



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2001102077/04**, **24.01.2001**

(24) Дата начала действия патента: **24.01.2001**

(30) Приоритет: **25.01.2000 DK PA200000118**

(45) Опубликовано: **27.04.2005 Бюл. № 12**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0239310 A1, 30.09.1987. EP 0940464 A3, 24.11.1999. US 5183556 A, 02.02.1993. US 4973396 A, 27.11.1990. US 5925239 A, 20.07.1999. RU 2079540 C1, 20.05.1997.**

Адрес для переписки:

**103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР  
 Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,  
 Сапельников и партнеры", Квашнину В.П.**

(72) Автор(ы):

**ЦОЙТЕН Пер (ДК),  
 КУПЕР Бэрри Х (ДК)**

(73) Патентообладатель(ли):

**ХАЛЬДОР ТОПСЭЕ А/С (ДК)**

### (54) СПОСОБ Понижения содержания соединений серы и полиароматических углеводородов в углеводородном сырье

(57) Реферат:

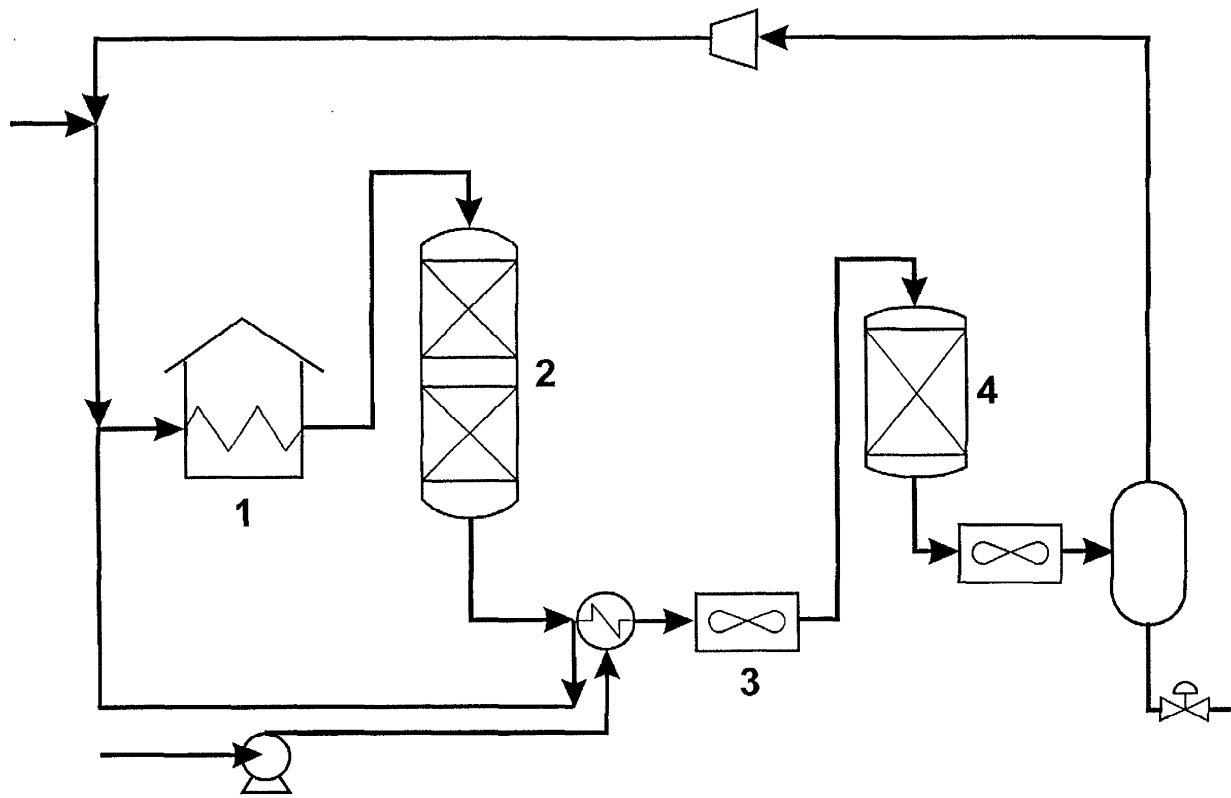
Использование: Нефтепереработка. Сущность: углеводородное сырье, имеющее интервал кипения между 200 и 600°C, контактируют с водородом над катализатором гидроочистки при условиях гидроочистки. Выходящий после гидроочистки

поток охлаждают и контактируют над катализатором гидроочистки в реакторе доочистки при температуре, достаточной для понижения содержания полиароматических углеводородов. Технический результат: упрощение технологии процесса. 6 з.п. ф-лы, 4 табл., 1 ил.

