



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 05 80
(21) PV 3756-80
(89) 148887, DD
(32)(31)(33) 27 06 79 (WP C 10 G/213905), DD

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 01 04 85

(11) **231 103**
B1

(51) Int. Cl.³
C 10 G 45/04

(75) FRANKE HERMANN dr., SCHÜTTER HARTMUT dipl. ing., BIERWAGEN HANS ,
Autor vynálezu DÖHLER ERHARD dipl. ing., HERGETH HEINZ, LORENZ CHRISTIAN,
REBBE MANFRED dipl. ing.; WRABETZ GÜNTER dipl. ing., POHL DIETRICH dipl. ing.,
KÖHLER RICHARD dr. dipl. ing., WITKOPF MANFRED dipl. ing., LIMMER HEINZ,
SACHSE JÜRGEN dipl. ing., SCHWEDT/ODER, BECKER KARL dr. BAD KÜSEN,
JOHN HEINO dr., HALLE, BERROUSCHOT HANS-DIETER, WEISSENFELS, (DD)

(54) Způsob hydrogenační rafinace vysokovroucích uhlovodíkových olejů

Vynález se týká způsobu hydrogenační rafinace vysokovroucích uhlovodíkových olejů, používaných jako suroviny při katalytickém krakování při výrobě benzínu nebo jako suroviny pro výrobu topných olejů s nízkým obsahem síry. B důsledku nalezených příznivých parametrů způsobu separace rafinátu z produktu je tento způsob hydrogenační rafinace velmi ekonomický.

Название изобретения

Метод гидроафинирования высококипящих углеводородных фракций

05.Х	006	0432	С
------	-----	------	---

Область применения изобретения

Изобретение касается метода гидроафинирования высококипящих углеводородных фракций, предпочтительно нефтяных дистиллятов и деасфальтатов, полученных путем вакуумной перегонки остатков атмосферной перегонки и используемых в качестве сырья для установок каталитического крекинга, с целью получения бензина, или в качестве сырья для получения малосернистых котельных топлив.

Характеристика известных технических решений

Известно, что вследствие требований закона по охране окружающей среды, относительно снижения эмиссии SO₂, высококипящие углеводородные фракции должны подвергаться каталитическому гидроафинированию для уменьшения содержания серы.

Известные способы гидроафинирования, преимущественно описанные в DE-OS I 922 I6I и DD-PS I04 809, требуют ведения процесса при давлениях около 10 М Па, температурах около 650 К и расходах водорода 0,7-1,0 вес.% с применением катализаторов, в основном состоящих из соединений Ni, Mo и Co на Al₂O₃ - носителях с содержанием SiO₂ не менее 2 вес.%.

Благодаря относительно низкой температуре нежелательная реакция гидрокрекинга должна заглушаться в процессе. При этом ограничивается обусловленное экзотермической реакцией повышение температуры, благодаря введению значительных количеств холодного газа в один или несколько промежуточных слоев катализатора реактора. Этот процесс имеет тот недостаток, что из рафинируемого исходного продукта недостаточно хорошо удаляются металлические соединения, в частности соединения Ni и V и что эти соединения в последующей установке FCC вредно действуют на расход катализатора и на превращение и на выход бензина.

Кроме того, употребление водорода очень большое, так что получается большие затраты на эксплуатации установки.

Большие затраты, необходимые для гидроафинирования в целом, не компенсируются прибылью выхода, появляющейся при переработке предварительно рафинированных исходных продуктов на установках FCC.

Цель изобретения

Целью изобретения является создание эффективного метода гидро-рафинирования высококипящих углеводородных фракций с улучшенными технико-экономическими показателями для получения смесей углеводородов, которые перерабатываются со специфическими преимуществами в установках ГСС или применяются для изготовления малосернистых мазутов.

Изложение сущности изобретения

Задача изобретения состоит в том, чтобы при помощи технологических изменений эффективнее сконструировать метод гидро-рафинирования высококипящих углеводородных фракций.

Задача решается благодаря тому, что, прежде всего, гидро-рафинирование, преимущественно дистиллятов нефти и деасфальтатов, которые были получены при вакуумной дистилляции, проводятся, как известно, при парциальном давлении водорода, равном от $3 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ Па и температуре 650-700 К, сырьевой нагрузке катализатора, равной I - $4 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ час}$, соотношении газ/продукт, равном 200-600 м^3 в норм.сост./ м^3 в присутствии катализатора, который содержит как минимум 2 вес.% SiO_2 в смеси с Al_2O_3 и элементы VI^{-ой} и VIII^{-ой} побочной группы ПСЭ в сульфидной форме, обнаруживает поверхность в 150-300 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем пор, равный минимум 0,5 $\text{см}^3/\text{г}$.

