

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 4062

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.05.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.05.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/99303733**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.05.2002**
(Věstník č. 5/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/04397**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/69990**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 10 G 47/00

C 10 G 47/12

(71) Přihlašovatel:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V., The Hague, NL;**

(72) Původce:

Gosselink Johan Willem, Amsterdam, NL;
Groeneveld Michiel Jan, Amsterdam, NL;
Nowak Andreas Karl, Amsterdam, NL;
Roovers Antonius Adrianus Maria, Amsterdam, NL;

(74) Zástupce:

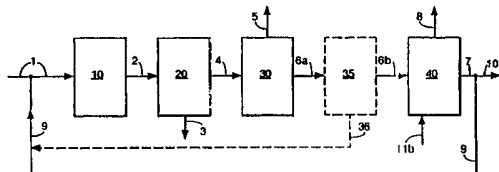
Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob konverze uhlovodíku

(57) Anotace:

Způsob výroby a hydrozpracovaného produktu z uhlovodíkové suroviny jejím podrobením katalytickému hydrokrakovacímu zpracování za použití vodíku, který byl alespoň částečně vyroben z hydrokrakované suroviny. Část hydrokrakované suroviny poté, co byla podrobena separačnímu zpracování v případě, že má být získán hydrozpracovaný produkt, je v jedné operaci zpracována na vodík je alespoň částečně získán jako produkt.



0983145

Způsob konverze uhlovodíku

Oblast techniky

Tento vynález se týká flexibilního způsobu konverze uhlovodíkové suroviny.

Dosavadní stav techniky

Průběhem mnoha let se rafinerie zaměřovaly, a do určité míry se stále zaměřují, jak je to jen možné na maximalizaci kapacity nebo na optimalizaci infrastruktury existujících rafinerií za účelem minimalizace nákladů, nebo ještě lépe na nalezení nejpragmatičtějšího řešení jak maximalizace tak i optimalizace infrastruktury. Při tomto přístupu a dokonce při navrhování rafinerií na zelené louce je důraz kladen na veliké rafinerie, neboť uvažované obrovské náklady mohou být ospravedlněny pouze zpracováním velkých množství zpracovávaných surovin, zvláště proto, že stávající trhy jsou mezinárodní a produkt vyrobený v jednom místě může být prodán na jiných místech. Tyto rafinerie, někdy označované jako exportní rafinerie, prokázaly během let opodstatněnost své existence.

V souvislosti s existujícími rafineriemi je pochopitelné, že z důvodu fixní logistiky jsou adaptace navrhovány takovým způsobem, že vyhovují stávající infrastruktuře, což znamená, že zatímco určité adaptace mohou být optimální pro určitou část rafinerie, nemusí být optimální pro jinou nebo dokonce pro žádnou jinou část rafinerie.

Na účelem udržení nákladů rafinerií v přijatelných mezích je možno uvažovat o snížení škály operací, ale je snadno pochopitelné, že výhody získané zvýšením objemu produkce a jdou na úkor ztráty optimalizace vnitřní

infrastruktury, pokud ne úplně, tak alespoň ve značné míře.

Kromě toho stálé operaci, jako jsou ty, které jsou prováděny v obřích rafineriích, nejsou příliš flexibilní a těžko se přizpůsobení změnám na trzích, zvláště kdyby tyto změny byly radikální, časté a nesnadno předvídatelné.

Příklad rafinerie, která byla vytvořena k zjednodušení s tím, že může být vystavěna v kompaktní formě a pravděpodobně s nízkými kapitálovými investičními náklady je popsán v evropské zveřejněné patentové přihlášce EP-a-635555. v podstatě je schéma rafinerie, jak je popsáno v EP-A-635555, zaměřeno na práci jedné hydrogenačně zpracující jednotky následovanou destilací na množství frakcí.

