

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **203657**

(21) Numer zgłoszenia: **372338**

(13) **B1**

(22) Data zgłoszenia: **21.03.2003**

(51) Int.Cl.
C10G 45/00 (2006.01)

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:
21.03.2003, PCT/US03/08809

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:
02.10.2003, WO03/080769
PCT Gazette nr 40/03

(54) **Sposób obróbki wodorem surowca węglowodorowego
i zintegrowany sposób hydrokonwersji**

(30) Pierwszeństwo:
21.03.2002,US,10/104,185

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
11.07.2005 BUP 14/05

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.10.2009 WUP 10/09

(73) Uprawniony z patentu:
CHEVRON U.S.A. INC., San Ramon, US

(72) Twórca(y) wynalazku:
Ujjal K. Mukherjee, Mantclair, US
Wai Seung W. Louie, Brooklyn, US
Arthur J. Dahlberg, Benicia, US
Dennis R. Cash, Novato, US

(74) Pełnomocnik:
Witusowska Jadwiga, Rzecznik Patentowy,
PATPOL Sp. z o.o.

PL 203657 B1

Opis wynalazku

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobów konwersji surowca wrzącego w zakresie próżniowego oleju napędowego do wysokiej jakości destylatów średnich i/lub benzyn ciężkich i lżejszych produktów, a w szczególności do wieloetapowego sposobu z wykorzystaniem pojedynczego obiegu wodoru.

W rafinacji surowej ropy naftowej hydrokrakery oleju napędowego stosowane są do konwersji ciężkich olejów napędowych do produktów lżejszych z zastosowaniem jednego etapu reakcji lub wielu etapów reakcji. W większości przypadków różne etapy reakcji pracują przy podobnych ciśnieniach. Kiedy poziomy ciśnienia są różne, stosuje się oddzielne obiegi wodoru. Wiele etapów reakcji stosuje się dla osiągnięcia następujących celów:

- wysokiej konwersji przy zastosowaniu minimalnej objętości reaktora i całkowitej objętości katalizatora;

- lepszych jakości produktu;

- niższego zużycia wodoru.

Stosowanie układów wielu reakcji wymaga więcej wyposażenia, w tym wielu kosztownych pomp i sprężarek wysokociśnieniowych.

W opisie patentowym USA nr 5980729 ujawniono konfigurację z wieloma strefami reakcji w pojedynczym obiegu wodoru. W sposobie stosuje się gorącą kolumnę odpędową poniżej strefy odazotowania/odsiarczania. Ciecz z gorącej kolumny odpędowej jest pompowana do reaktora hydrokrakingu w górze strumienia za reaktorem hydrowyodróżnienia. Olej powrotny z sekcji frakcjonowania jest również pompowany z powrotem do reaktora hydrokrakingu.

W typowej obróbce wodorem, konieczne jest przeprowadzenie wodoru z fazy par do fazy ciekłej, gdzie będzie on dostępny do reakcji z cząsteczką surowca naftowego na powierzchni katalizatora. Dokonuje się tego przez cyrkulowanie przez złożę katalizatora bardzo dużych objętości gazowego wodoru i oleju. Wodór i olej przepływają poprzez złożę i wodór jest absorbowany do cienkiego filmu oleju rozproszanego na katalizatorze. Ponieważ potrzebna ilość wodoru może być duża, 1000 do 5000 SCF/bbl cieczy, i potrzebna ilość katalizatora również może być duża, reaktory są bardzo duże i mogą pracować w ostrych warunkach, od kilkuset psi aż do 35 MPa (5000 psi) i w temperaturach od około 204,4°C (400°F) do 482,2°C (900°F).

