

Vynález se týká způsobu přeměňování uhlovodíkových frakcí nacházejících se částečně nebo zcela v kapalné fázi, v přítomnosti plynů s obsahem vodíku a jednoho nebo více katalyzátorů, na složky topného plynu, složky pohonných hmot, suroviny k výrobě pohonných hmot nebo petrochemické surové produkty, popříp. meziproducty.

Způsob nachází použití v procesu hydro-rafinace a/nebo hydroštěpení uhlovodíkových frakcí.

Je známo, že se ropné frakce pomocí katalytické hydrorafinace a/nebo katalytického hydroštěpení mohou přeměňovat na složky pohonných hmot, složky topných olejů, na suroviny k výrobě pohonných hmot nebo na petrochemické surové produkty, popříp. meziproducty.

Známé způsoby hydrorafinace, jak jsou například popsány v Chemical Engineering Progress 61, říjen 1965, str. 77 až 82, tamtéž 63, září 1967, Oil and Gas Journal 19. 5. 1969, str. 131 až 139, tamtéž 16. 5. 1977, str. 146 až 165, Bulletin of The Japan Petroleum Institute sv. 13, č. 1, květen 1971, Hydrocarbon Processing sv. 51, č. 9, září 1972, str. 154 až 164, tamtéž sv. 53, č. 9, září 1974, str. 140 až 151, tamtéž sv. 58, č. 10, říjen 1979, str. 137 až 142, US patentní spis č. 34 15 737, US patentní spis č. 36 68 112, US patentní spis č. 36 91 059, US patentní spis č. 36 91 067, DOS č. 23 30 385, vyžadují jako reakční podmínky tlaky mezi 1 a 20 MPa, teploty mezi 550 K a 720 K a poměry cirkulačního plynu — produkt 100 až 2000 Nm³/m³.

Známé způsoby hydroštěpení, jak jsou například popsány v US patentním spisu č. 36 20 962, v Oil and Gas Journal 20. 3. 1967, str. 170, tamtéž 31. 5. 1971, str. 70 až 73, Hydrocarbon Processing, sv. 51, č. 9, září 1972, str. 139 až 146, tamtéž sv. 53, č. 9, září 1974, str. 126 až 132, tamtéž sv. 57, č. 5, květen 1978, str. 117 až 121, pracují v reakční zóně při tlacích mezi 5 a 25 MPa, teplotách mezi 580 a 730 K a poměrech cirkulačního plynu — produkt mezi 500 až 3000 Nm³/m³.

Podle Petroleum Processing Handbook 1967 Mc Graw-Hill Inc str. 5 až 16 je při parciálních tlacích vodíku nad 0,7 MPa možné používání uhlíkových ocelí, které jsou z hlediska nákladů příznivé, pouze ještě ve spodním teplotním rozmezí. Zejména v teplotním rozmezí nad 470 K vyžaduje závislost parciálních tlaků sirovodíku a vodíku nutnost použití vysocelegovaných, nákladných ocelí na zařízení k hydrorafinaci, popřípadě hydroštěpení. Zařízení proto nutně sestávají z podstatné části z vysocelegovaných ocelí.

Aby se přeměňované suroviny a plyny obsahující vodík přivedly na žádanou, popříp. potřebnou teplotu, zahřívají se obvykle pomocí výměny tepla s reakčními produkty, jakož i pomocí zahřívání v plynových nebo olejových pecích. Využití obsahu tepla reakčních produktů k zahřívání přeměňova-

ných surovin a plynů obsahujících vodík se za účelem minimalizace potřeby energie provádí pokud možno nejvíce tak, že se v mnoha případech účastníci reakce, až na málo stupňů pod potřebnou reakční teplotu, zahřívají výhradně pomocí výměny tepla. K docílení potřebné reakční teploty je však v každém případě ještě nutná samostatná pec.

