



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252661

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 45/00

(22) Přihlášeno 20 02 84

(21) PV 1157-84

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)
Autor vynálezu

KOUDELKA JAN ing., MOST, KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV,
ŠKÁCHA VLADIMÍR ing., VETÝŠKA JOSEF ing., MOST
VITVAR MILAN ing., LITVÍNOV

(54) Způsob zpracování ropy s obsahem sirných sloučenin

Způsob zpracování ropy s obsahem sirných sloučenin nejprve destilačním dělením za atmosférického tlaku a hydrogenační katalytickou rafinací a dále vakuovou destilací atmosférického zbytku a následujícím hydrokrakováním a destilačním zpracováním hydrogenovaného produktu, při němž se z ropné suroviny atmosférickou destilací oddělí větší množství frakce lehkého topného oleje a část hydrogenátu a recykluje do atmosférické destilace a část produkce hydrokrakování se vrací do vakuové destilace. Získá se lehký topný olej a další složky topných olejů se sníženým obsahem síry.

Vynález se týká zpracování ropy s obsahem sirných sloučenin odsířením primárních olejových frakcí, získaných atmosférickou destilací ropy a vakuovou destilací atmosférického zbytku. Řeší komplexně využití provozních a kvalitativních rezerv v rafinérské praxi zpracování ropy, které vznikají zejména zpracováním ropy proměnné kvality a přechodným nevyužíváním rafinérských kapacit. Postupem podle vynálezu lze dosáhnout odsíření středně-sirných ropných olejových destilátů, vroucích v rozmezí 300 až 460 °C, které za současného stavu zpracování představují převážně komponentu vysokosirných těžkých topných olejů. Přitom způsob podle vynálezu nevyžaduje jednoduše využívat hydrofinančních kapacit pro odsíření olejových frakcí.

Obvyklá technologie zpracování středně-sirných rop zahrnuje zpravidla atmosféricko vakuovou destilaci ropy, za účelem získání produktů atmosférického plynového oleje, který se hydrogenačně rafinuje, a středně-sirné frakce lehkého topného oleje, kterého se obvykle získává 1 až 6 % hmot. na ropu. Získávání frakce lehkého topného oleje s vyšší výtěžností na ropu na účet snížení výtěžnosti atmosférického zbytku není vhodné, protože dochází k zvýšenému přechodu asfalticko-pryskyřičných látek obsahujících mimo sirné sloučeniny stopové kovy, zejména vanad a nikl, do frakce lehkého topného oleje a dále proto, že dochází k nepřístupnému zvýšení bodu tuhnutí lehkého topného oleje v důsledku obsahu podílů vroucích v rozmezí 400 až 500 °C.

V praxi se proto volí způsob získávání neznečištěných výševroucích podílů vakuovou destilací atmosférického zbytku, které lze hydrogenačně odsířit na vyčleněném provozním zařízení. Tento způsob zpracování sirné suroviny je proto značně náročný na zpracovatelskou odsiřovací kapacitu.

Tyto nedostatky řeší způsob zpracování ropy s obsahem sirných sloučenin podle vynálezu nejprve destilačním dělením za atmosférického tlaku a hydrogenační katalytickou rafinací středních destilátů za přídavku plynu s obsahem vodíku, přičemž se vedle lehkých podílů včetně petrolejové frakce získá lehký topný olej se sníženým obsahem síry o 5 až 80 % a hydrogenovaný plynový olej a dále, vakuovou destilací atmosférického zbytku s následujícím katalytickým hydrokrakováním středních frakcí a destilačním zpracováním produktu hydrokrakování, přičemž se získá olejový hydrogenát pro výrobu mazacích olejů se sníženým obsahem síry.