W opisie patentowym USA nr 6224747 ujawniono hydrokraking strumienia VGO w strefie reakcji hydrokrakingu w ramach zintegrowanego procesu hydrokonwersji. Odciek ze strefy reakcji hydrokrakingu łączy się ze strumieniem zasilającym zawierającym lekkie aromaty, i wymieszany strumień poddaje hydrowyodróżnieniu w strefie reakcji hydrowyodróżnienia. Odciek po hydrokrakingu służy jako odbiornik ciepła dla strefy reakcji hydrowyodróżnienia. Zintegrowany układ reakcji umożliwia stosowanie pojedynczego zasilania wodorem i jednego układu recyrkulacji do stosowania w układach dwóch reakcji. Brak jest jednak kontroli temperatury między strefą reakcji hydrokrakingu, a strefą reakcji hydrowyodróżnienia.

W opisie patentowym USA nr 3592757 (Baral) zilustrowano kontrolę temperatury między strefami za pomocą wymienników ciepła, jak w niniejszym wynalazku. Baral nie stosuje pojedynczego obiegu wodoru, jak w niniejszym wynalazku. Baral ujawnia reaktor do hydrowyodróżnienia (podobny jak reaktor do hydrotreatingu), pracujący w szeregu z reaktorem do hydrokrakingu, z którego frakcję produktu doprowadza się do hydrogenatora. Hydrowyodróżniacz zasilany jest olejem gazowym z wodorem uzupełniającym i wodorem powrotnym. Do strumienia produktu hydrowyodróżnienia dodaje się strumień powrotny i dodatkowy wodór powrotny i mieszaniną zasila reaktor hydrokrakingu. Strumień produktu z reaktora hydrokrakingu ochładza się i rozdziela na strumień par i strumień ciekły. Strumień par podaje się do sprężarki wodoru powrotnego i zawraca do hydrowyodróżniacza. Strumień ciekły frakcjonuje się na strumień górny, środkowy i dolny. Strumień dolny zawraca się do reaktora hydrokrakingu. Strumień środkowy miesza się z wodorem ze sprężarki wodoru uzupełniającego i kieruje do hydrogenatora. Wodór odzyskany z hydrogenatora spręża się na etapie sprężarki wodoru uzupełniającego i kieruje do hydrowyodróżniacza.

W opisie patentowym USA nr 5114562 (Haun et al.) ujawniono dwustopniowy proces hydroodsiarczania (podobny do hydrowyodróżnienia) i proces uwodorniania węglowodorów z destylatu. Między dwoma stopniami znajduje się wymiennik ciepła, ale nie zastosowano pojedynczego obiegu wodoru. Zastosowano dwie szeregowo ustawione oddzielne strefy reakcji, pierwsza strefa hydroodsiarczania i druga strefa uwodorniania. Wsad miesza się z wodorem powrotnym i dostarcza do reaktora odsiarczania. Siarkowodór odpędza się z produktu reaktora odsiarczania za pomocą przeciwprądowego przepływu wodoru. Ciekły strumień produktu z tej operacji odpędzania miesza się z relatywnie czystym

wodorem powrotnym i mieszaninę dostarcza do strefy reakcji uwodorniania. Wodór odzyskuje się z reaktora uwodorniania i zawraca jako strumień podzielony do reaktora odsiarczania i do reaktora uwodorniania. Wodór z operacji odpędzania przepuszcza się przez separator, miesza z częścią wodoru powrotnego kierowaną do reaktora uwodorniania, spręża, przepuszcza przez etap obróbki i zawraca do reaktora uwodorniania. Tak więc, strumień wsadu węglowodorowego przechodzi kolejno przez szeregowo ustawione reaktory odsiarczania i uwodorniania, przy czym wodór o relatywnie niskim ciśnieniu jest dostarczany do etapu odsiarczania, a wodór o relatywnie wysokim ciśnieniu jest dostarczany do etapu uwodorniania.

Omówienie wynalazku

Pierwsze wykonanie tego wynalazku jest ujawnione na Fig. 1. Konfiguracja procesu dla tego pierwszego wykonania jest inna niż w opisie patentowym USA nr 5980729 pod wieloma względami. Reaktor podstawowy jest kombinacją reaktora hydrorafinacji-hydrokrakingu, bez wykorzystywania cieczy zawracanej.