Odlučování reakčních produktů se provádí známým způsobem stupňovitě v horkých odlučovacích a studených odlučovačích, přičemž podle DD hospodářského patentu č. 148 887 je příznivé praní cirkulačního plynu částí příslušného kondenzátu ze studeného odlučovače.

Úprava žádaných odlučovacích podmínek se obvykle realizuje částečným oběhem výměníku tepla, jak je znázorněno v obr. 1. Tato Bypass — změna přináší tu nevýhodu, že relativně studené a relativně horké produkty se postupně nacházejí v hraničním rozmezí nad 0,7 MPa, důležitém pro volbu zařízení a tím pro náklady při parciálních tlacích vodíku, čímž nastávají buď problémy materiálové odolnosti, popříp. se vyžaduje nákladné řešení a celkové obložení pro vyšší teplotu.

Při dnes obvyklých velikostech zařízení mezi 500 a 3000 kt suroviny za rok je sice výměna tepla mezi směsmi vstupujícími do reaktoru a směsmi z reaktoru vystupujícími jednoproudová i když přenos tepla vyžaduje spojení za sebou více výměníků tepla, pec nutná v každém zařízení však je z důvodů omezení ztráty tlaku, jakož i zejména kvůli maximálně přípustnému průměru potrubí dvou, popříp. víceproudová. Omezení průměru trubek pecních hadů vyplývá zejména z maximálně přípustného zatížení výhřevné plochy, maximálně přípustné teploty uvnitř trubek, maximálně přípustného teplotního gradientu v médiu nad průřez trubek, jak z procesních, tak také z cenových důvodů a technických možností.

Poněvadž se ropné frakce přicházející při způsobech hydrorafinace, popříp. hydroštěpení k nasazení při reakčních podmínkách pouze částečně odpařují nebo se neodpařují téměř vůbec, je směs vodík — uhlovodík zahřívána v peci směsí dvoufázovou. To má za následek, že se v praktickém provozu pece nedosáhne stejnoměrného rozdělení směsi plyn — kapalina na jednotlivé pecní proudy. Tento jev je významný zejména při jinak, z energetických důvodů požadovaném minimálním podílu cirkulačního plynu obsahujícího vodík. Nestejnoměrný proudový vtok vede k místnímu přehřívání, nežádoucím krakovacím a kondenzačním reakcím, karbonizaci, a tím nakonec k ucpávání jednotlivých trubkových hadů, takže se provoz musí přerušovat. Směs uhlovodíků má také v následující reakční zóně větší sklon k tvorbě koksu a usazenin na katalyzátoru, čímž dochází ke zvýšeným ztrátám tlaku v reaktoru a ke ztrátám aktivity katalyzátoru. Poněvadž v zajímavém rozmezí tlaku a

teploty není stejnoměrný vtok pecních proudů se směsí plyn — kapalina pomocí regulace množství možný s dosud použitelnými technickými prostředky, bylo v některých případech jako alternativa zvoleno separátní zahřívání plynů obsahujících vodík a ropných frakcí nacházejících se částečně nebo úplně v kapalně fázi v samostatných pecích, popsané mimo jiné v Hydrocarbon Processing, sv. 58, č. 5, květen 1979, str. 108. Tato technologie však je vzhledem k používání dvou pecí cenově i energeticky nákladná. Zahřívání ropných frakcí na teploty nad 600 K bez přítomnosti vodíku přináší nebezpečí nežádoucích krakovacích a karbonizačních reakcí. Mimo to se touto technologií neplní požadavek na energeticky a cenově příznivé řešení regulace podmínek pro odlučování reakčních produktů.

Cílem vynálezu je provozuschopný způsob přeměňování uhlovodíkových frakcí nacházejících se částečně nebo zcela v kapalně fázi, v přítomnosti plynů obsahujících vodík a jednoho nebo více katalyzátorů na složky topných olejů, složky pohonných hmot, suroviny k výrobě pohonných hmot nebo petrochemických surovin, popřípadě meziproductů se zlepšenými technicko-ekonomickými ukazateli, se zvýšenou spolehlivostí a flexibilitou, ve velkotechnickém procesu hydrorafinace a/nebo hydroštěpení.