RU 2 2 5 0 9 1 7 C 2

RU 2 2 5 0 9 1 7 C 2

RU 2 2 5 0 9 1 7 C 2  
7 1 6 0 5 2 2



RU 2 2 5 0 9 1 7 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001102077/04, 24.01.2001

(24) Effective date for property rights: 24.01.2001

(30) Priority: 25.01.2000 DK PA200000118

(45) Date of publication: 27.04.2005 Bull. 12

Mail address:

103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR  
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,  
Sapel'nikov i partnery", Kvashninu V.P.

(72) Inventor(s):

TsOJTEN Per (DK),  
KUPER Behri Kh (DK)

(73) Proprietor(s):

KhAL'DOR TOPSEHe A/S (DK)

(54) **METHOD FOR REDUCING Sulfur AND POLYAROMATIC HYDROCARBON CONTENT IN HYDROCARBON RAW MATERIAL**

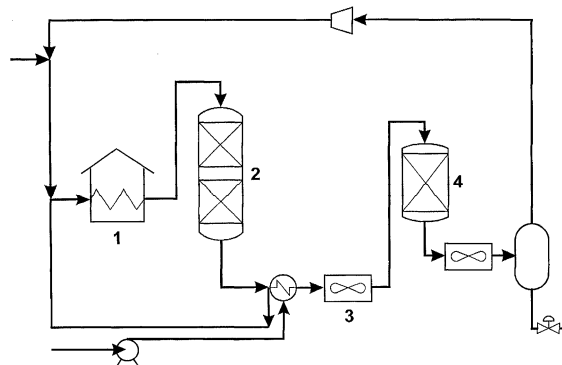
(57) Abstract:

FIELD: oil processing.

SUBSTANCE: hydrocarbon raw material with boiling point between 200°C and 600°C is brought into contact with hydrogen over hydropurification catalyst at hydropurification conditions. Hydropurification effluent is cooled and brought into contact over hydropurification catalyst in afterpurification reactor at temperature sufficient to reduce polyaromatic hydrocarbon content.

EFFECT: process with simplified technology.

6 cl, 4 tbl, 1 dwg, 3 ex



RU 2 250 917 C2

RU 2 250 917 C2

## Описание

## Предшествующий уровень техники

Настоящее изобретение относится к способу удаления серы и полиароматических соединений из газойля вакуумной перегонки гидроочисткой углеводородного сырья жидкофазного каталитического крекинга.

Много стран сужают границы содержания серы в бензине и дизельном топливе. Установки жидкофазного каталитического крекинга (ЖКК) являются главным источником бензина, но также главным источником серы в бензине и дизельном топливе. Более низкое содержание серы в топливе требует либо очистки сырья для ЖКК, либо очистки его продуктов.

Очистка продуктов ЖКК включает решение многих задач: очистку бензиново-лигроиновой фракции, очистку легкого рециклового газойля (ЛРГ) и очистку топочного газа для контроля выделения  $SO_x$ . Очистка сырья для установки ЖКК может увеличивать выходы и одновременно с этим понижать уровни содержания серы в бензине и дизельных топливах и уменьшать выделение  $SO_x$ . Повышение конверсии в установке ЖКК, происходящее благодаря очистке сырья, может расширять границы очистки нефти. Очистка продуктов, однако, не предоставляет преимуществ в выходах.

Таким образом, основная задача изобретения состоит в том, чтобы улучшить производство сырья ЖКК путем существенного уменьшения содержания соединений серы и азота и, в особенности, уменьшения содержания полиароматических углеводородов, и таким образом, улучшения крекируемости и конверсии и селективности установки ЖКК.

## Описание предшествующего уровня техники

Гидроочистка сырья ЖКК существенно снижает содержание серы в бензине, легком (ЛРГ) и декантированном масле. Это также снижает количество серы в углеродистых отложениях отработанного катализатора, которая получается при восстановлении выделений  $SO_x$  из регенератора. Для большинства видов сырья гидроочистка от умеренной до высокой может быть использована, чтобы достигнуть высокого уровня обессеривания (>90%) и значительно уменьшить содержание серы в продуктах ЖКК. Высокая степень обессеривания может быть необходимой, чтобы уменьшить содержание серы в углеродистых отложениях до уровня, близкого к нулю.