После этого производится, согласно изобретению, сепарация рафината из реакционного продукта в две ступени при 493-523 К и 308-323 К, причем конденсат второй сепарационной ступени в соотношении 0,001 м^3 к I, 5-3,0 м^3 циркулирующего газа в нормальном состоянии подводится в качестве моющей жидкости к циркуляционному контуру газа.

Пример осуществления изобретения

Опыт I

Опыт I касается известной технологии рафинирования. Тяжелый нефтяной дистиллят I и водородосодержащий, циркуляционный газ 4 с парциальным давлением водорода 7,1 М Па смешивается при 10,4 М Па в соотношении 350 м^3 циркуляционного газа в

нормальном состоянии к 1 м^3 дистиллята, подогревается в подогревателе А до 630 К и контактируется в реакторе гидрорафинирования В с известным катализатором М, контактом 8199 (M&B Leuna-Werke, Leuna - ДДР) при нагрузке катализатора 1,2 объемных частиц жидкости в час на 1 объемную частицу катализатора. Смесь рафинат-газ 5 охлаждается в теплообменнике С до 513 К. В горячем сепараторе D происходит при давлении 9,2 М Па разделение на рафинат 8 и циркуляционный газ 7. В теплообменнике Е осуществляется охлаждение циркуляционного газа 7 до 225 К. В холодном сепараторе F разделяется смесь циркуляционный газ-конденсат при давлении 9,0 М Па на циркуляционный газ 9 и конденсат 10. У конденсата 10 понижается в отстойнике G давление до 0,6 М Па. Рафинат 8, конденсат 11 и газ понижения давления 13 выводятся из установки. Циркуляционный газ 9 очищается на частичной установке I от продуктов реакции 14, в частности от сероводорода. Из обессеренного циркуляционного газа 15 удаляется из циркуляции частичный поток 16 для поддержания парциального давления водорода, равного 7 М Па, другая часть объединяется со свежим газом 2 и уплотняется циркуляционным компрессором К. Частичный поток 3 служит в реакторе В холодным газом. Насос Н, а также частичный поток 12 фигуры I отпадают при описанной в опыте I известной технологии очистки.

Опыт 2

Опыт 2 соответствует полному применению изобретения. Тяжелый нефтяной дистиллят I и циркуляционный газ 4 с парциальным давлением водорода 4,75 М Па перемешивается при 6,8 М Па в соотношении 350 м^3 циркуляционного газа в нормальном состоянии к 1 м^3 дистиллята, подогревается в подогревателе А до 655 К и контактируется в реакторе гидрорафинирования В с новоразработанным катализатором L при контактной нагрузке $2 \text{ м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{час}$. Смесь рафинат-газ 5 охлаждается в теплообменнике С до 513 К. В горячем сепараторе D производится при 5,2 М Па разделение на рафинат 8 и циркуляционный газ 7. В теплообменнике Е происходит охлаждение циркуляционного газа 7 и впрыснутого частичного потока 12 до 312 К. В холодном сепараторе F разделяется смесь циркуляционный газ - конденсат - промывочная жидкость при

5,0 М Па на циркуляционный газ 9 и конденсат-промывочная жидкость IO.

Поток IO в сосуде разрежения давления 6 разрежается до давления 0,6 М Па. Подавляющая часть смеси промывочная жидкость-конденсат используется в качестве частичного потока ¹² для промывки циркуляционного газа, другая часть выводится вместе с рафинатом 8 в виде потока II из установки.

Дальнейшая технология соответствует опыту I при соответственно измененных давлениях.

Преимуществами по сравнению с опытом I являются:

- сокращение количества свежего газа 2 на 31% относительно, холодного газа 3 на 43% относительно и избыточного газа I6 на 42% относительно;
- снижение содержания ванадия или никеля в рафинате от 0,5 или 0,6 до менее, чем 0,1 ппм ванадия, или менее, чем 0,1 ппм никеля абсолютно;
- снижение расхода водорода на 30% относительно;
- уменьшение старения катализатора на 45% относительно;
- повышение выхода бензина при использовании рафината в процессе FCC на 6,5% относительно;
- повышение ROZ/бензина FCC на 1,1 единицы;
- удлинение срока службы катализатора в процессе FCC в 4 раза.