Rozdíl mezi schématem rafinerie navrženým v EP-a-635555 a v tomto dokumentu uvedeným stavem techniky spočívá v tom, že při obvyklé rafinaci je surová ropa rozdělena na několik frakcí, které jsou potom (hydrogenačně) zpracovány individuálně. Výsledky popsané při užití suroviny obsahující C5-360 °C materiál (celkové množství čtyř frakcí za normálních okolností získaných, pokud se zpracovávané suroviny nejprve podrobí destilaci) budí dojem, že rafinerie může být do značné míry zjednodušena bez snížení hydrorafinačního účinku získaného podle dosavadního stavu techniky. Je však jasné, že když je použita navíc v jednoduché hydrorafinační jednotce frakce obsahující C4 a nižší uhlovodíky (C4-frakce) také tvořící část vstupujícího surového oleje, ale netvořící součást hydrorafinačního procesu C5-360 °C materiálu, výsledky jsou méně povzbudivé. V EP-A-635555 je dále uvedeno, že část jednoho z produktů získaných po destilaci může být zaveden do katalytického reformátoru za účelem produkce vodíku, který může být použit v jednoduchém hydrorafinačním kroku.

V US 3463611 byl popsán způsob, který byl zaměřen na opětné získání síry ze vstupních proudů obsahujících síru poměrně komplexním systémem zaměřeným na koncentraci sirovodíku v dostatečně vysoké koncentraci v recyklovaném proudu, kde je zaváděn proud plynu do zóny parciální oxidace, načež je sirovodík a oxid uhličitý odstraňován z této zóny a podstupuje Clausův proces pro výrobu síry. Způsob je popsán v US 3463611 je v podstatě způsob, který spotřebovává vodík, který může potřebovat další výrobu vodíku, který může být veden do vodíkového potrubí hydrokonverzní jednotky.

V US 3224958 byl popsán způsob, ve kterém je uhlovodíkový vstup rozdělen na lehkou a těžkou frakci, které jsou odděleně podrobeny hydrokonverznímu kroku následovanému kombinovaným zpracováním přeměněných surovin zahrnujícím katalytickou hydrogenační jednotku, generátor plynu a reaktor za účelem produkce recyklovaného vodíku přijatelné kvality. Určitá část vodíku nižší kvality je odváděna jako čistící plyn před generátorem plynu a konverzními kroky. V podstatě je proces popsán v US 3224958 zaměřen spíše než na produkci uhlovodíků na produkci vodíku.

V US 3189538 byl popsán způsob, ve kterém je vodík produkován nejen z přeměňované zpracovávané suroviny, ale také z krakovacího/regeneračního systému zaměřeného na produkci vodíku z přídatného zdroje jako integrované části krakovací/regenerační jednotky se zdrojem vodíku pro proces, který spotřebovává vodík. V podstatě je proces popsán v US 3189538 nepružný v tom, že požaduje dvě neintegrovane jednotky produkující vodík, přičemž jedna z nich je fluidní krakovací jednotka, která představuje velmi nákladné zařízení, které není běžně používaná jako zařízení pro výrobu vodíku. Kromě toho k provedení tohoto způsobu je potřeba použít ne méně než tři různé

uhlovodíkové vsázky k zásobení hlavního konverzního procesu.

Nyní bylo zjištěno, že flexibilita může být zvýšena další integrací procesu to toho rozsahu, aby část produktu získaná v hydrokrakovací operaci mohla být použita jako zpracovávaná surovina pro produkci vodíku, který je použit v hydrokrakovací operaci k výrobě požadovaných rafinerních produktů. Hydrokrakovací operace by měla být provedena takovým způsobem, že v závislosti na požadované škále produktů, byla produkována frakce, která může být použita optimálně při výrobě vodíku. To znamená, že způsob podle tohoto vynálezu dociluje rekonstituci zpracovávané suroviny zpracováním v hydrokrakovací jednotce a současně produkci nebo zvýšení množství frakce, která je zvolena k tomu, aby sloužila jako celek nebo jako část jako surovina pro zařízení pro produkci vodíku, který má být použit pro hydrokrakovací operaci.

Podstata vynálezu

Tento vynález se proto týká způsobu výroby vodíku a hydrozpracovaného produktu z uhlovodíkové suroviny podrobením této suroviny katalytickému hydrokrakovacímu zpracování za použití vodíku, který byl alespoň částečně vyprodukován z hydrokrakované suroviny a podrobením alespoň části hydrokrakované suroviny po podrobení separačnímu zpracování v případě, že má být získán hydrozpracovaný produkt, zpracování k získání vodíku v jedné operaci, přičemž vodík je alespoň částečně získán jako produkt.