Úkol vynálezu spočívá v tom, aby se změnou technologie v procesu hydrorafinace a/nebo hydroštěpení vyvinul efektivnější a provozně spolehlivější způsob přeměny uhlovodíkových frakcí nacházejících se částečně nebo zcela v kapalně fázi, v přítomnosti plynů obsahujících vodík a jednoho nebo více katalyzátorů na složky topných olejů, složky pohonných hmot, suroviny k výrobě pohonných hmot nebo petrochemické suroviny, popřípadě meziproducty.

Úkol se podle vynálezu řeší tím, že se surovina sestávající v podstatě z uhlovodíků nacházejících se částečně nebo zcela v kapalně fázi dělí v alespoň dva a s počtem proudů pece nacházející se před reaktorem identický počet dílčích proudů stejného množství, při parciálních tlacích vodíku nad 0,7 MPa a při teplotách pod 520 K se napřed smíchá s plyny obsahujícími vodík rozdělenými ve stejný počet dílčích proudů stejného množství, pak se v protiproudu se směsí reakčních produktů, potom v peci zahřeje na reakční teplotu a po reakci se částečně ochladí pomocí výměny tepla s reaktanty, načež se zchladí na teplotu příznivou pro odlučování reakční směsi nad 410 K pomocí výměny tepla s ještě nerozděleným proudem suroviny.

Příklad provedení

Varianta 1

Varianta 1 se týká známé technologie k přeměně uhlovodíkových frakcí v přítom-

nosti plynů obsahujících vodík a jednoho nebo více katalyzátorů.

Jak je znázorněno na obr. 1 míchají se těžké ropné frakce 1 s 463 K a plyn obsahující vodík s 433 K a 6,84 MPa, ve výměnících tepla A, B, C, D a E zapojených za sebou, se zahřeje na 633 K a při vstupu do pece F čtyřmi proudy se bez regulace dělí na pecní proudy. V peci F se směs zahřeje na celkem 668 K. Jako důsledek nestejnoměrného rozdělení směsi plyn — kapalina jsou výstupní teploty z pecí jednotlivých proudů se 703 K, 650 K, 683 K, popříp. 656 K, relativně rozdílné. Pak se v reaktoru G při 6,0 MPa provede hydrokatalytická přeměna. Směs reakčních produktů opouští na základě převážně exotermně proběhlých reakcí reaktor s 683 K a v plášťovém prostoru výměníků tepla E, D, C, B a A se ochladí na energeticky příznivou odlučovací teplotu k dělení plynného produktu 3 a kapalného produktu 4 o 513 K. Upravení a udržování žádané teploty 513 K v horkém odlučovači H se realizuje částečným oběhem výměníků A, B, C, D a E, tj. dílčí proud těžké ropné frakce 1 se do směsi plyn — kapalina přimíchá teprve před vstupem do pece F.

Poměr tlaků plynu 2 před místem míchání a plynu 3 opouštějícího horký odlučovač H určující stlačení plynu 2 obsahujícího vodík a vedeného v cirkulaci činí

$$\frac{6,84 \text{ MPa}}{5,62 \text{ MPa}} = 1,21708$$

Tlaková diference je 1,22 MPa. Tyto hodnoty se vztahují na pracovní dobu zařízení 180 dnů při nasadě 200 Nm³/h těžkého ropného destilátu a 80 000 Nm³/h plynů obsahujících vodík. Toto množství plynu bylo nastaveno 124. dne, když 118. dne při původním množství plynu 60 000 Nm³/h muselo být zařízení dáno mimo provoz kvůli zástavě jednoho pecního proudy.