Хорошо известно, что удаление азота из сырья ЖКК дает преимущества в увеличении конверсии и выхода продуктов. Соединения азота отравляют активные центры катализатора ЖКК, увеличивают склонность катализатора к образованию углеродистых отложений и уменьшают выход ценных продуктов. Удаление азота гидроочисткой является более трудным, чем удаление серы. Чтобы достигнуть высокого уровня удаления азота (>70%), обычно требуется его степень от умеренной до высокой.

Полиароматические углеводороды (ПАУ) не подвергаются крекингу в установке ЖКК, а вместо этого подвергаются реакциям конденсации с образованием углеродистых отложений. ПАУ определяют как конденсированные полициклические ароматические соединения, содержащие два ароматических кольца или больше. Концентрация ПАУ может быть измерена методом анализа IP 391. Гидроочистка может насыщать ПАУ и образовывать нафтены и парафиновые соединения, которые более легко крекируются в ЖКК.

Это улучшает конверсию и выход продуктов. Другие моноароматические продукты гидрирования ПАУ устойчивы к крекингу в установке ЖКК, но теряют боковые цепи и дают высокооктановые компоненты в бензине ЖКК.

Диароматические структуры распределяются во всех жидких продуктах ЖКК и также превращаются в углеродистые отложения на катализаторе ЖКК. Триароматические и тетраароматические структуры либо превращаются в углеродистые отложения на катализаторе, либо распределяются в легком рецикловом газойле или в более тяжелой фракции ЖКК. Достижение максимума выхода бензина ЖКК и более легких ценных продуктов требует понимания того, как максимизировать превращение полициклических ароматических структур (ди+) в моноароматические или насыщенные циклические

структуры при гидроочистке сырья ЖКК.

Степень насыщения ароматики в сильной степени зависит от парциального давления водорода, типа катализатора и объемной скорости установки гидроочистки. Кинетические и термодинамические параметры удаления серы, азота и других загрязнений таковы, что  
5 повышение температуры приводит к конверсии этих загрязнений, Кинетика для этих загрязнений представляет собой необратимые реакции.

Типичными условиями для реактора предобработки ЖКК являются давление водорода 40-120 бар, средняя температура реактора 350-410 °С, часовая объемная скорость жидкости (ЧОСЖ) 0,5-2,5 м<sup>3</sup> нефтепродукта/м<sup>3</sup> катализатора/ч. Точные условия будут  
10 зависеть от типа сырья, требуемой степени обессеривания и желательной продолжительности эксплуатации. Температура реактора на свежем катализаторе (начало процесса) обычно находится у нижнего конца вышеуказанного интервала, и когда катализатор дезактивируется, температуру реактора повышают, чтобы компенсировать  
15 потерю активности катализатора.

Конец процесса обычно достигают, когда достигают технологической температуры реактора, которая определяется металлургией реактора. Чем ниже начальная температура процесса и чем выше конечная температура процесса, тем больше продолжительность эксплуатации катализатора для данной скорости дезактивации. Для специалиста по  
20 нефтепереработке продолжительность эксплуатации является очень важным фактором. Более короткая продолжительность эксплуатации означает более высокие издержки из-за более высокой скорости замены катализатора и относительно большего количества времени остановок (то есть времени простоя) для замены катализатора с потерей в результате дохода вследствие пониженного производства высококачественных бензиновых  
25 продуктов ЖКК.

Дальнейшее ограничение на продолжительность эксплуатации может быть наложено, если операции установки ЖКК требуют уменьшения содержания полиароматических углеводородов в дополнение к уменьшению содержания серы и азота. Соединения ПАУ легко реагирует в условиях гидроочистки. Тетраароматические и трициклические  
30 ароматические соединения гидрируются до моноароматических соединений. Моноароматические соединения медленно реагируют при обычных условиях предобработки ЖКК с образованием нафтенев.

Эти реакции являются обратимыми, и при высоких температурах реакции и низком давлении водорода конверсия соединений ПАУ является термодинамически ограниченной за счет равновесия. Вследствие этого конверсия соединений ПАУ в установке  
35 предобработки ЖКК, дающей сырье с низким содержанием серы и азота для установки ЖКК, может сначала увеличиваться при увеличении температуры реакции, а затем уменьшаться, когда температура увеличивается далее вследствие равновесных ограничений при высокой температуре.