Způsob podle tohoto vynálezu proto zahrnuje v podstatě hydrokrakovací operaci, případně separační operaci a operaci pro získání vodíku spolu s vhodnou

dopravní cestou/dopravními cestami vodíku vstupem surovin a výstupy produktů.

Způsob podle tohoto vynálezu může být proveden řadou cest v závislosti na povaze zpracovávané suroviny, druhu zamýšlených hydrokrakovacích operací a typu a množství specifických hydrokrakovaných frakcí zpracovávané suroviny k užití jako surovina pro zařízení pro produkci vodíku.

Uhlovodíkové suroviny, které mohou být vhodně použity při způsobu podle tohoto vynálezu jsou ty, které spadají do rozsahu od vykazujících počáteční bod varu od pokojové teploty do těch, mající konečný bod varu od asi 650 °C, měřeno za standardních podmínek teploty a tlaku (20 °C a 1 atmosféra). Je jasné, že suroviny, které mohou být použity ve způsobu podle tohoto vynálezu, nepotřebují mít profil bodů varu zahrnující celý výše uvedený rozsah. Výhodně mohou být použity suroviny mající rozmezí bodu varu takové, že jejich bod varu z 90 % (tj. teplota, při které 90 % suroviny bude v destilačním procesu oddestilováno) leží v rozmezí 400 až 600 °C. Zvláště výhodné jsou zpracovávané suroviny mající bod varu z 90 % v rozmezí mezi 450 a 600 °C. Dobrých výsledků lze dosáhnout u zpracovávaných surovin majících bodu varu z 90 % v rozmezí od 475 do 550 °C.

Příklady zpracovávaných surovin, které je možno výhodně použít představuje nafta, petrolej a různé typy plynových olejů, jak je atmosférický plynový olej a vakuový plynový olej. Také je možno použít recyklované oleje. Může být použit nejen surovin minerálního původu, ale také syntetického původu. Syntetické nebo semisyntetické suroviny jsou preferovány z hlediska nízkého obsahu síry a/nebo dusíku, neboť tyto suroviny snižují potřebu procesů odstraňujících síru a/nebo dusík, pro vylepšení produktů. Uhlovodíkové látky vytvořené ze syntetických surovin prostřednictvím tzv. Fischer-

Tropschova způsobu tvoří velmi vhodnou surovinu pro způsob podle tohoto vynálezu, neboť tyto suroviny by mohly odstranit potřebu zařízení pro zpracování a odstranění síry a/nebo dusíku.

Je možno, aby uhlovodíkové suroviny k použití při způsobu podle tohoto vynálezu obsahovaly také látky vroucí pod pokojovou teplotou. Tyto látky mohou být přítomné ve zpracovávané surovině nebo mohou být přidány k této surovině. Výhodná je přítomnost nižších uhlovodíků nebo uhlovodíkových frakcí, jako je kapalný ropný plyn.

Je výhodné použít surovinu, která obsahuje mezi 5 a 40 % hmotn. materiálu majícího rozmezí bodu varu, který je vyšší, než je rozmezí teploty varu hydrozpracovaného produktu.

Suroviny obsahující látky obsahující síru mohou být také zpracovávány. Z normálních okolností nebude množství síry přesahovat 5 % hmotn. a výhodně nebude přesahovat 3 % hmotn. Výhodné je použití surovin obsahující co nejnižší množství síry nebo dokonce žádnou síru.

Pro odborníka v oboru je jasné, že bude třeba zavádět z vnějšku vodík alespoň při rozběhu způsobu podle tohoto vynálezu. Část nebo všechno vodíku ke spotřebování během hydrokrakovacího kroku způsobu podle tohoto vynálezu bude generován v jednotce vyrábějící vodík, která tvoří část linky.

Zpracování katalytickým hydrogenačním krakováním podle tohoto vynálezu může být výhodně prováděno při teplotě v rozmezí mezi 200 a 550 °C, výhodně mezi 250 a 450 °C. Vhodně může být použito tlaku až 400 bar, výhodně jsou rozmezí tlaků mezi 10 a 200 atmosférami.