Ciecz z gorącej kolumny odpędowej poniżej reaktora jest rozprężana do następnego etapu reakcji, gdzie reakcje hydrokrakingu są dokańczane. Do transferu cieczy nie jest stosowana żadna pompa. Ponadto, drugi etap hydrokrakingu pracuje pod niższym ciśnieniem niż pierwszy etap reakcji.

Zgodnie z wynalazkiem, można uzyskać konwersje od umiarkowanych do wysokich, stosując pojedynczy obieg wodoru. Jakość produktu można modyfikować tak, aby dokładnie spełnić specyfikacje, eliminując straty produktu i oszczędzając wodór. Ciśnienia w stopniach reakcji utrzymywane są na poziomach odpowiednich dla poszczególnych typów charakterystyk wsadu, to jest tylko reaktor pierwszego stopnia, który przerabia najtrudniejsze wsady, musi pracować pod najwyższymi ciśnieniami. W procesie nie są zaangażowane wysoka temperatura i pompy wysokociśnieniowe. Drugi stopień reaktora hydrokrakingu może pracować w trybie współprądowym lub przeciwprądowym w stosunku do gazu reakcyjnego, którym w niniejszym wynalazku jest przede wszystkim wodór uzupełniający. Drugi stopień reakcji hydrokrakingu jest zasilany wysokiej jakości wodorem uzupełniającym w celu maksymalizacji ciśnienia cząstkowego wodoru. Do drugiego stopnia wprowadza się katalizator o bardzo wysokiej aktywności, który może być stosowany do hydrokrakingu pod relatywnie niskimi ciśnieniami.

Drugi wariant wynalazku jest ujawniony na Fig. 2 i 3. Strumień VGO jest najpierw poddawany hydrokrakingowi w strefie reakcji hydrokrakingu pierwszego stopnia w ramach zintegrowanego procesu hydrokonwersji. Zintegrowany proces hydrokonwersji posiada co najmniej jeden stopień hydrokrakingu i co najmniej jeden stopień hydrorafinacji. Odciek ze strefy reakcji hydrokrakingu pierwszego stopnia jest łączony ze strumieniem wsadu zawierającym lekkie aromaty, i zmieszany strumień jest poddawany hydrorafinacji w drugim stopniu, który zawiera strefę reakcji hydrorafinacji. Między strefą reakcji hydrokrakingu w pierwszym stopniu a strefą reakcji hydrokrakingu w drugim stopniu zachodzi wymiana ciepła, umożliwiającą kontrolę temperatury w strefie hydrorafinacji w pierwszym stopniu. Temperatura reaktora hydrorafinacji pierwszego stopnia jest niższa niż temperatura reaktora do hydrokrakingu pierwszego stopnia. Poprawia to wysycenie konwertowanych węglowodorów w aromaty oraz pozwala na stosowanie innego katalizatora w strefie reakcji hydrorafinacji pierwszego stopnia niż katalizator, który może być obecny w następnych strefach hydrokrakingu. W jednym wykonaniu, odciek z reaktora hydrorafinacji pierwszego stopnia jest ogrzewany w wymienniku, następnie podawany do gorącego separatora wysokociśnieniowego, w którym lekkie frakcje szczytowe są odbierane i podawane do zimnego separatora wysokociśnieniowego. W zimnym separatorze wysokociśnieniowym od góry usuwane są wodór i siarkowodór, a materiały wrzące w zakresie benzyn i oleju napędowego do silników diesla są podawane do kolumny frakcjonującej. Następnie siarkowodór usuwa się w absorberze, a wodór spręża się i zawraca do wykorzystania jako międzyzłożowy środek chłodzący oraz miesza z wsadem próżniowego oleju gazowego.

Ciekły odciek z wysokociśnieniowego gorącego separatora, który może zawierać materiały wrzące w zakresie oleju napędowego, jest również podawany do kolumny frakcjonującej. Pozostałość z kolumny frakcjonującej może być następnie poddana hydrokrakingowi, a produkty mogą być następnie poddane hydrorafinacji w jednostkach nie przedstawionych na rysunku.

