

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **110528 B**

(51) Int.Cl.⁶ C 10 G 45/00;
C 10 G 47/12; C 10 G 47/08;
C 10 G 49/00

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-00594**

(22) Data de depozit: **28.04.93**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
30.01.95 BOPI nr. 1/95

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.96 BOPI nr. 1/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 84466; 104428; 106754; 107354

(71) Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Rafinării și Petrochimie S.A. - I.C.E.R.P. - S.A., Ploiești, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Savu Constantin, Voicu Boșovei Eleonora, Nastasi Vasile Adrian, Săvulescu Mariana, Pană Florian, Petculescu Viorica, Rădăla Sanda, RO

Mandatar:

(54) Procedeu de hidrocracare blândă - hidrodeparafinare a fracțiilor petroliere medii și grele

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de hidrocracare blândă - hidrodeparafinare a fracțiilor petroliere medii și grele, care are loc în una sau mai multe zone de reacție cu unul sau mai multe straturi de catalizatori, în care reacțiile de hidrodemetalare, hidrofinare, hidrocracare, hidrodeparafinare, hidrogenare se realizează la temperaturi de 260 ... 450°C, de preferință între 280 ... 400°C diferențiate pe trepte de reacție,

viteze volumare cuprinse între 0,3 și 3,0 v/v.h, de preferat între 0,5 și 2 v/v.h., diferențiat pe trepte de reacție și un raport hidrogen/materie primă cuprins între 300 și 1500 Nm³/m³ de preferință 500 ... 1000 Nm³/m³ diferențiat pe trepte de reacție.

Revendicări: 3
Figuri: 1

RO 110528 B



Prezenta invenție se referă la un procedeu de hidrocracare - hidrodeparafinare, în condiții blânde, a fracțiunilor petroliere medii și grele cu/sau fără hidrodeparafinarea totală sau parțială a produselor obținute. Procedul se aplică în industria de prelucrare a țițeiului, cu scopul valorificării superioare a fracțiunilor petroliere medii și grele prin obținerea de benzine, combustibil Diesel, uleiuri de bază și/sau materii prime petrochimice.

Actualmente sunt realizate procedee de hidrocracare, folosind drept materii prime fracțiuni petroliere de la benzine la reziduu de vid, la parametri de lucru, funcție de materia primă mai coborâți, pentru fracțiuni mai ușoare și mai severe pentru fracțiuni mai grele funcție de catalizatorii avuți la dispoziție. Procesele de hidrocracare ce folosesc drept materie primă distilatul de vid, prezintă în general parametri foarte severi de lucru, la temperaturi peste 400°C, presiuni superioare lui 100 bari către 200 bari și viteze coborâte, în general sub 0,5 v/v h.

Procedeele de hidrocracare cunoscute prezintă dezavantaje ca: folosirea unei presiuni de lucru foarte ridicate, a unei viteze volumare coborâte, conduce la consumuri energetice ridicate.

Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, execută hidrocracarea blândă cu hidrodeparafinarea întregului efluent sau a unor fracțiuni hidrocracate sau fără hidrodeparafinarea acestora, într-un sistem de reacție format din unul sau mai multe reactoare în serie, care asigură mai multe trepte de conversie în care se realizează hidrofinarea și hidrocracarea materiei prime precum și hidrodeparafinarea întregului efluent sau numai a motorinelor și/sau a uleiurilor, hidroconversiile realizându-se la temperaturi diferențiate pe trepte de reacție, fiind cuprinse între 260 și 450°C de preferință 280 și 400°C, presiuni sub 100 bari, diferențiate sau nu pe trepte de reacție, de preferat între 30 și 90 bari, viteze volumare cuprinse între 0,3 și 3,0 v/v h, diferențiate pe trepte de reacție, de preferat între 0,5 și 2,0 v/v h, un raport și de hidrogen/materie primă cuprins între 300 și 1500 Nm³/m³, diferențiat pe trepte de reacție, de preferat între 500 și 1000 Nm³/m³.

Procedul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- utilizează presiuni de lucru sub 100 bari și temperaturi sub 400°C;
- viteze volumare, în general, peste 1,0 v/v h și cu rapoarte de hidrogen/materie primă sub 1000 Nm³/m³;
- folosește ca materii prime fracțiuni care sunt utilizate în general drept combustibili sau cel mult materii prime pentru cracarea catalitică;
- se realizează consumuri energetice reduse;
- folosește utilaje puțin pretențioase.

În continuare, se dau 4 exemple de realizare a invenției, în legătură cu figura, care reprezintă schema de principiu a unei instalații de hidrocracare blândă - hidrodeparafinare.