Princip tohoto způsobu spočívá v tom, že frakce lehkého topného oleje 5, 11, vroucí v destilačním rozmezí s počátkem teploty varu 220 až 360 °C a koncem teploty varu 370 až 460 °C, které vznikají v množství 1 až 15 % hmot. na nástřik ropy v závislosti na složení ropy, ve směsi s frakcí plynového oleje 4 vroucí v rozmezí 18 až 390 °C v objemovém poměru 1:1 až 1:20 hydrorafinačně zpracuje D a část hydrorafinovaného produktu 8 v objemovém poměru k celkovému hydrorafinovanému produktu 1:1 až 1:20 se recykluje do atmosférické destilace A a střední olejová frakce vakuové destilace B ve směsi 13 s lehkou olejovou frakcí 16 v objemovém poměru 1:1 až 20:1 se podrobí hydrokrakování E, přičemž část produktu hydrokrakování 17 v objemovém poměru k celkovému produktu hydrokrakování 1:1 až 1:50 se recykluje do vakuové destilace B. Část hydrorafinovaného produktu 8 se recykluje do atmosférické destilace A buď přímo do nástřiku ropy 1, nebo do refluxu plynového oleje 22.

Způsob podle vynálezu je schematicky znázorněn na přiloženém výkresu obr. 1, kde část I. znázorňuje zpracování ropy atmosférickou destilací a hydrogenační rafinací, část II. pak zpracování atmosférického zbytku vakuovou destilací a hydrogenačním krakováním.

Postupem podle vynálezu (viz. schéma I na obr. 1) se frakce atmosférického lehkého topného oleje, případně směs atmosférického a vakuového lehkého topného oleje, o výtěžnosti na složení ropy, 1 až 15 % hmot. na ropu, vroucí v destilačním rozmezí s počátkem teploty varu 220 až 360 °C a koncem teploty varu 370 až 460 °C, získaná po úpravě destilačního režimu atmosférické destilace A, resp. vakuové destilace B, vede potrubím 5 a 24 ve směsi s plynovým

olejem 4 nástřikem 7 na hydrorafinační reaktor D v objemovém poměru 1:1 až 1:20 na množství plynového oleje 4, vroucího zpravidla v rozmezí s počátkem teploty varu 180 až 300 °C a koncem teploty varu 320 až 390 °C, který jde potrubím 4 a ve směsi s frakcí lehkého topného oleje potrubím 7 na vstup reaktoru D, v němž jsou uloženy jako katalyzátory tabletky nebo extrudáty obsahující sulfidy kobaltu nebo niklu a molybdenu na nosiči tvořeném převážně těžko tavitelným oxidem kovu, zvláště hliníku, spolu s plynem s obsahem vodíku v objemovém poměru suroviny k plynu 1:50 až 800, při teplotách na katalyzátorech v rozmezí 390 až 420 °C s objemovou rychlostí 0,5 až 6 objemu suroviny na objem katalyzátoru na hodinu, při tlaku 2,5 až 6,0 MPa.

Vzniklý kapalný produkt se po oddělení plynné fáze vede zpětným okruhem v objemovém poměru 1:1 až 1:20, vztaženo na výstupní proud 9 z reaktoru D, nazpět do atmosférické destilační kolony A potrubím 8 a výhodně potrubím 22 prostřednictvím 2. refluxního okruhu nebo do nástřiku ropy do potrubí 1. Po najetí rovnovážných podmínek mezi hydrorafinační jednotkou D a kolonou A se dosáhne 5 až 80 % odsíření frakce lehkého topného oleje, při mírně zhoršené kvalitě hydrogenovaného plynového oleje 9, kterou lze zpravidla ovlivnit buď úpravou katalytických a technologických podmínek na hydrogenačním reaktoru D, nebo v krajním případě redestilací hydrogenátu.

Na části II obr. 1 je při uzavření potrubí 16 a 17 znázorněno stávající technologické schéma zpracování atmosférického zbytku vakuovou destilací na produkty vakuový olej 11, lehkou 12, střední, těžkou 14 olejovou frakci a vakuový zbytek 15.