Při způsobu podle tohoto vynález bude alespoň část vodíku k použití při zpracování hydrokrakováním vyrobena z hydrokrakované suroviny. Proto jsou výhodně používány

katalyzátory, které jsou schopné nejen převést část suroviny, která představuje hydrozpracovávaný produkt, ale také převést jiné části suroviny do takové míry, že zbývající hydrokrakovaná surovina bude dobrým zdrojem pro výrobu vodíku. Jinými slovy, přednost je dána katalyzátorům, které také produkují velká množství látek o nízkém bodu varu (kromě hydrokrakovaného produktu).

Příklady katalyzátorů, které mohou být použity při zpracování hydrokrakováním v souladu se způsobem podle tohoto vynálezu představují zeolitické katalyzátory mající tendenci oproti běžnému hledisku přestěpit uhlovodíkový materiál (ve kterém jak je to jen možné pouze ty frakce suroviny jsou krakované, které poskytují hydrogenačně krakované produkty při zachování co možná nejvíce původní suroviny nebo alespoň do míry, že kapalným materiálem zůstane proto je minimalizována produkce plynné látky. Při způsobu podle tohoto vynálezu je výhodné použití katalyzátoru pro hydrokrakování, které jsou schopné vedle požadovaných produktů také produkovat dostatečné množství nízkovroucích látek, které nejsou z pohledu konvenčního hydrokrakování vůbec výhodné. Tyto katalyzátory mohou být založeny například na zeolitu beta, zeolitu Y, ZSM-5, erionitu a chabazitu. Pro odborníka v oboru bude zřejmé, který specifický zeolitový materiál a které specifický kov/kovy mající schopnost hydrogenačního krakování má použít s přihlédnutím k tomu, že výhodné jsou katalyzátory poskytující vysoké výtěžnosti u relativně lehkých produktů, neboť tyto produkty snižují náročnost části způsobu, který je zaměřen na výrobu vodíku. Příklady vhodných katalyzátorů zahrnují zeolity beta obsahující jeden nebo více kovů skupiny VI a/nebo jeden nebo více kovů skupiny VIII. Příklady kovů skupiny VI zahrnují Mo a W. Příklady kovů skupiny obsahují mezi 2 a 40 % hmotn. kovů skupiny VI a/nebo mezi 0,1 a 10 % hmotn. kovů skupiny

VIII. Vhodně jsou katalyzátory na nosičích. Příklady vhodných nosičů představují oxid hlinitý (alumina), oxid křemičitý (silika), silika-alumina, oxid hořečnatý (magnesia), oxid zirkoničitý (zirkonia) a směsi dvou nebo více těchto nosičů. Výhodný nosičový materiál je alumina, případně v kombinaci se silika-aluminou.

Výhodně může být použito kombinace dvou nebo více katalyzátorů. Příklady kombinací katalyzátorů zahrnují tzv. „stacked-bed“ katalyzátory, které zahrnují použití různých loží naplněných (různým) katalytickým materiálem. Výběr specifických kombinací katalyzátorů bude záviset na požadovaném způsobu a je zřejmý odborníkovi v oboru.

Důležité provedení způsobu podle vynálezu je to, kde hydrozpracovaným produktem/produkty k získání z procesu jsou petrolej a/nebo plynový olej, přičemž vodík je vyráběn v množství přesahujícím potřeby způsobu..

Zbývající hydrokrakovaná surovina, případně v kombinaci s částí nebo dokonce s veškerým hydrozpracovaným produktem v případech, když není přímý výstup produktu, bude poté podrobena zpracování směřujícímu k produkci vodíku v jedné operaci, přičemž alespoň část je získávána jako produkt (kromě množství použitého k uspokojení požadavků na vodík (spotřeby) způsobu podle tohoto vynálezu). Přebytek vodíku může být použit pro export vodíku, který jako takový může být použit k různým účelům, jako je chemické činidlo nebo jako zdroj pro výrobu elektřiny.

Způsob podle tohoto vynálezu dovoluje produkci vodíku dobré kvality, tj. vodíku majícího čistotu alespoň 80 %, výhodně alespoň 90 %, což rozšiřuje spektrum operací.

Je zřejmé, že během rozběhu způsobu bude používán vnější zdroj vodíku, dokud nebude způsob alespoň částečně

soběstačný co do spotřeby vodíku. například může být použit vodík ze zásobních nádrží.