Насыщение ароматики будет проходить через максимум, когда температура реакции увеличивается. Максимум идентифицируют как точку, где суммарная скорость насыщения ароматики равна нулю из-за действия прямых и обратных реакций.

Температура, при которой достигается равновесие ПАУ, будет зависеть от ряда факторов, включая давление водорода, содержание и состав подаваемых ПАУ и ЧОСЖ.

Таким образом, основная цель изобретения состоит в том, чтобы обеспечить способ для  
45 получения сырья ЖКК с низким содержанием серы и азота и с низким содержанием полиароматических углеводородов и тем самым увеличить выходы ЖКК, и в особенности получение бензина ЖКК.

Краткое содержание изобретения

Настоящее изобретение представляет собой способ уменьшения содержания соединений серы и полиароматических углеводородов в углеводородном сырье, имеющем  
50 интервал кипения между 200 и 600°С, который включает стадии:

(а) взаимодействия сырья с водородом над катализатором гидроочистки в условиях, которые являются эффективными в гидроочистке, и получении гидроочищенного

выходящего потока из гидроочищенного сырья, сероводорода и водорода;

(б) охлаждения выходящего потока и

(в) взаимодействия выходящего потока с катализатором гидроочистки в условиях, которые являются эффективными в гидрировании полиароматических углеводородов.

5       Способом согласно изобретению достигают низкого содержания ПАУ в сырье ЖКК с только небольшим дополнительным увеличением объема реактора и без уменьшения продолжительности эксплуатации. Сущность способа согласно изобретению состоит в  
охлаждении потока, выходящего из реактора гидроочистки, и пропускании охлажденного  
продукта через маленький реактор доочистки, содержащий подходящий катализатор.  
10       Содержание ПАУ в продукте, выходящем из реактора гидроочистки, уменьшается в реакторе доочистки вследствие более благоприятных условий равновесия при более низкой температуре. Следовательно, конечная температура процесса в главном реакторе гидроочистки не ограничивается содержанием ПАУ в продукте, выходящем из главного  
реактора, и для данной продолжительности процесса требуется меньший суммарный  
15       объем реактора (главный реактор гидроочистки плюс реактор доочистки). В другом варианте осуществления способа последний слой главного реактора гидроочистки эксплуатируют при более низкой температуре вместо того, чтобы использовать реактор доочистки. Процесс может быть использован для понижения содержания полиароматических углеводородов, и таким образом улучшают эффективность установки  
20       ЖКК вследствие улучшенной крекируемости сырья ЖКК, а также качество продуктов ЖКК.

      Подробное описание изобретения

      Нефтяные вакуумные дистилляты, используемые в настоящем изобретении, кипят в интервале 400-650°C и имеют содержание ПАУ в интервале 5-50 мас.%. Примеры  
25       нефтяных фракций включают газойли прямой вакуумной перегонки неочищенного вакуумного дистиллята и фракции вакуумной перегонки продукта процессов жидкофазного каталитического крекинга и термического крекинга, включая коксование, и их смеси. Способ особенно пригоден для смесей вакуумных дистиллятов, содержащих термически крекированные нефтепродукты и продукты ЖКК, потому что эти нефтепродукты обычно имеют высокое содержание ПАУ.

30       Схема процесса показана на чертеже. Сырье смешивают с водородом, нагревают в печи 1 и пропускают через реактор гидроочистки 2. Условия, используемые в реакторе гидроочистки, являются такими же, какие обычно используют для гидроочистки сырья ЖКК, то есть обычное давления водорода составляет 40-120 бар, обычная средняя температура реактора составляет 340-410 °С, обычная ЧОСЖ составляет 0,5-2,0  
35       м<sup>3</sup> нефтепродукта/м<sup>3</sup> катализатора/ч и обычное отношение газообразного водорода к нефтепродукту составляет 100-1000 м<sup>3</sup> (при н.у./м<sup>3</sup>).