Jednou z hlavních surovin pro výrobu mazacích olejů jsou olejové hydrogenáty, získávané při mírně hydrokrakovacích podmínkách úpravou středních vakuových destilátů, které mají zpravidla destilační rozmezí 450 až 500 °C, na reaktoru hydrokrakovací jednotce E. Obvykle vlivem neostrosti provozních destilačních řezů v důsledku nízké účinnosti dochází k překrývání začátků a konců destilačních rozmezí jednotlivých řezů, což je z hlediska výroby olejových hydrogenátů nevýhodné. V návaznosti na postup podle vynálezu, vyznačený ve schématu I, lze omezit tyto nepříznivé aspekty a zlepšených podmínek pro výrobu olejových hydrogenátů využít paralelně pro získání částečně odsířených lehkých a středních vakuových destilátů.

Na základě postupu II lze dosáhnout nižšího zastoupení olejových podílů v destilační oblasti 360 až 440 °C, což vytváří předpoklady pro výhodnější uspořádání vazby mezi hydrokrakovací jednotkou E a vakuovou kolonou B, které zahrnuje: mísení lehké olejové frakce v obj. poměru 1:1 až 1:30 prostřednictvím potrubí 16 do nástřiku 12 tvořeného střední olejovou frakcí, na hydrokrakovací jednotku E, u níž je výhodné zúžit frakční rozmezí v dolní části řezu.

V reaktoru hydrokrakovací jednotky E jsou obvykle uloženy jako katalyzátory tabletky nebo extrudáty, obsahující sulfidy wolframu, niklu nebo molybdenu na nosiči tvořeném převážně oxidem hliníku nebo aluminosilikáty s přidavkem kyselé složky. Do nástřiku na reaktor se vede plyn s obsahem vodíku v objemovém poměru suroviny k plynu 1:500 až 1:2000 při teplotách na katalyzátoru 380 až 430 °C a objemové rychlosti 0,3 až 3 objemy frakce na objem katalyzátoru za hodinu, při tlaku 10 až 300 MPa.

Vzniklý reakční produkt se po oddělení plynu a vody zčásti vrací v obj. poměru k celkovému reakčnímu produktu 1:1 až 1:50 potrubím 17 a 2. refluxním okruhem 23 po separaci lehčích podílů na vakuové koloně B do nástřikového potrubí 13. Zbylý reakční produkt se pak obvyklým způsobem vede na atmosférickou destilaci C pro získání hlavového destilátu 21, bočního odtahu 20 a dest. zbytku, tzv. olejového hydrogenátu 19.

Hlavní rysy a přínosy vynálezu, vyplývající z uvedeného uspořádání jsou: zlepšení účinnosti dělení atmosférické destilační kolony a zamezování přechodu asfalténicko-pryskyřičnatých látek a výševroucích podílů ve frakční oblasti 430 až 490 °C do frakce lehkého topného oleje, v důsledku čehož už dojde k mírnému snížení obsahu síry v lehkém topném oleji; kompenzace důsledků vyšší objemové rychlosti hydrorafinačních jednotek D a E účinkem recyklu hydrogenačního produktu do nástřiku pro zachování kvality reakčních produktů 9 (hydrogenovaný plynový olej) a 19 (olejový hydrogenát); do frakce lehkého topného oleje 10 předcházejí v koloně A hydrogenačně odsířené frakční podíly vroucí v teplotním rozmezí 300 až 430 °C, čímž se získá destilát lehkého topného oleje se sníženým obsahem síry o 5 až 80 %; získává se užší atmosférický zbytek, znamenající intenzifikaci prosazení kolony v oblasti středních a těžkých ropných vakuových podílů o 5 až 25 %; do frakce vakuového lehkého topného oleje 11 a lehké olejové frakce 12 přecházejí v koloně B hydrogenačně odsířené podíly vroucí v teplotním rozmezí 200 až 460 °C, čímž se dosáhne snížení obsahu síry v destilačních produktech 11 a 12 o 5 až 50 %.