При использовании изобретения появляются, по сравнению с известными методами гидроафинирования, следующие технические и/или экономические преимущества:

- снижение затрат на капиталовложения и эксплуатацию установки гидроафинирования за счет уменьшенного расхода водорода;
- улучшение качества рафината со специфическими положительными воздействиями на FCC-процесс и FCC-продукты;
- снижение потребности в энергии, а тем самым расходов на капиталовложения и эксплуатацию устройств для транспорта холодного газа вследствие сильно пониженной экзотермии реакции из-за повышенной температуры реакции и в связи с этим уменьшенной потребности в холодном газе для установления низкого градиента температуры реакции над реактором;

¹² / (Research-Oktan Zahl)

- упрощение и улучшение технологического режима получения, регенерации и применения специальной промывочной жидкости для снижения реакции легких углеводородов, предпочтительно число-С I-5 в циркуляционном газе благодаря конденсации промывочной жидкости из циркуляционного газа на подходящем месте и затем снижение давления при специальных давлениях и специальных температурах.

Таблица I

		Опыт I	Опыт 2
Масса исходного продукта	кг/ч	117000	117000
Соотношение газ-продукт	м ³ в н.с./м ³	350	350
Температура на входе в реактор	К	630	656
Контактная нагрузка	м ³ /м ³ . час	1,2	2,0
Давление в реакторе, вход	МПа	9,81	5,88
Кол-во свежего газа	кг/час	5310	3672
Концентрация Н ₂ в свежем газе	об.%	80	80
Расход водорода	кг/час	899	633
Парциальное давление Н ₂ , вход в реактор	МПа	5,95	3,56
Масса холодного газа	кг/час	14100	8000
Масса избыточного газа	кг/час	3517	2046
Масса циркуляционной промывочной жидкости	кг/час	-	25000
Старение катализатора	К/день	0,11	0,06
Сера в исходном продукте	вес.%	2,0	2,0
Сера в рафинате	вес.%	0,25	0,25
Ванадий в исходном продукте	вес.%	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Ванадий в рафинате	вес.%	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$
Никель в исходном продукте	вес.%	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Никель в рафинате	вес.%	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$
Фракционный состав			
Исходный продукт	К	360	360
- начала кипения	К	440	440
- 50 об.%	К	440	440
- конец кипения	К	530	530
Выход бензина из рафината в микроиспытании	вес.%	39,3	42,4
ROZ FCC-бензина	ROZ	91,1	92,2

Формула изобретения

Метод гидроафинирования высококипящих углеводородных фракций, предпочтительно нефтяных дистиллятов и деасфальтатов, полученных вакуумной перегонкой, проводится при парциальном давлении водорода $30 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ Па и температуре 650–700 К, сырьевой нагрузке катализатора 1–4 м³/м³. час, соотношении газа к продукту 200–600 м³ в нормальном состоянии/м³ в присутствии катализатора, содержащего как минимум 2 вес.% SiO₂ в смеси с Al₂O₃ и элементы 6-ой и 8-ой побочных групп ПСЭ в сульфидной форме, обнаруживающего поверхность 150–300 м²/г и объем пор не менее 0,5 см³/г, отличающийся тем, что выделение рафината из продукта реакции производится в две ступени при 493–523° К и 308–328 К, причем конденсат второй ступени выделения возвращается в соотношении 0,001 м³ к 1,5 – 3 м³ в н.с. циркуляционного газа в качестве промывочной жидкости в циркуляционный контур газа.

Аннотация

Метод гидрорафинирования высококипящих углеводородных фракций.

Изобретение касается метода гидрорафинирования высококипящих углеводородных фракций, используемых в качестве сырья на установках каталитического крекинга для получения бензина или в качестве сырья для производства малосернистых котельных мазутов. Благодаря найденным благоприятным параметрам метода на ступени отделения рафината от продукта реакции выявляется очень экономный метод гидрорафинирования.

Předmět vynálezu

Způsob hydrogenační rafinace vysokovroucích uhlovodíkových olejů, zejména ropných destilátů a odasfaltovaných zbytků, které jsou připraveny vakuovou destilací, se provádí při parciálním tlaku vodíku $30 \cdot 10^6$ až $5 \cdot 10^6$ Pa a teplotě 650 až 700 K, katalyzátoru v množství 1 až $4 \text{ m}^3/\text{m}^3$ hod., poměru plyn/produkt v rozmezí 200 až 600 m^3 v normálním stavu/ m^3 v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje nejméně 2 % hmotnostní kysličníku křemičitého ve směsi s kysličníkem hlinitým a prvky šesté a osmé skupiny prvků ve formě sulfidů, který vykazuje povrch 150 až $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a porézností $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, vyznačující se tím, že se separace rafinátu z reakčního produktu provádí ve dvou stupních při teplotách 493 až 523 K a 308 až 328 K, přičemž kondenzát z druhého separačního stupně se vrací v poměru $0,001 \text{ m}^3 / 1,5$ až $3,0 \text{ m}^3$ v normálním stavu cirkulačního plynu jako promývací roztok do cirkulačního plynu.

