе исходного сырья 1 кг/л.ч. Такие условия позволяют, например, при переработке дегтя полукоксования донных отложений получать до 55 мас.% нефтяных фракций, которые возможно подвергать дальнейшей переработке. Технологическая вода содержит полихлорированных бифенолов менее 0,1 ppm, серы 0,1 мас.%, азота 0,1 мас.%, тяжелых металлов менее 1 ppm.

Изобретение касается способа переработки жидких продуктов полукоксования загрязненных нефтью донных отложений, углеводородных шламов.

В зависимости от рода и происхождения подлежащих полукоксованию продуктов отходов в продуктах полукоксования содержатся различные вредные вещества.

Наряду с так называемыми присутщими системе вредными веществами, которые содержатся в продуктах отходов еще до процесса полукоксования, особое внимание следует уделить вредным веществам, специфичным для процесса. При восстанавливающих условиях процесса полукоксования образуются наряду с главными компонентами водород, моноокись углерода, двуокись углерода, метан и вода, соединения водоро-

да, такие как аммиак, сероводород, цианистоводородные соединения, хлористоводородные соединения и фтористый водород, также как в числе прочих NO_x и двуокись серы.

Известен патент, который относится к способу получения нефтехимических продуктов гидрорасщеплением тяжелых жидкостей углеводородного пиролиза. В отличие от заявленного способа патент касается, следовательно, других исходных веществ, т.е. пиролизного кубового остатка, также применяемого в топочных устройствах с целью получения энергии. Вместе с полукоксом, применяемым в качестве одноразового катализатора и соответственно добавляемым веществом, или с бурoughольным коксом применяют также и другие ма-

(19) SU (11) 1766265 A3

териалы как катализаторы гидрорасщепления.

В зависимости от рода и состава подлежащих полукоксованию материалов отходов к процессу пиролиза предъявляются различные требования. Экономичность этих процессов всегда должна рассматриваться также во взаимодействии с их воздействием на окружающую среду. Минимизация выделения тяжелых металлов, кислых газов и полициклических хлорированных углеводородов требует больших технических затрат. Продукты пиролиза чаще всего могут быть использованы, в особенности при гетерогенном составе отходов, только энергетически.

Целью изобретения является повышение эффективности способа, т.е. иметь возможность так переработать определенные отходы, чтобы не надо было опасаться никаких воздействий на окружающую среду полициклических углеводородов или хлоруглеводородов и чтобы, кроме этого, известная часть полученных продуктов в качестве ценных продуктов могла бы быть снова использована.

Эта задача решается тем, что в способе переработки жидких продуктов полукоксования углеводородсодержащего сырья, полученных при температуре 500–550°C в течение часа, путем жидкофазной гидрогенизации при температуре 450–470°C, давлении водорода 220–280 бар в присутствии катализатора в качестве жидких продуктов полукоксования используют деготь полукоксования загрязненной нефтью донных отложений, углеводородсодержащих шламов, а в качестве катализатора используют полученный в процессе полукоксования полукокс, взятый в количестве 1 мас. % от исходных жидких продуктов, и процесс проводят при соотношении водород : исходное сырье, равном 2000 л/кг, и удельном расходе исходного сырья 1 кг/л.ч.

Поступающие в переработку материалы отходов после возможного нагрева в предварительном подогревателе подводят в барабан полукоксования. Последний в предпочтительном виде выполнения способа нагревается косвенно через стенки барабана. В качестве газового топлива, как правило, служит дымовой газ, который образуется путем сгорания газа полукоксования, получающегося в процессе полукоксования. Уже при загрузке могут быть добавлены основные добавки, например, известь для того, чтобы связать кислые газы, образующиеся во время полукоксования. Количество и род образованных или выделенных кислых газов зависит от рода

применяемых материалов. Между прочим при переработке отходов, содержащих хлор, могут появиться SO₂, NO_x, также HCl.