P ř í k l a d 1

V rafinerii o kapacitě 3 mil. tun ropy/rok je zpracována zapadosibiřská ropa na tyto ropné produkty, lišící se s výjimkou hydrogenovaného plynového oleje výtěžností a vlastnostmi od charakteristiky ropných produktů získaných postupem podle vynálezu:

	Výtěžnost z ropy/% hmot.	
	podle vynálezu	stávající stav
hydrogenovaný plynový olej	15,0	15,1
atmosférický LTO	7,1	2,3
atmosférický zbytek	43,3	46,6
nástřik atmosférického zbytku na vakuovou kolonu B	23,3	23,3
vakuový LTO	0,3	1,8

	Vlastnosti atmosférického LTO	
	podle vynálezu	stávající stav
destilační zkouška podle ASTM D-1160	°C	°C
Začátek destilace °C	301	248
10 % obj.	328	346
50 % obj.	368	402
95 % obj.	396	448
Konec destilace °C	402	457
Fyzikálně-chemické vlastnosti:		
výtěžnost (% hm. na ropu)	7,7	2,3
hustota (kg/m ³)	878	896
bod tuhnutí °C	+7	+23
obsah síry (% hm.)	1,1	1,8
obsah stopových kovů (V + Ni) ppm	0,2	1,1

Distribuce potenciálního obsahu (% hmot.) podílů v ropě, vroucích v rozmezí pravých bodů varu 350 až 400 °C, do ropných produktů:

	podle vynálezu	stávající stav
Produkt hydrorafinace <u>9</u>	2,45	2,36
Topný lehký olej <u>5</u>	4,48	0,89
Atmosférický zbytek <u>6a</u>	1,60	3,20
Lehký topný olej vakuový <u>11</u>	0,27	1,62
Neodsířená lehká olejová frakce <u>12</u>	0,80	1,58
Ropa	9,60	9,60

Vzhledem k možnému průniku vysokovroucích olejových podílů na reaktor D v najížděcí fázi zavedení procesu podle vynálezu byla připravena v zásobníku směs vakuového lehkého topného oleje (LTO) o destilačním rozmezí 300 až 400 °C a plynového oleje v obj. poměru 1:2, jež byla nastříkována na hydrogenační reaktor D, v němž je uložen kobalt-molybdenový katalyzátor na gama alumině v tabletkách 5x5 mm, za následujících podmínek postupu podle vynálezu:

	podle vynálezu	stávající stav
teplota (°C)	362	366
tlak (MPa)	2,95	2,95
objemová rychlost (h ⁻¹)	3,3	2,5
poměr plynu k surovině (N 1/1)	450	450
H ₂ v plynu (% obj.)	87	87

Část vzniklého hydrogenovaného produktu 8 se po oddělení plynné fáze vedla zpětným okruhem v obj. poměru 1:2,0 k výstupnímu proudu 9 reaktoru D prostřednictvím 2. refluxního okruhu 22 do destilační kolony A. Současně byl upraven destilační režim kolony A na parametry umožňující dosažení výše uvedené výtěžnosti produktů podle způsobu vynálezu a provedena záměna pomocné nástřikové směsi za surovinu, získávanou smísením frakce lehkého topného oleje a plynového oleje, prostřednictvím potrubí 5 a 4 kolony A v obj. poměru 1. 1:2,1.

Výtěžnost a vlastnosti získaných produktů podle vynálezu byly vyhodnoceny po ustálení rovnovážných podmínek na recyklu mezi kolonou A a reaktorem D.