      Поток, выходящий из установки гидроочистки, охлаждают до подходящей температуры теплообменом с сырьем установки гидроочистки 3 или другими способами перед вводом в  
40       реактор доочистки 4. Температура, используемая в реакторе доочистки, обычно может лежать в интервале от 300 до 375°C и обычно может быть, по меньшей мере, на 50°C ниже, чем температура на выходе из установки гидроочистки. ЧОСЖ в реакторе доочистки обычно может быть в интервале 2-20 м<sup>3</sup> нефтепродукта/м<sup>3</sup> катализатора/ч, а общее давление может быть на том же самом уровне, как в реакторе гидроочистки. Катализатор,  
45       используемый в реакторе гидроочистки, может быть любым катализатором, используемым для гидроочистки фракций нефти и известным специалистам. Катализатор содержит, по меньшей мере, один металл на пористой тугоплавкой неорганической окисной подложке. Примеры металлов, имеющих активность в гидроочистке, включают металлы из групп VIБ и VIII, например Co, Mo, Ni, W, Fe, и предпочтительно смеси Co-Mo, Ni-Mo и Ni-W.

50       Металлы используют в виде окисей или сульфидов. Примеры пористого материала, подходящего в качестве подложки, включают окись алюминия, алюмосиликат, алюмотитанат, природные и синтетические молекулярные сита и смеси их, предпочтительны окись алюминия и алюмосиликат.

      Катализатор, используемый в реакторе доочистки, может быть любым катализатором,

используемым для гидроочистки продуктов вакуумной дистилляции. Предпочтительными катализаторами являются Ni-Mo, Co-Mo и Ni-W на окиси алюминия. Активный металл катализатора может быть либо предварительно сульфированным или сульфированным *in situ* обычными методами перед использованием. Реакторная секция гидроочистки может состоять из одного или нескольких реакторов. Каждый реактор может иметь один или несколько слоев катализатора.

Функция реактора гидроочистки состоит прежде всего в уменьшении содержания в продукте серы, азота, металлов и уменьшении критической степени сжатия. Вследствие экзотермического характера реакции обессеривания температура на выходе обычно выше, чем температура на входе. Некоторое уменьшение содержания ПАУ может быть достигнуто в установке гидроочистки, особенно в условиях начала процесса. Когда активность катализатора снижается вследствие дезактивации углеродистыми отложениями, агломерации активной фазы и других механизмов, температуру на входе в реактор гидроочистки повышают, в результате чего увеличивается температура на выходе.

Это приводит к тому, что в некоторый момент повышается содержание ПАУ в потоке, выходящем из реактора гидроочистки, вследствие ограничений равновесия. Температура, при которой это происходит, будет зависеть от количества и типа ароматических соединений в нефтепродукте и парциального давления водорода в установке.

Функция реактора доочистки состоит в том, чтобы прежде всего уменьшать содержание ПАУ, а также снижать содержание серы и азота. Уменьшение содержания ПАУ приводит к уменьшению плотности нефтепродуктов и показателя преломления (RI), оба эти явления желательны. Также может быть достигнуто в этих условиях в реакторе доочистки уменьшение содержания серы и азота. Настоящее изобретение иллюстрируется в следующих примерах специфических вариантов осуществления изобретения.

#### Пример 1

Сырье А (таблица 1) подвергали гидроочистке в полуадиабатической пилотной заводской установке, работающей с температурой на выходе 405°C - температура, которую обычно рассматривают как конечные температурные условия процесса (КТП), и ЧОСЖ 1 (ч<sup>-1</sup>). Давление составляло 50 бар. В качестве газа использовали чистый водород. Сырье А представляет собой смесь 50% газойля коксования и 50% газойля прямой вакуумной перегонки (ГПВП). Сырье Б (таблица 1) было гидроочищенным в условиях обычной предварительной обработки ЖКК в пилотной заводской установке при температурах 400°C (вход) - 420°C (выход), которую обычно рассматривают в качестве конечных условий процесса при ЧОСЖ 1,7 (ч<sup>-1</sup>). Давление составляло 50 бар. Сырье представляло собой чистый крекингвый вакуумный газойль.

Свойства	Подаваемое сырье А	Подаваемое сырье Б
у.в. 60/60	0,9279	0,9924
S (мас.%)	1,34	3,53
N (мас. млн. доли)	2677	3594
Ароматика (мас.%)		
Моно-	17,7	8,36
Ди-	9,9	7,29
Три-	11,4	36,5

Свойства продуктов из обоих опытов показаны в таблице 2.