Protože určité množství vodíku může být již přítomno v surovině jdoucí do zařízení na výrobu vodíku, může být užitečné oddělit ho a použít ho jako část vodíku potřebného k pokrytí požadavků způsobu na vodík. Toho může být dosaženo obvyklým podrobením hydrokrakované suroviny separačnímu procesu s využitím membrány, která dovolí průchod vodíku, zatímco zadrží těžší molekuly. Odborník v oboru vi, kterou membránu má použít a jak s ní pracovat.

Ze stavu techniky je známo mnoho způsobů výroby vodíku z uhlovodíkových zdrojů. Odborníkovi v oboru jsou tyto způsoby známé a umí je použít. Výroba vodíku v jedné operaci může být provedena v jedné nádobě, ale optimálně ve dvou nebo více nádobách, jako je v jednotce, která je projektována pro krok katalytické parciální oxidace a jeden nebo více kroků konverze vodního plynu. Vhodný způsob je katalytická (parciální) oxidace. Jiné vhodné způsoby jsou paro-methanové reformování a katalytická dehydrogenace nižších alkanů, jako je propan nebo butan.

Výhodné systémy k produkci vodíku mohou být nalezeny kombinací katalytické parciální oxidace a konverze vodního plynu, přičemž poslední uvedená reakce v podstatě převádí oxid uhelnatý produkovaný spolu s vodíkem při katalytické parciální oxidaci v přítomnosti vody (pára za podmínek způsobu) na vodík a oxid uhličitý. Konečným výsledkem zkombinované katalytické parciální oxidace/konverze vodním plynem je to, že uhlovodíkový materiál je převeden na vodík a oxid uhličitý.

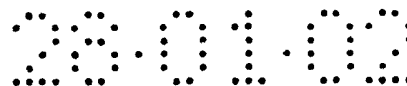
Za normálních okolností způsoby kombinované katalytické parciální oxidace/konverze vodního plynu mohou být prováděny s účinností alespoň 50 %, vztaženo na produkovaný vodík, výhodně s účinností alespoň 65 % na

produkovaný vodík (bez započtení vodíku přítomného v hydrokrakované surovině).

Vhodné katalyzátory pro proces katalytické parciální oxidace podle tohoto vynálezu zahrnují jeden nebo více kovů skupiny VIII periodické tabulky prvků nesený na nosiči. Příklady vhodných kovů zahrnují rhodium, iridium a ruthenium stejně jako kombinace jednoho nebo více těchto kovů. Výhodně mohou být použity zvláště nosiče mající vysokou tortuositu. Vhodné podmínky způsobu zahrnují použití molárních poměrů kyslíku : uhlíku v rozmezí mezi 0,30 a 0,30, výhodně mezi 0,45 a 0,75, a nejvýhodněji mezi 0,45 a 0,65; teploty mezi 800 °C a 1200 °C , zvláště mezi 900 °C a 1100 °C za použití rychlosti průtoku plynu v rozmezí mezi 100 000 a 10 000 000 l/kg/h, výhodně v rozmezí mezi 250 000 až 2 000 000 l/kg/h.

Výhoda způsobu podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že když se jako hlavní produkt vyrábí vodík, současně se vyrábí oxid uhličitý ve značných množstvích, která mohou být užitečná pro komerční operace, jako pro zvýšení výtěžnosti oleje nebo pro účely zahřívání v případě, že je dostupná vhodná infrastruktura (jako jsou urbanistické celky a/nebo skleníkové zemědělství).

Protože při způsobu podle tohoto vynálezu mohou být použity suroviny obsahující až asi 5 % hmotn. síry, zpracování vodíkem povede k produkci sirovodíku. Je jasné, že v těchto případech budou nutné další kroky způsobu k odstranění sirovodíky z hydrokrakované suroviny a jeho převedení na síru. Pokud se zruší před oddělením hydrozpracovaného produktu tlak, bude se přednostně uvolňovat sirovodík a může být odveden do další jednotky, jako je SCOT-jednotka nebo pokud je koncentrace sirovodíku dost vysoká, může být přiváděn přímo do CLAUS-jednotky. Odborníkům v oboru jsou tato výrobní zařízení známá a vědí, jak je použít.



Různá provedení způsobu podle tohoto vynálezu mohou být schematicky ilustrována prostřednictvím obrázku 1.