Uvedené míscí poměry na potrubních uzlech 8 a 24 byly voleny tak, aby byly zachovány jakostní parametry hydrogenovaného plynového oleje stávající kvality:

Destilační zkouška podle ASTM D-86 °C	podle vynálezu	stávající stav
Začátek destilace	245	258
10 % obj.	272	283
50 % obj.	324	309
95 % obj.	368	368
Konec destilace	370	370
Fyzikálně chemické vlastnosti:		
výtěžnost (% hm. na ropu)	15,0	15,1
hustota (kg/m ³)	853	856
bod tuhnutí (°C)	-1	-1
obsah síry (% hmot.)	0,12	0,12

Uvedený příklad dovolu je posoudit míru dosažení účinků vynálezu podle postupu 1 na obr. 1:

-zlepšení dělící účinnosti kolony A v důsledku optimálnějšího frakčního složení ropy a dosažení vyššího přirozeného vnitřního zpětného toku v koloně A ve frakční oblasti plynového oleje 4 a atmosférického lehkého topného oleje 5. Zlepšení kvalitativních ukazatelů směsných proudů 4 a 5 nástřiku 7 reaktoru D limituje pak směsné poměry na hydrogenačním recyklu 8, 24 pro dosažení žádané kvality produktu hydrogenace 9.

-Zvýšení výtěžnosti lehkého topného oleje z ropy: po najetí recyklu mezi reaktorem D a kolonou A pomocný řez vakuový lehký topný olej téměř zanikne a analogický řez se sníženým obsahem stopových kovů V a Ni se získá bilančně navíc v procesu atmosférické destilace ropy.

-Racionální využití stávající destilační a hydrogenační kapacity pro přípravu lehkého topného oleje se sníženým obsahem síry a dalšími zlepšenými jakostními parametry.

P ř í k l a d 2

V rafinerii je zpracováno 1,5 mil. tun/rok atmosférického destilačního zbytku na tyto ropné produkty, lišící se s výjimkou olejového hydrogenátu od charakteristiky ropných vakuových destilačních produktů, získaných postupem podle vynálezu:

	podle vynálezu		stávající stav	
	výtěžnost na ropu % hmot.	obsah síry % hmot.	výtěžnost na ropu % hmot.	obsah síry % hmot.
vakuový LTO (<u>11</u>)	1,27	0,64	1,8	1,50
lehká olej. fr. (<u>12</u>)	4,65	1,55	5,22	2,05
těžká olej. fr. (<u>14</u>)	1,52	-	1,48	-
vak. zbytek gr. 80 p. j. (<u>15</u>)	11,58	-	10,60	-
zbytek kolony <u>C</u> (<u>19</u>)	2,55	0,03	2,52	0,03
hlavový produkt kolony <u>C</u> (<u>21</u>)	0,46	0,02	0,46	0,02
boční odtah kolony <u>C</u> (<u>20</u>)	1,07	0,03	1,02	0,03
hydrog. odplyn a ztráty	0,2	-	0,2	-

Atmosférický zbytek, získaný postupem uvedeným v příkladu 1, byl zčásti zpracován podle postupu II na obr. 1 při zachování stávajícího prosazení vakuové kolony B. Získaná vakuová lehká olejová frakce v destilačním rozmezí 390 až 460 °C byla smíšena v obj. poměru 1:3 potrubím 16 s nástřikem střední olejové frakce o dest. rozmezí 460 až 530 °C, jdoucí z vakuové kolony B na vstup 13 reaktoru E, v němž jsou uloženy tabletky velikostí 5x5 mm katalyzátoru, obsahující wolfram a nikl na nosiči tvořeném aluminosilikátem s přísadkou kyselých složek fluoru, spolu s vodíkovým plynem za těchto hydrokrakovacích podmínek:

	podle vynálezu	stávající stav
teplota (°C)	400	402
tlak (MPa)	20	20
objemová rychlost (h ⁻¹)	0,99	0,79
plyn k surovině (N 1/1)	1 000	1 000
H ₂ v plynu (% obj.)	87	87