Exemplul 1. Se ia un amestec format din 75% g filtrat rece (motorină, ulei ușor și mediu de la filtrarea rece a parafinelor prin procedul de sudație) și 25% g ulei distilat greu și se supune hidrocracării blânde în scopul obținerii, atât de combustibil Diesel, cât și de uleiuri lubrifiante - (figura). În acest scop se lucrează în două variante:

1, a) materia primă (amestecul de mai sus) în amestec cu hidrogenul face schimb de căldură în schimbătoarele S₁ și S₂ cu efluentul, conform figurii, intră în cuptorul C-1 unde se încălzește la 395°C și de aici într-un reactor R₁ cu două straturi catalitice: unul superior cu catalizator de tip Ni-Mo/Al₂O₃, specific reacțiilor de hidrosulfurare adâncă cu ușoară hidrocracare a hidrocarburilor cu masă moleculară mare și al doilea inferior, cu catalizator de tip Ni-Mo/Al₂O₃, cu funcție preponderentă de hidrogenare a structurii aromatice fără o rupere (hidrocracare) a hidrocarburilor hidrogenate. Efluentul ce părăsește reactorul intră într-un separator V₁ unde gazele cu hidrogen se separă pe vârf, se răcesc în S₃ și intră în V₂, de unde gazele cu hidrogen se recirculă. Lichidul din V₁ și V₂ prin cuptorul C-2 intră în coloana de distilare atmosferică CL-1, de unde se obțin gaze (G), benzină (B), petrol (P) și o fracțiune reziduală ce se reîncălzește în cuptorul C-2 și intră în coloana de vid unde se separă în motorină (M), ulei ușor (UU), ulei mediu (UM) și ulei greu (UG). Caracteristicile produselor obținute astfel se găsesc în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici	U.M	Ex. 1,a	Ex. 1,b		Ex.2
		R1	R1	R2	R1
Condiții de lucru:					
Temperatura	°C	395	395	330	395
Presiunea	bar	85	85	35	85
Viteza volumară	v/v.h	1,2	1,0	1,5	1,0
Hidrogen/materie primă	NI/I	700	700	300	700
Materia primă					
densitate	d ₄ ²⁰	0,9175	0,9175		0,900
viscozitate la 100°C	cSt	4,8	4,8		7,2
sulf	%g	0,97	0,97		2,8
metale Ni+V	ppm	1,50	1,50		5,0
azot	ppm	0,37	0,37		0,45
congelare	°C	+30	+30		+40
distilă la 360°C	%v	22	22		15
500°C	%v	65	65		85
Produse obținute:					
- gaze cu H ₂ S	%g	2,8	3,1		3,2
- benzină cu final 180°C	%g	3,8	4,3		6,0
densitate	d ₄ ²⁰	0,723	0,715		0,730
- motorină cu final 3°	%g	41,0	47,0		33,0
densitate	d ₄ ²⁰	0,830	0,825		0,827
punct de anilină	°C	69,2	68,5		67,3
congelare	°C	-13	-25		-15
indice cetanic		56	58		59
inflamare	°C	79	76		73
sulf	%g	0,05	0,05		0,07
- ulei mediu	%g	13	35		-
viscozitate la 50°C	cSt	35	29,8		-
indice viscozitate		101	97		-
congelare	°C	+10	-13		-
sulf	%g	0,07	0,07		-
- ulei greu	%g	39,4	10,2		57,8
viscozitate la 100°C	cSt	3,9	3,84		4,65
congeare	°C	+44	-5		+40
indice viscozitate		-	97		-
metale Ni+V	ppm	lipsă	lipsă		lipsă

1, b) materia primă împreună cu 45 hidrogenul fac schimb de căldură în S₁ și S₂ cu efluentul, intră prin cuptorul C-1 în reactorul R₁ - asemeni exemplului 1, a, iar efluentul astfel obținut intră în cel de al doilea reactor

R₂ unde se află un catalizator de tip Ni-Mo/Al₂O₃ și sită moleculară ZSM-5 cu diverse module, cu scopul de a efectua reacții specifice de hidroizomerizare, respectiv hidrodeparafinare a produsului hidrocracat ușor