После частичной конденсации отведенных из барабана полукоксования паров полукоксования получается масло и деготь полукоксования, а также не конденсирующиеся фракции полукоксования. Образованные во время процесса полукоксования полуциклические ароматические углеводороды и асфальтены, также как образующиеся в присутствии хлора полихлорированные ароматические углеводороды содержатся в конденсате.

Полуклкс вынимают непосредственно из барабана. Он в высокой степени свободен от органического материала и не выщелачивается водой.

Полученное масло или деготь полукоксования после теплообмена с полеченным, после извлечения через шлюзовое устройство содержащей остатки фракции, нисходящим потоком из жидкофазной гидрогенизации помещают в жидкофазный реактор.

Продукт, остающийся в жидкофазном реакторе, направляется известным образом через тепловой отделитель, работающий при реакционном давлении и при температуре, предпочтительно пониженной относительно температуры реакции на от 20 до 50°C. Здесь неконденсирующиеся углеводороды выводятся через головную часть и содержащие фракции продукты жидкой фазы выводятся у дна. Поддающиеся дистилляции составные части тяжелой фракции каменноугольной смолы могут быть отделены во включенной далее отпарной колонне и путем объединения с головной фракцией теплового отделителя подведены для дальнейшей переработки. Остающийся за отпарной колонной остаток может быть подведен снова обратно в барабан полукоксования для пиролиза.

К описанному ранее устройству для жидкофазной гидрогенизации может быть непосредственно присоединено устройство для газофазной гидрогенизации для дальнейшей переработки неконденсирующихся продуктов реакции, которые были выведены в верхней части теплового отделителя, без повторного нагрева или уменьшения давления.

В качестве гидрирующего газа применяют содержащий водород технологический газ и/или свежий водород. Катализатором газовой фазы является, например, стандартный, принятый в торговле катализатор очистки.

Потоки продукта после гидрирования газовой фазы конденсируются путем интенсивного теплообмена и в холодном отделителе высокого давления разделяются на жидкую фазу и газовую фазу. Часть, остающаяся газообразной, направляется обратно в качестве циркулирующего газа в устройство для жидкофазной гидрогенизации. Рафинат путем дистилляции разделяется далее. Сточные воды выводятся через шлюзовое устройство, снижающее давление. Они свободны от полициклических ароматических углеводородов.

При условиях гидрирования под давлением при температурах между 250 и 500°C, также обычно термически относительно стабильные полициклические частично хлорированные ароматические углеводороды превращаются в насыщенные углеводороды.

С помощью способа, соответствующего изобретению, предоставляется возможность переработки проблемных отходов и сверх того регенерировать ценные продукты.

Способ по настоящему изобретению подробнее поясняется с помощью следующих примеров.

Пример 1. Загрязненный сырой нефтью осадок из резервуарного, рафинирующего танка нефтехранилища (донные отложения), который содержит 12 мас. % органического материала, подвергается пиролизу во вращающемся косвенно нагреваемом барабане, при температуре 550°C. После времени пребывания в барабане в течение 2 часа получается твердый остаток пиролиза, который не содержит органических материалов и не выщелачивается в воде. Дополнительно, наряду с газом полукоксования (около 1 % относительно загрузки), получается также деготь полукоксования в количестве 10 мас. %, который имеет следующее содержание: серы 3,2 мас. %; азота – 0,8 мас. %; сажи, пыли – 12 мас. %; неиспаряемых составных частей – 45 мас. %.

Полученный деготь полукоксования с содержанием полихлорированных бифенолов (ПХБ) 1000 ppm и долевым содержанием компонентов, кипящих при более, чем 350°C, 88 % подвергается гидрированию при температуре 450°C, давлении 220 бар, соотношении водород/масло 2000 л/кг и удельной производительности 1 кг/л.ч в фазе полукоксования. В качестве присадки добавляют 1 % тонкоразмолотого полукокса.