Vzniklý reakční produkt se po oddělení plynu a vody vrací v obj. poměru 1:3 k celkovému reakčnímu produktu potrubím 17 a refluxním okruhem 23 po separaci podílů do 460 °C ve vakuové koloně do nástřiku 13 reaktoru E, u něhož došlo k optimálnějšímu frakčnímu složení, zejména v horní polovině řezu, jak vyplývá z následujících údajů:

Destilační zkouška podle ASTM D-1160	podle vynálezu	stávající stav
% obj.	°C	°C
5	378	382
10	393	427
30	465	453
50	482	471
80	495	500
90	515	527
95	525	533
konec destilace	529	548

Zbylý reakční produkt se zpracuje na atomsférické koloně C obvyklým způsobem na hlavový destilát 21, horní odtah 20 a olejový hydrogenát 19.

Uvedené míšící poměry na potrubních uzlech 18 a 16 byly voleny tak, aby byly zachovány jakostní parametry olejového hydrogenátu 19, stávající kvality.

Vlastnosti olejového hydrogenátu 19.

	zp. podle vynálezu	stávající stav
specifická hmotnost 20 °C (kg/m ³)	923	929
viskozita 100 °C (mm ⁻² /s)	11,2	12,1
zbytek nad 390 °C (% hmot.)	58,0	64,6
Vzorek po odparafinování:		
Vi-index	90	90
viskozita 100 °C	6,7	6,8

Uvedený příklad dovoluje posoudit dosažení účinku vynálezu dle postupu II na obr. 1:

- dosáhne se 25% odsíření lehké olejové frakce 12 50% odsíření vakuového lehkého topného oleje 11, který obsahuje lehké složky hydrokrakované vakuové frakce 18; je výhodné použít tento produkt k výrobě dieslových paliv formou vmísení do nástřiku 7 reaktoru D dle postupu I, obr. 1

- vyšší výtěžnosti potenciálního obsahu středních olejových destilátů z ropy v důsledku zlepšení účinnosti kolony B, což umožňuje rozšířit surovinovou základnu pro hydrokrakovací procesy.