în treapta I de reacție. În continuare fluxul tehnologic este asemeni celui de la exemplul 1, a. Caracteristicile produselor și randamentele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Exemplul 2. În exemplul de față se folosește drept materie primă un amestec de 75% g distilat de vid sulfuros și 25 % g motorină reziduală de cocsare. Caracteristicile materiei prime obținute sunt prezentate în

tabelul 1. Se urmărește obținerea de motorină Diesel și distilat de vid hidrodesulfurat, materie primă pentru cracare catalitică. În acest sens, amestecul de distilat de vid cu motorină se amestecă cu hidrogenul și urmează același flux ca în exemplul 1, a, conform figurii. Condițiile de lucru, randamentele și caracteristicile fracțiunilor obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Caracteristici	U.M	Ex. 3		Ex. 4	
		R1-R2	R3	R1-R2	R3
Condiții de lucru:					
Temperatura	°C	380	330	380	325
Presiunea	bar	90	50	90	45
Viteza volumară	v/v.h	1,0	1,5	1,9	1,3
Hidrogen/materie primă	Nl/l	700	350	700	350
Materie primă					
densitate	d ₄ ²⁰		0,9083		0,889
viscozitate la 100°C	cSt		5,02		3,7
sulf	%g		1,2		0,88
metale Ni+V	ppm		5,0		1400
azot	ppm		0,5		0,52
congelare	°C		+7		+5
distilă la 360°C	%v		12		13
500°C	%v		87		90
Produse obținute:					
- gaze cu H ₂ S	%g		2,5		2,5
- benzină cu final 180°C	%g		5,1		4,7
densitate	d ₄ ²⁰		0,730		0,735
- motorină cu final 380°	%g		34		28,5
densitate	d ₄ ²⁰		0,830		0,830
punct de anilină	°C		68		67,5
congelare	°C		-30		-25
indice cetanic			57		55,1
inflamare	°C		78		83
sulf	%g		0,06		0,07
- ulei mediu	%g		33,2		35,3
viscozitate la 50°C	cSt		36		37
indice viscozitate			99		98
congelare	°C		12		10
sulf	%g		0,07		0,07
- ulei greu	%g		24,7		28,8
viscozitate la 100°C	cSt		3,3		1,3
congeare	°C		-7		-8
indice viscozitate			98		100
metale Ni+V	ppm		lipsă		lipsă

Exemplul 3. În exemplul de față se folosește drept materie primă un amestec format din 50% filtrat rece, 25% uleiuri uzate de motor și 25% ulei rezidual din țițeiuri naftenice. Caracteristicile materiei prime astfel obținute sunt prezentate în tabelul 2. Se urmărește obținerea de motorină și uleiuri de bază. În acest sens, materia primă se amestecă cu hidrogenul, face schimb de căldură în schimbătoarele S_1 și S_2 , se încălzește în cuptorul C-1 și apoi intră în cuptoarele R_1 și R_2 - asemeni exemplului 1, b. Efluentul din reactorul R_2 trece apoi în reactorul R_3 unde se află un catalizator de hidrodeparafinare, preparat conform Brevet RO 107354, în stratul superior și un catalizator de tip Ni-Mo/ Al_2O_3 specific reacțiilor de hidrodesulfurare adâncă cu ușoară hidrocracare a hidrocarburilor cu masă moleculară mare la bază. Efluentul ce părăsește reactorul se destinde și intră în V_3 unde se separă de gazele ce se recirculă, iar lichidul intră în separatorul V_4 . După o nouă destindere gazele din V_4 intră în gazele combustibile, iar lichidul prin cuptorului C-2 intră în coloanele de distilare CL-1 și CL-2 unde are loc fracționarea, conform exemplului 1, a. Randamentele și caracteristicile produselor obținute sunt prezentate în tabelul 2.

Exemplul 4. Se folosește drept materie primă un amestec de ulei filtrat și ulei uzat în proporție 1/1. Sistemul catalitic folosit și fluxul tehnologic este similar exemplului 3. Caracteristicile materiei prime și a produselor obținute precum și randamentele respective sunt prezentate în tabelul 2.

Revendicări

1. Procedeu de hidrocracare blândă - hidrodeparafinare a fracțiunilor petroliere medii și grele, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii din materii prime reziduale sau uzate

folosite drept combustibil de produse utile ca uleiuri de bază, carburanți sau materii prime petrochimice, se realizează în mai multe trepte de reacție în unul sau mai multe reactoare cu unul sau mai multe straturi de catalizator la temperaturi de 260 și 450°C, de preferat între 280 și 400°C, diferențiate pe trepte de reacție, viteze volumare cuprinse între 0,3 și 3,0 v/v.h, de preferat între 0,5 și 2 v/v.h, diferențiat pe trepte de reacție și un raport de hidrogen/materie primă cuprins între 300 și 1500 Nm^3/m^3 de preferat între 500 și 1000 Nm^3/m^3 diferențiat pe trepte de reacție.