Для нейтрализации образованной соляной кислоты добавляют двойное стехиометрическое количество щелочи в загружаемый продукт. Органически связанный хлор пре-

вращается в поваренную соль и выводится вместе с присадкой через шлюз. Однако, также подлежащее введению количество щелочи можно впрыснуть в виде водного раствора в нисходящий реакционный поток фазы полукоксования после прохождения так называемого горячего отделителя, например, в подводящую линию холодного отделителя высокого давления. Образование углеводородных газов составляет 4 мас. %, расход водорода 60 л/кг; 55 % долевого содержания, кипящего при температуре более 350°C, преобразуется в нефть и среднюю фракцию дистиллята. Общее количество жидкого продукта имеет следующее содержание: ПХБ менее 0,1 ppm (граница обнаружения); серы 0,1 мас. %; азота – 0,1 мас. %; тяжелых металлов – менее 1 ppm (граница обнаружения).

Технологическая вода процесса жидкофазной гидрогенизации не содержит ПХБ (граница обнаружения 0,1 ppm) и тяжелых металлов (граница обнаружения 1 ppm).

Пример 2. Высушенный очищенный осадок (углеводородный шлам) с содержанием 76 % органических составных частей подвергается пиролизу в косвенно нагреваемом вращающемся барабане при температуре 500°C. После времени пребывания в барабане в течение 1 часа выделяется твердый остаток пиролиза, состоящий из неорганических составных частей очищенного осадка и образованного полукокса. Наряду с 24 мас. % газа полукоксования получают 22 мас. % дегтя полукоксования, который может быть охарактеризован следующим образом: деготь + пыль 60 мас. %; ароматические углеводороды – 19 мас. %; алифатические 21 мас. %.

Деготь полукоксования с содержанием фенолов 15 мас. % и содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) 10 мас. % в жидкой фазе при давлении 280 бар, температуре 470°C, соотношении водород/масло в 2000 л/кг и удельной производительности в 1 кг/л.ч подвергается жидкофазной гидрогенизации.

В качестве присадки добавляют 1 % тонкоразмолотого полукокса (полученного при полукоксовании). Пары головки горячего отделителя и зумпфовые дистилляты горячего отделителя подвергаются дальнейшей обработке в непосредственно подключенной вслед установке гидрогенизации в газовой фазе на стандартном, принятом в торговле, катализаторе очистки под давлением жидкофазной гидрогенизации, при температуре 390°C и удельной производительности реактора 0,5 кг/кг/ч. Остающийся остаток гидрирования в жидкой фазе подводится снова

в барабан полукоксования для повторного пиролиза.

Технологическая вода после гидрогенизации в газовой фазе не содержит фенолов и полициклических ароматических углеводородов. Общий продукт характеризуется следующим образом:

ПАУ	менее 0,1 мас. %
Фенолы	менее 10 ppm
Сера	менее 10 ppm
Азот	менее 10 ppm

Масло пиролиза подвергается кобинированной жидкофазной газофазной гидрогенизации. Газ пиролиза подводится прямо в реактор газовой фазы.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ переработки жидких продуктов полукоксования углеводородсодержащего

сырья, полученных при температуре 500–550°C в 1 ч, путем жидкофазной гидрогенизации при температуре 450–470°C, давлении водорода 220–280 бар в присутствии катализатора, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, в качестве жидких продуктов полукоксования используют деготь полукоксования загрязненных нефтью донных отложений, углеводородсодержащих шламов, в качестве катализатора используют полученный в процессе полукоксования полукокк, взятый в количестве 1 мас. % от исходных жидких продуктов, и процесс проводят при соотношении водород : исходное сырье, равное 2000 л/кг, и удельном расходе исходного сырья 1 кг/л.ч.

Редактор И. Стеценко

Составитель
Техред М. Моргентал

Корректор О. Гуси

Заказ 3392

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101