1 výkres

3756-80

BRNO PRO VYVÁLEZY A OBJEVY

PRV	OS		
OSOBNÍ/POSTA			
PRIL	UJVAR	REF	VYŘIZ

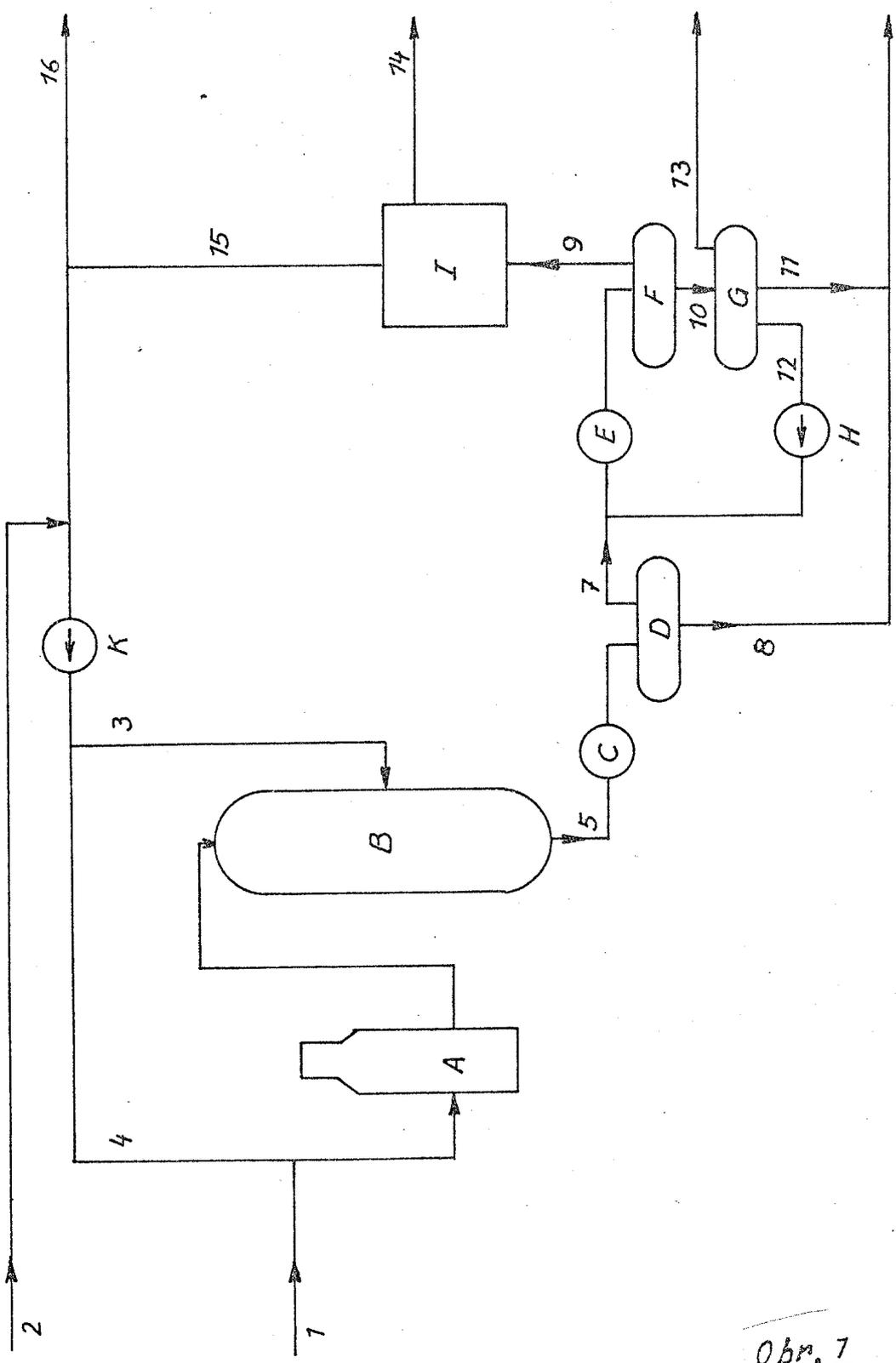
28. V. 80

DOŠLO

024811

of

231103



Obr. 7

A