Varianta 2

Varianta 2 odpovídá použití řešení podle vynálezu. Jak je znázorněno na obr. 2, těžká ropná frakce 1 se 463 K se v trubkovém prostoru výměníku tepla A výměnou tepla se směsí reakčních produktů zahřeje na 503 K, pak se rozdělí ve čtyři stejné dílčí proudy a smíchá se při 6,36 MPa a 433 K s plynem obsahujícími vodík 2, rovněž rozdělenými na čtyři dílčí proudy. Potom se směs ve čtyřech paralelních prouděch ve výměnících tepla B, C, D a E zahřeje na 633 K a v peci F, opět čtyřproudě, se zahřeje na teplotu vstupu do reaktoru 668 K. Teploty na výstupu z pece s hodnotami 668,8/667,7/668,1/667,5 K ležící nejbliže u sebe pro jednotlivé proudy, zajišťují velmi stejnoměrné rozdělení směsi plyn — kapalina na jednotlivé pecní proudy, takže je vyloučeno přehřátí rozdílnými proudovými množstvími. Při 6,0 MPa probíhá hydrokatalytická

▪ přeměna v reaktoru G. Směs reakčního produktu opouští reaktor s 683 K a v plášťovém prostoru výměníku tepla B, C, D a E se ochladí na 538 K. Energeticky příznivé odlučovací podmínky pro dělení plynného produktu 3 a kapalného produktu 4 v horkém odlučovači H se nastaví pomocí výměny tepla s těžkou ropnou frakcí 1 ve výměníku A, přičemž je možný částečný oběh s těžkou ropnou frakcí 1. Horký odlučovač H pracuje při 513 K a 5,84 MPa.

Poměr tlaků plynu s obsahem vodíku 2 před mícháním s těžkou ropnou frakcí 1 a plynu 3 opouštějícího nádrž H je

$$\frac{6,36 \text{ MPa}}{5,84 \text{ MPa}} = 1,08904$$

Tlaková diference je 0,52 MPa.

Tyto hodnoty se vztahují na 180. pracovní den zařízení při 200 Nm³/h násady těžké ropné frakce a 60 000 Nm³/h v cirkulaci vedených plynů obsahujících vodík. Do té doby bylo zařízení v nepřetržitém provozu. Problémy nenastaly.

Výhody řešení podle vynálezu oproti variantě 1 jsou:

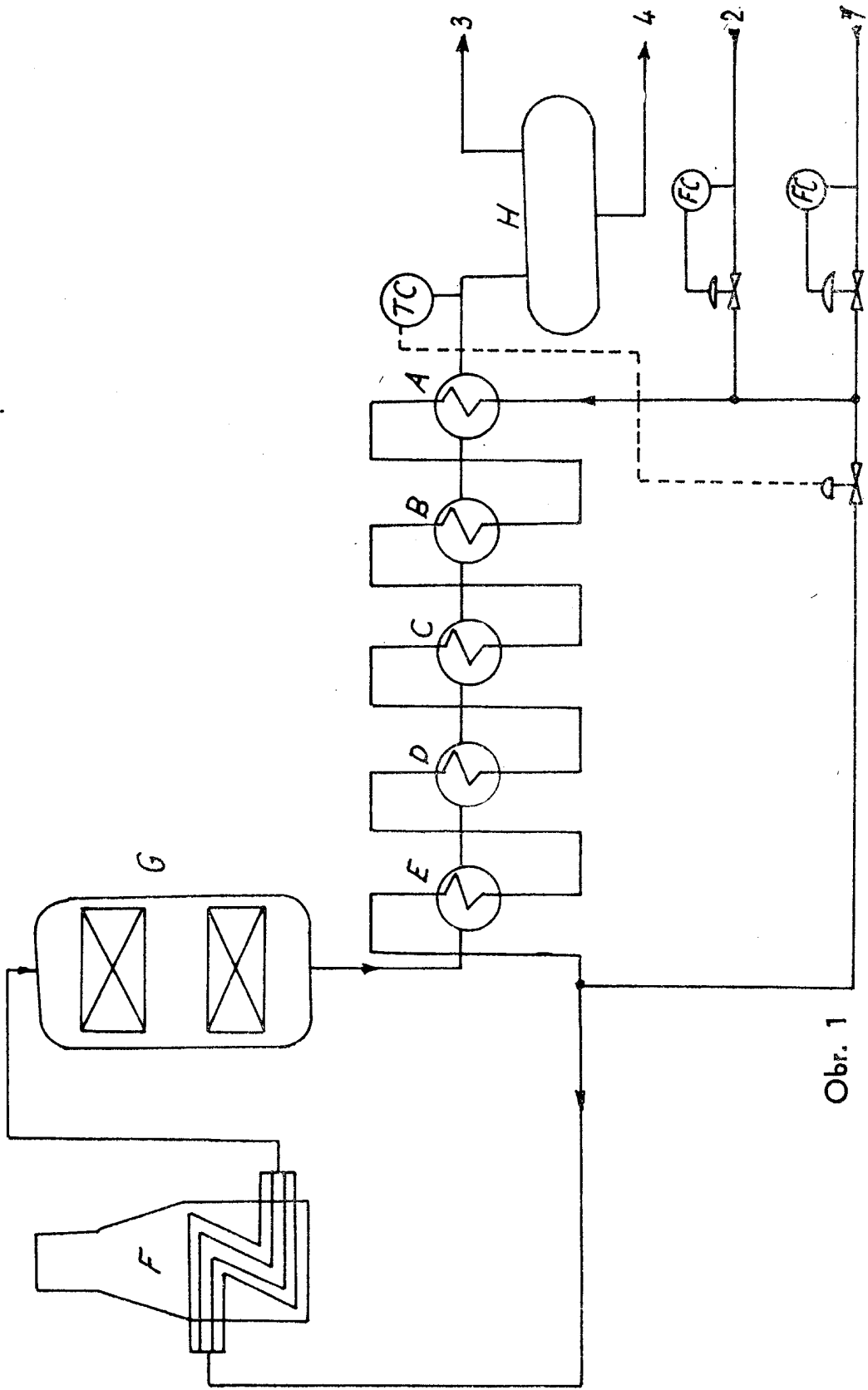
- vyšší spolehlivost a bezporuchovost provozu při nasazení nejtěžších ropných frakcí a při minimální cirkulaci plynů obsahujících vodík,
- snížení minimálně nutného množství cirkulujícího plynu o 25 %,
- vyloučení místních přehřátí v pecních trubkách nepravidelným vtokem, a tím zabránění zástavě proudění, popřip. silnému růstu ztrát tlaku v peci a reaktoru,
- snížení sklonu ke karbonizaci reaktantů, a tím delší životnost katalyzátoru,
- zlepšení kvality produktu, popřip. dosažení vyššího stupně přeměny,
- menší spotřeba energie, zejména o 25 proc. menším potřebným množstvím cirkulačního plynu a o 60 % menším nákladem na stlačování vzhledem k menšímu tlakovému poměru.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