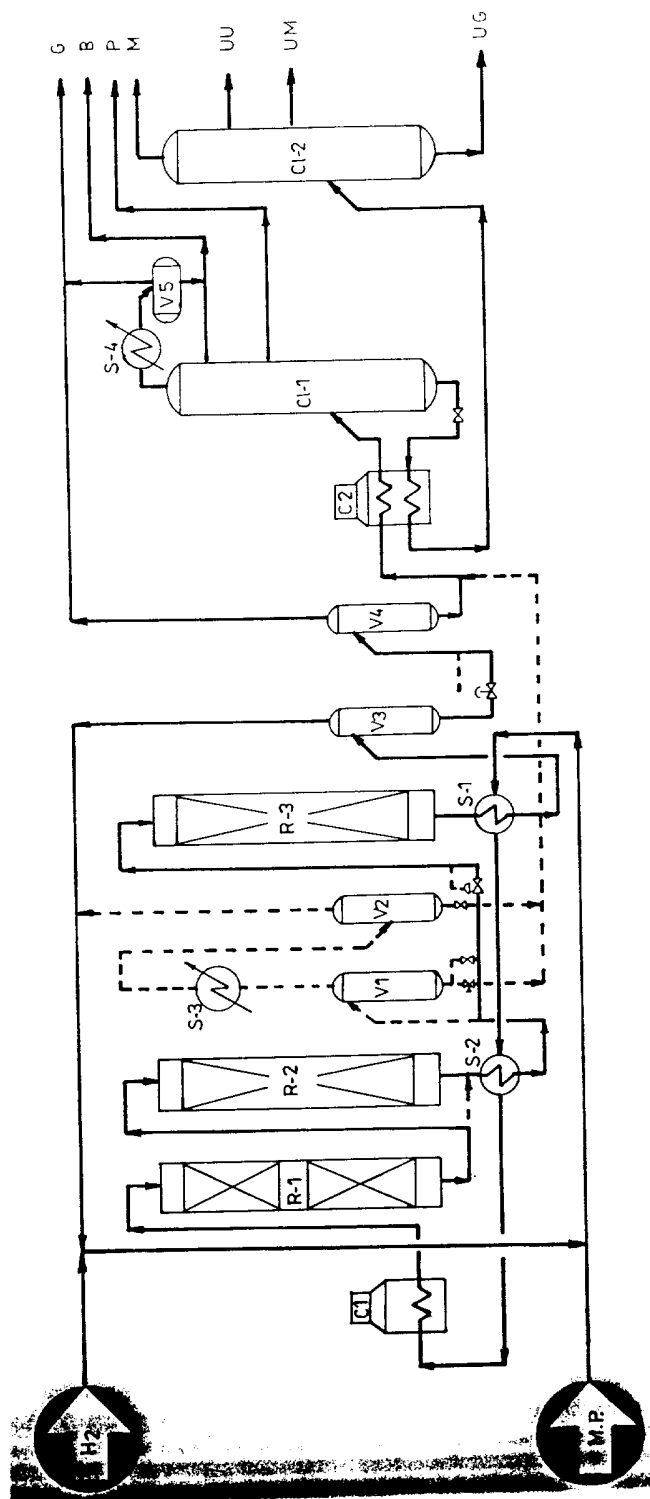
2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, în treptele de reacție de demetalare, hidrofinare și hidrocracare blândă se folosesc catalizatori de tipul Ni-Mo polifuncționali comerciali în condiții de lucru mai puțin severe la temperaturi cuprinse între 330 și 450°C de preferat 350-420°C, presiune sub 100 bari, de preferat 90 bari, viteze volumare de 0,5-1,5 v/v h de preferat 0,7-1,2 v/v h și un raport de hidrogen/materie primă cuprins între 700 și 1500 Nm^3/m^3 de preferat 1000 Nm^3/m^3 .

3. Procedeu, conform revendicărilor 1-2, caracterizat prin aceea că, în treapta de hidrodeparafinare se folosesc doi catalizatori, unul de tip Ni-Mo/ Al_2O_3 + ZSM-5 cu diverse module cu rolul de hidroizomerizare a normal parafinelor în stratul superior și de tip Ni-Mo/ Al_2O_3 pentru hidrogenarea eventualelor hidrocarburi nesaturate sau alți catalizatori specifici și se lucrează la temperaturi cuprinse între 260 și 360°C, de preferat 280 și 350°C, presiuni cuprinse între 15 și 90 bari, de preferat 30 și 50 bari, cu viteze volumare cuprinse între 1,0 și 3,0 v/v h de preferat 1,5-2 v/v.h cu rapoarte de hidrogen/materie primă cuprinse între 300 și 1000 Nm^3/m^3 de preferat 300 și 500 Nm^3/m^3 .

Președintele comisiei de examinare: chim. Iliescu Octavian
Examinator: chim. Ștefan Rodica

110528

(51) Int.Cl.⁶: C 10 G 45/00;
C 10 G 47/12;
C 10 G 47/08;
C 10 G 49/00;



Grupa 13

Preț lei

1212