Na obrázku 1 je uvedeno provedení způsobu, ve kterém je surovina obsahující síru zpracována takovým způsobem, aby byl získán alespoň jeden hydrozpracovaný produkt jako komerčně využitelný produkt spolu s vodíkem pro použití při způsobu podle tohoto vynálezu i pro export.

Surovina je zaváděna potrubím 1 do hydrokrakovací jednotky 10, ve které se surovina podrobuje katalytickému zpracování vodíkem za hydrokrakovacích podmínek. Vodík je zaváděn do potrubí 1 potrubím 9. Z hydrokrakovací jednotky 10 se hydrokrakovaná surovina odvádí potrubím 2 do separační jednotky 20, ze které se získává hydrozpracovaný produkt, který se odvádí potrubím 3 a proud hydrokrakovaného materiálu obsahujícího sirovodík, který se posílá potrubím 4 do jednotky 30 k odstranění sirovodíku. Z jednotky 30 se získává proud obsahující sirovodík, který se posílá potrubím 5 do jednotky pro získání síry (neznázorněna) a proud hydrokrakované látky zbavené sirovodíku, která může být poslána potrubím 6a do jednotky 35 na odstranění vodíku (nebo v případě, že vodík není oddělován v této části způsobu, přímo potrubím 6 (6a + 6b) do jednotky 40 na výrobu vodíku), ze které je odseparovaný vodík veden zpět potrubím 36 do potrubí 1 jako část vodíku potřebného v hydrokrakovací jednotce 10 a zbývající proud hydrokrakované suroviny zbavené sirovodíku (a případně vodíku) je poslán potrubím 6b do jednotky 40 na výrobu vodíku. V případě, že tato jednotka zahrnuje krok katalytické parciální oxidace a krok konverze vodního plynu, bude přiváděna voda (nebo pára) do části k provedení konverze vodního plynu potrubím 11b. Potrubím 8 bude získáván oxid uhličitý a produkovaný vodík bude vrácen do hydrokrakovací jednotky 10 potrubím 7 a 9

(případně spolu s vodíkem potrubím 36), přičemž přebytek vodíku může být získán z potrubí 10.

Na obrázku 1 může být ilustrováno další provedení způsobu, ve kterém se surovina obsahující síru zpracovává tak, že všechna hydrokrakovaná surovina (včetně frakce, které je získatelná jako hydrozpracovaný produkt) je použita k výrobě přebytku vodíku, což představuje způsob, ve které je kromě síry a oxidu uhličitého konečným produktem pouze vodík. V tomto provedení se hydrozpracovaný produkt, který se má za normálních okolností odvádět potrubím 3, nyní posílá spolu s hydrokrakovanou surovinou potrubím 4 do jednotky 30 na odstranění sirovodíku, přičemž další následné kroky jsou stejné, jako jsou uvedeny na obrázku 1.

Dalším provedením způsobu podle tohoto vynálezu je to, kde se používá surovina bez obsahu síry (tj. surovina syntetického nebo semisyntetického původu nebo surovina, která již byla podrobena hydrodesulfurizačnímu zpracování). V tomto provedení již není nutno odseparovávat sirovodík, který obsahuje hydrokrakovaná surovina (nebo posílat všechnu hydrokrakovanou surovinu do (případně) jednotky na odstranění vodíku), což znamená, že způsob, jak je schematicky uveden na obrázku 1, se nyní provádí bez použití jednotky 30 na odstranění sirovodíku.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle tohoto vynálezu může být ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