Свойства	Продукт А	Продукт Б
у.в. 60/60	0,8920	0,9411
S (мас.%)	0,02	0,1905
N (мас. млн. доли)	526	2046
Ароматика (мас.%)		

Моно-	31,0	22,6
Ди-	7,8	11,3
Три-	6,7	23,9
Дистилляция, D2887 (°C)		
5	236	287
10	267	314
30	342	360
50	392	392
70	437	428
90	495	479
95	518	503

Продукт А содержит 14,5 мас.% ПАУ, что может быть типичным для продукта, полученного при условиях КТП в установке, где парциальное давление водорода на входе составляет 50 бар, если же сырье содержит более крекированное сырье или ДАН (деасфальтированный нефтепродукт), это содержание будет выше.

Продукт Б содержит 35,2 мас.% ПАУ, что достаточно много, но обычно для крекированного сырья.

#### Пример 2

Продукт А из примера 1 далее подвергают гидроочистке при более низких температурах и высокой ЧОСЖ. Давление составляет 50 бар, что совпадает с давлением, при котором получали продукт А. В этом опыте использовали катализатор Ni-Mo на окиси алюминия. Результаты показаны в таблице 3.

Температура (°C)	ЧОСЖ (ч <sup>-1</sup> )	у.в. 60/60	S (мас.%)	N (мас. млн. доли)	Диароматика (мас.%)	Триароматика (мас.%)	ПАУ (мас.%)
325	6	0,8914	0,0038	505	4,6	5,0	9,6
350	6	0,8911	0,0029	468	4,9	4,9	9,5

Как видно из таблицы 3, имеет место заметное удаление серы и азота при этой низкотемпературной гидроочистке, и далее вполне очевидно, что большое количество ПАУ может быть удалено при относительно высокой ЧОСЖ в течение этой низкотемпературной доочистки. Как удаление серы, так и удаление ПАУ происходит вследствие сдвига равновесия.

#### Пример 3

Продукт Б из примера 1 далее подвергали гидроочистке при более низких температурах при различных ЧОСЖ и температурах. Давление составляет 50 бар, что совпадает с давлением, при котором получали продукт Б. В этом опыте также использовали катализатор Ni-Mo на окиси алюминия. Результаты показаны в таблице 4.

Температура (°C)	ЧОСЖ (ч <sup>-1</sup> )	у.в. 60/60	S (мас.%)	N (мас. млн. доли)	Диароматика (мас.%)	Триароматика (мас.%)	ПАУ (мас.%)
300	2	0,9369	0,1500	2058	7,7	20,1	27,8
300	4	0,9390	0,1588	2067	10,2	21,3	31,5
300	6	0,9406	0,1618	2080	9,9	21,4	31,6
350	2	0,9335	0,1049	1657	6,6	17,0	23,6
350	4	0,9365	0,1317	1870	9,2	18,1	27,3
350	6	0,9378	0,1442	1877	9,6	19,3	28,9

Вновь очевидно, что большое количество полиароматических соединений может быть удалено при низкой температуре (и том же самом давлении) благодаря сдвигу равновесия. Вновь достигается существенное и важное удаление серы при этой низкотемпературной гидроочистке.

Формула изобретения

1. Способ понижения содержания соединений серы и полиароматических углеводородов в углеводородном сырье, имеющем интервал кипения между 200 и 600 °С, который включает стадии

5 (а) взаимодействия сырья с водородом над катализатором гидроочистки при условиях, которые эффективны для гидроочистки, и получения выходящего потока, подвергнутого гидроочистке, из гидроочищенного сырья, сероводорода и водорода,

(б) охлаждения выходящего потока и

10 (в) взаимодействия выходящего потока с катализатором гидроочистки в условиях, которые эффективны в гидрировании полиароматических углеводородов, причем часовая объемная скорость жидкости на стадии (в) больше на величину в от 2 до 20 раз часовой объемной скорости жидкости на стадии (а).

2. Способ по п.1, где температура на стадии (в) на величину между 50 и 150°С ниже, чем температура на выходе стадии (а).

15 3. Способ по п.1, где стадию (в) проводят в последнем слое катализатора стадии гидроочистки.

4. Способ по п.1, где сырье характеризуется тем, что оно имеет 50% фракции с температурой кипения между 300 и 450°С.

20 5. Способ по п.1, где катализатор гидроочистки, используемый на стадии (в), является композитом из металла группы VIВ и/или металла VIII группы на пористом тугоплавком неорганическом оксиде.

6. Способ по п.5, где металлы являются никелем и молибденом или никелем и вольфрамом.

25 7. Способ по п.5, где пористый огнеупорный неорганический оксид является окисью алюминия или алюмосиликатом.

30

35

40

45

50