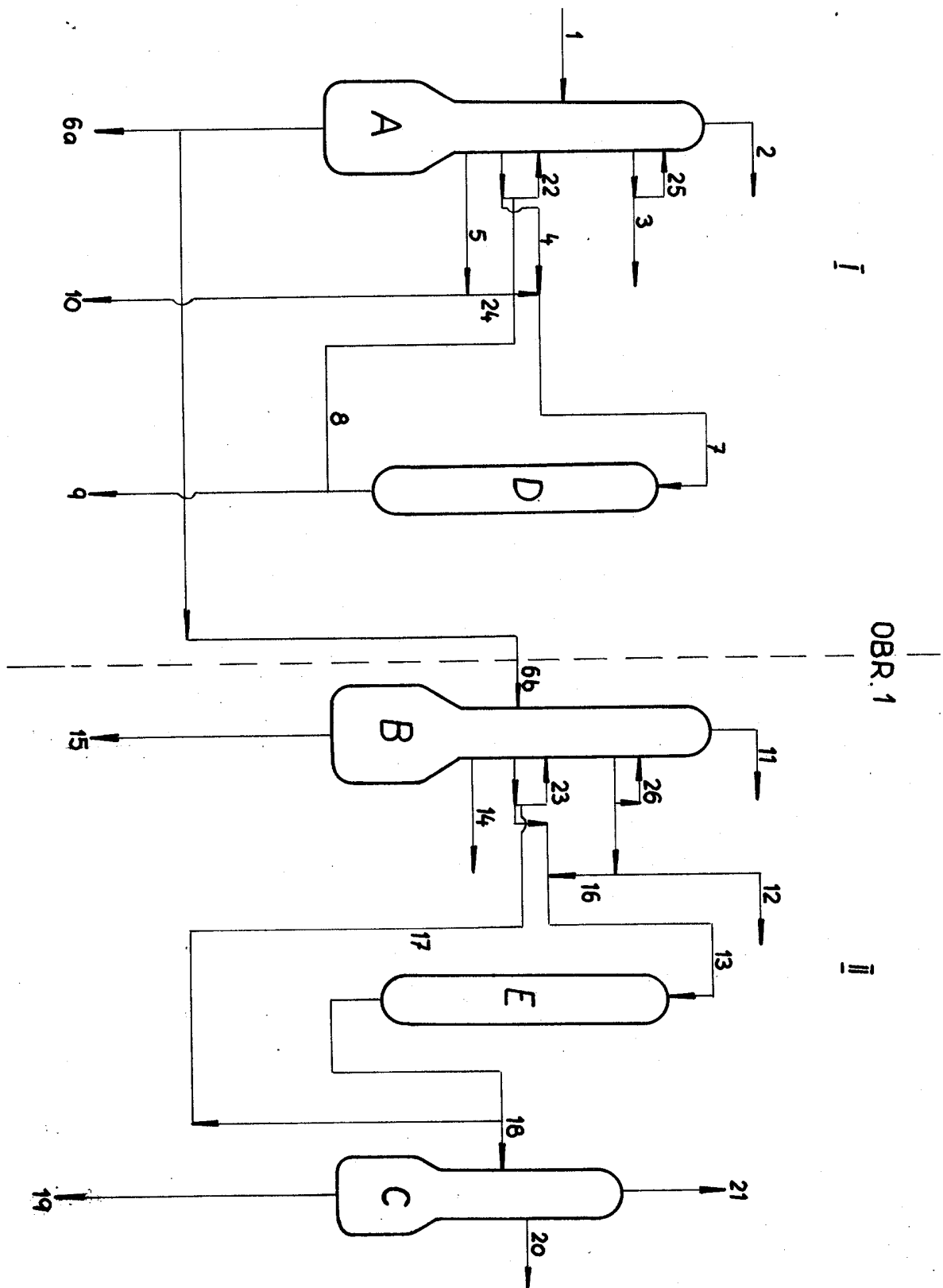
Uvedené příklady dokumentují pouze účinky vynálezu bez zřetele na jakostní normované parametry výstupních ropných produktů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování ropy s obsahem sirných sloučenin nejprve destilačním dělením za atmosférického tlaku a hydrogenační katalytickou rafinací středních destilátů za přídavku plynu s obsahem vodíku, přičemž vedle lehkých podílů po petrolej se získá lehký topný olej se sníženým obsahem síry o 5 až 80 % a hydrogenovaný plynový olej a dále vakuovou destilací atmosférického zbytku s následujícím katalytickým hydrokrakováním středních frakcí a destilačním zpracováním produktů hydrokrakování, přičemž se získá olejový hydrogenát pro výrobu mazacích olejů a složky pro výrobu topných olejů se sníženým obsahem síry, vyznačený tím, že se frakce lehkého topného oleje, vroucí v destilačním rozmezí s počátkem teploty varu 270 až 360 °C a koncem teploty varu 370 až 460 °C, které vznikají v množství 1 až 15 % hmot. na nástřik ropy, v závislosti na složení ropy, ve směsi s frakcí plynového oleje vroucí v rozmezí 180 až 390 °C v objemovém poměru 1:1 až 1:20 hydrorafinačně zpracuje a část hydrorafinovaného produktu v objemovém poměru celkovému hydrorafinovanému produktu 1:1 až 1:20 se recykluje do atmosférické destilace a střední olejová frakce vakuové destilace ve směsi s lehkou olejovou frakcí v objemovém poměru 1:1 až 1:20 se podrobí hydrokrakování, přičemž se část produktu hydrokrakování v objemovém poměru k celkovému produktu hydrokrakování 1:1 až 1:50 recykluje do vakuové destilace.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydrorafinovaný produkt se recykluje do atmosférické destilace buď přímo do nástřiku ropy, nebo do refluxu plynového oleje.

1 výkres



08R.1

I

II