Uhlovodíková surovina mající IBP 121 °C a bod varu z 90 % 533 °C a obsahující 0,02 % hmotn. síry může být prohnána (v množství 10 tun/den spolu s 1,5 tunami/den vodíku) přes katalyzátor na beta-zeolitovém typu aluminy v hydrokrakovací jednotce 10 za takových podmínek, aby se převedlo jedním průchodem 90 % hmotn. suroviny na nížeovrací materiál. Jako produkt může být získáno 45 % hmotn., vztaženo na vstupní uhlovodíkový zpracovávaný materiál, hydrozpracovaného produktu (obsahujícím petrolej a plynový olej), zatímco zbývající hydrokrakovaná surovina může být uvedena do jednotky k odstranění sirovodíku. Po oddělení vodíku přítomného v hydrokrakované surovině (a jeho navrácení do suroviny k použití jako část vodíku potřebného v hydrogenační jednotce) po opuštění jednotky na odstranění sirovodíku, může být přivedeno 55 % hmotn., vztaženo na uhlovodíkovou zpracovávanou surovinu, do jednotky na výrobu vodíku 40 (obsahující katalytickou oxidační jednotku ve spojení s reaktorem na konverzi vodního plynu) do které může být přiváděna pára v množství 7 tun/den. Za těchto podmínek může být vyrobeno 1,1 tuny/den vodíku (spolu s tvorbou 17 tun/den oxidu uhličitého). Z vodíku vyrobeného jednotkou na výrobu vodíku může být 200 kg/den použito k zajištění rovnováhy po spotřebovaném vodíku v hydrokrakovací jednotce 10, zatímco 900 kg/den může být exportováno.

Příklad 2

Uhlovodíková surovina definovaná v příkladu 1 může být podrobena zpracování zaměřeném na výrobu vodíku jako hlavního produktu (jednak k uspokojení vnitřních potřeb způsobu a pro účely exportu). Za spotřeby vodíku 400

kg/den a při úrovni konverze 90 % během jednoho průchodu, se vyrábí za použití beta zeolitového typu katalyzátoru, jak je popsáno v příkladu 1 se vyrábí hydrokrakovaná surovina, která po odstranění sirovodíku a oddělení vodíku může být převedena všechna do jednotky na výrobu vodíku, která také potřebuje být zásobována 13,3 tunami/den páry. Jednotka může produkovat 2,05 tuny/den vodíku, z čehož množství k uspokojení vnitřních potřeb způsobu může být odeslána do hydrokrakovací jednotky (se započtením množství vodíku již uvolněného při separaci probíhající před výrobou vodíku). Za výše uvedených podmínek může být spolu vyprodukováno 32 tun/den oxidu uhličitého a 1,65 tun/den vodíku je možno exportovat.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby vodíku a hydrozpracovaného produktu z uhlovodíkové suroviny jejím podrobením katalytickému hydrokrakovacímu zpracování za použití vodíku, který byl alespoň částečně vyroben z hydrokrakované suroviny a podrobením alespoň části hydrokrakované suroviny poté, co byla podrobena separačnímu zpracování v případě, že má být získán hydrozpracovaný produkt, zpracování k produkci vodíku v jedné operaci, přičemž vodík je alespoň částečně získán jako produkt.
2. Způsob podle nároku 1, ve kterém se používá surovin v rozmezí od těch, které mají počáteční bod varu asi teplotu okolí až po ty, které mají konečný bod varu asi 650 °C.
3. Způsob podle nároku 2, ve kterém se používá surovin majících rozsah bodu varu takový, že jejich teplota varu leží ± 90 % v rozmezí mezi 400 °C a 600 °C.
4. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 3, ve kterém se používá surovin majících obsah síry nepřesahující 5 % hmotn., výhodně pod 3 % hmotn.
5. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 4, ve kterém se používá uhlovodíkové suroviny obsahující mezi 5 a 40 % hmotn. materiálu majícího rozmezí bodu varu, které je stejné nebo vyšší než rozmezí bodu varu hydrokrakovaného produktu, který má být získán.

6. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 5, ve kterém se získávají z hydrokrakované suroviny jako hydrokrakované produkty petrolej a/nebo plynový olej.
7. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 6, ve kterém část nebo všechny materiál, který nemá být získán ze zpracování vodíkem, se podrobuje katalytickému oxidačnímu procesu, který produkuje vodík a oxid uhličitý uheľnatý.
8. Způsob podle nároku 7, ve kterém katalytický oxidační proces zahrnuje katalytickou parciální oxidaci a konverzi vodního plynu.
9. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 8, ve kterém se petrolej a/nebo plynový olej a vodík nevyrábí z jiných surovin, než je uhlovodíková surovina a voda použitá v kroku konverze vodního plynu.
10. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 9, ve kterém se převádí běžnými způsoby sirovodík generovaný při zpracování s vodíkem na elementární síru.
11. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 10, ve kterém se používá katalytického systému schopného konverze alespoň 50 % hmotn., výhodně alespoň 65 % hmotn., materiálu majícího rozmezí bodu varu, které je vyšší než je rozmezí bodu varu hydrozpracovaného produktu.