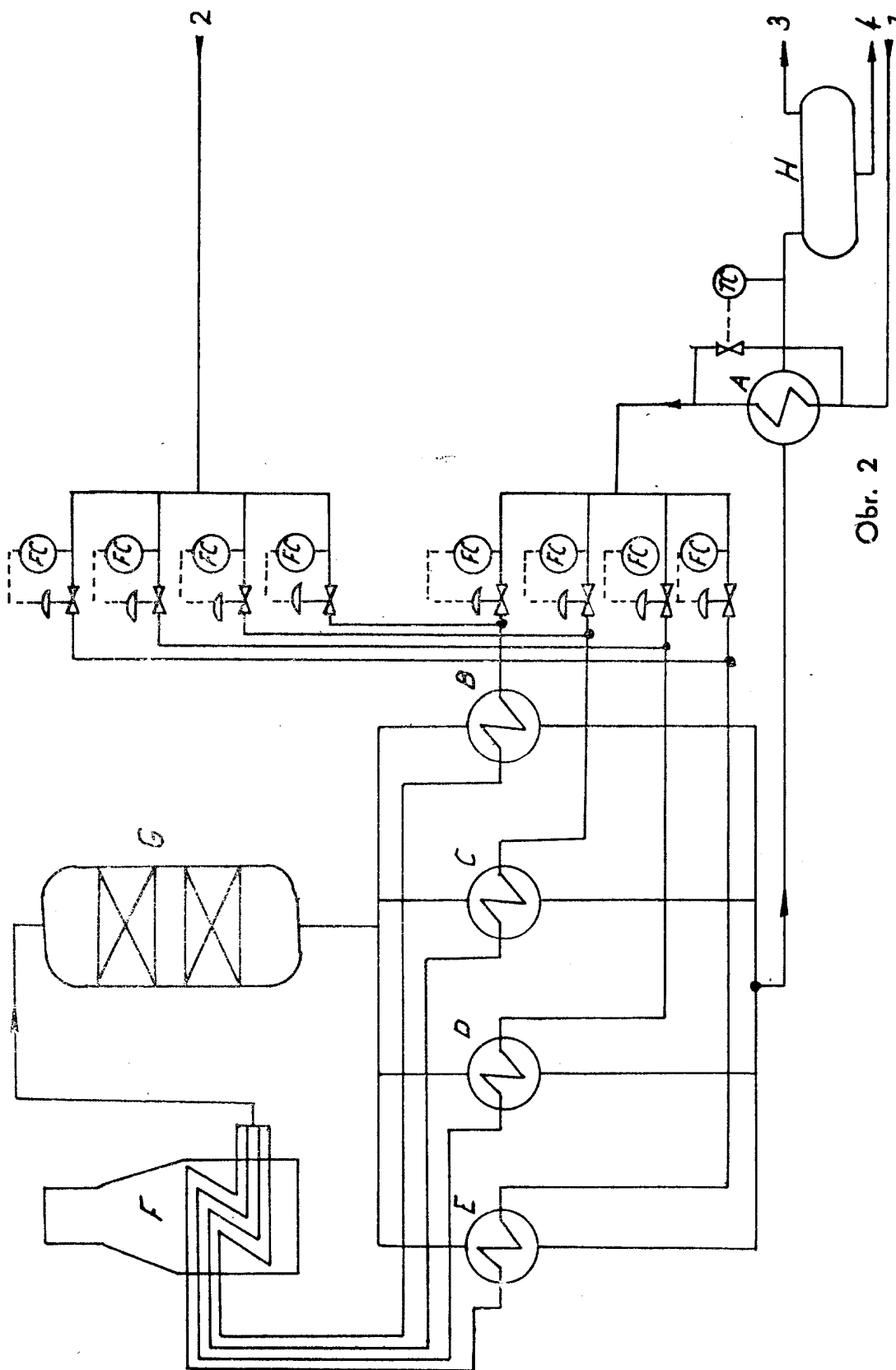
Způsob přeměňování uhlovodíkových frakcí nacházejících se částečně nebo zcela v kapalně fázi, v přítomnosti plynů obsahujících vodík a jednoho nebo více katalyzátorů v procesu hydrorafinace a/nebo hydroštěpení na složky topných olejů, složky pohonných hmot, suroviny k výrobě pohonných hmot nebo petrochemické surové produkty, popřip. meziprodukty, vyznačený tím, že se přeměňovaná surovina dělí v alespoň dva a s počtem proudů pece nacházející se před reaktorem identický počet dílčích proudů

dů stejného množství, při parciálních tlacích vodíku nad 0,7 MPa a při teplotách pod 520 K se napřed smíchá s plynem obsahujícími vodík rozdělenými ve stejný počet dílčích proudů stejného množství, pak se v protiproudu se směsí reakčních produktů, potom se v peci zahřeje na reakční teplotu a po reakci se částečně ochladí pomocí výměny tepla s reaktanty, načež se zchladí na teplotu příznivou pro odlučování reakční směsi nad 410 K pomocí výměny tepla s ještě nerozděleným proudem suroviny.

2 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2