12. Způsob podle nároku 11, ve kterém se používá hydrokrakovací katalyzátor obsahující jako aktivní složku zeolit beta.

13. Způsob podle nároku 12, ve kterém katalyzátor na bázi zeolitu beta je schopen konverze alespoň 90 % hmotn. frakce, která se má zpracovat k získání hydrozpracovaného produktu.

14. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 11 až 13, ve kterém se provádí hydrokrakovací zpracování při teplotě mezi 200 °C a 550 °C, výhodně při teplotě mezi 250 °C a 450 °C.

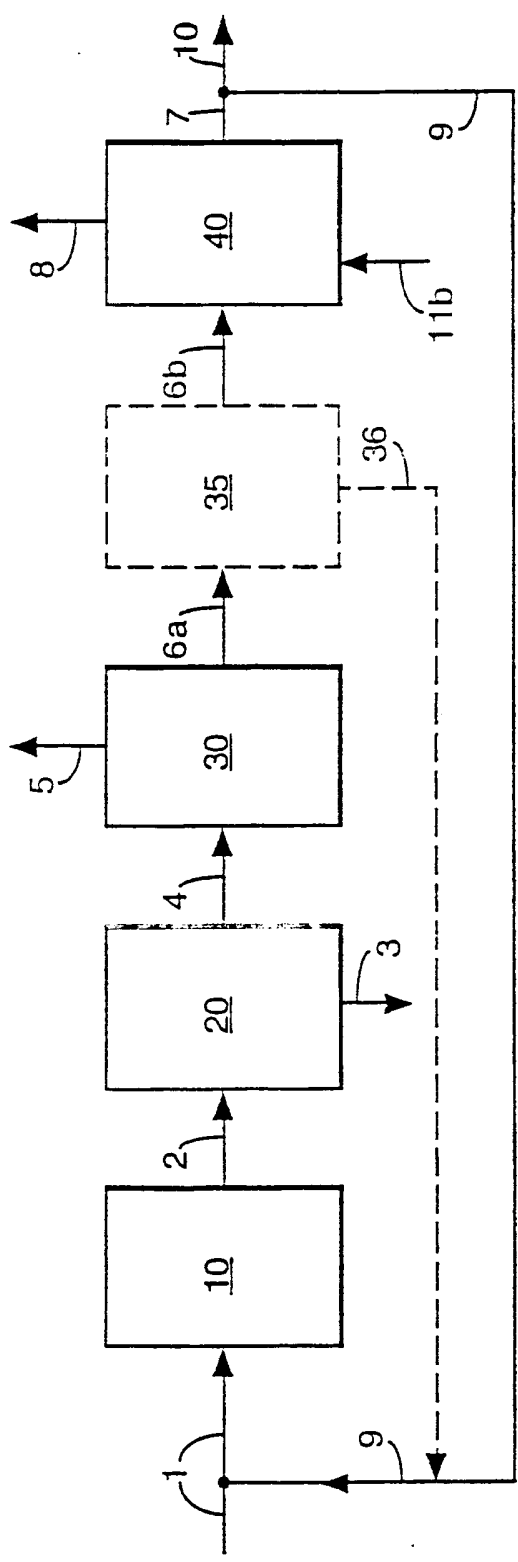
15. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 11 až 14, ve kterém se provádí hydrokrakování při tlaku až 400 atmosfér, výhodně při tlaku mezi 10 a 200 atmosférami.

16. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 7 až 15, ve kterém vodík vytvořený v kroku katalytické parciální oxidace byl vyprodukován alespoň částečně z uhlovodíků obsahujících nejvíce 4 atomy uhlíku přítomných v uhlovodíkové surovině, nebo jak byly vyprodukovány během zpracování hydrokrakováním.

17. Způsob podle nároku 16, ve kterém surovina pro krok katalytické parciální oxidace sestává z uhlovodíků majících 4 nebo méně atomů uhlíku.

18. Způsob podle jednoho nebo více z nároků 1 až 17, ve kterém se vodík odděluje z hydrokrakované suroviny a z hydrozpracovaného produktu, pokud se posledně jmenovaný nemá získávat před krokem výroby vodíku.

1/1



Obr. 1