Drugi wariant wynalazku zapewnia szereg znaczących korzyści. Wynalazek dostarcza sposobu obróbki dwóch strumieni rafineryjnych przy użyciu jednego zasilania wodorem i jednego układu odzyskiwania wodoru. Ponadto, niniejszy wynalazek dostarcza sposobu hydrokrakingu strumienia rafineryjnego i hydrorafinacji drugiego strumienia rafineryjnego ze wspólnym zasilaniem wodorem. Wsad do strefy reakcji hydrokrakingu nie jest zanieczyszczony zanieczyszczeniami obecnymi w strefie reakcji hydrorafinacji. Niniejszy wynalazek dotyczy następnie obróbki wodorem dwóch lub więcej różnych

strumieni rafineryjnych w zintegrowanym procesie hydrokonwersji przy utrzymaniu dobrego czasu życia katalizatora i wysokich wydajności żądanych produktów, zwłaszcza produktów rafineryjnych w zakresie destylatu. Takie różne strumienie rafineryjne mogą pochodzić z różnych procesów rafineryjnych, takich jak VGO, pochodzący z odcieku z hydorafinera VGO, który zawiera relatywnie mało zanieczyszczeń katalizatora i/lub aromatów, oraz olej regenerowany FCC lub olej napędowy z przebiegi zachowawczej, który zawiera znaczne ilości związków aromatycznych.

Krótki opis rysunków

Figury rysunku ilustrują wiele stopni reakcji z zastosowaniem pojedynczego obiegu wodoru.

Figura 1 obrazuje zastosowanie międzystopniowej gorącej kolumny odpędowej i międzystopniowego gorącego separatora.

Figura 2 ilustruje reaktor do hydrokrakingu i reaktor do hydorafinacji ustawione szeregowo, w jednym obiegu wodoru, rozdzielone wymiennikiem ciepła. Materiały lekkie i ciężkie są oddzielane od siebie. Z produktów lekkich można usunąć wodór i siarkowodór. Wodór jest sprężany i zawracany. Produkty są przesyłane do kolumny frakcjonującej.

Figura 3 ilustruje etap hydrokrakingu, po którym następuje separacja i frakcjonowanie. Materiał odbierany od góry jest łączony z lekkim strumieniem aromatycznym i poddawany hydorafinacji. Wodór jest oddzielany z odcieku z hydorafinacji i zawracany. Produkty są przesyłane do kolumny frakcjonującej.

Szczegółowy opis wynalazku

Opis figury 1. Wstępnie ogrzany surowiec olejowy w strumieniu 1 jest mieszany z wodorem w strumieniu 40, który jest ogrzanym wstępnie gazowym wodorem powrotnym i uzupełniającym (gaz zasilający reaktor). Wsad jest wstępnie ogrzewany w procesowym wymienniku ciepła, doprowadzonym do ciśnienia reaktora za pomocą pompy zasilającej. Mieszanina wsadu i gazu zasilającego reaktor, teraz w strumieniu 2, przed wejściem do pierwszego stopnia, umieszczonego w dole strumienia reaktora podstawowego ze złożem ustalonym (3), jest dalej ogrzewana za pomocą wymiennika ciepła (w wymienniku 41) i końcowego pieca (42). Reaktor podstawowy, czyli reaktora pierwszego stopnia, zawiera wiele złoż katalizatorów hydorafinacji, które mogą być złożami katalizatorów hydorafinacji albo hydrokrakingu. Zimny wodór ze sprężarki gazu recyrkulującego jest stosowany jako międzyczłowy strumień chłodzący (4, 5, 6).

Odciek 7 z reaktora pierwszego stopnia, który został poddany hydorafinacji i częściowemu hydrokrakingowi, zawiera siarkowodór, amoniak, lekkie gazy, benzynę ciężką, destylat średni, oraz hydorafinowany próżniowy olej napędowy. Odciek wchodzi do gorącego separatora wysokociśnieniowego (8) pod nieco niższym ciśnieniem i w nieco niższej temperaturze, gdzie z niekonwertowanego oleju usuwana jest większość oleju napędowego i lżejszego materiału. Gorący separator wysokociśnieniowy ma pierścieniowe tace obrotowe. Bogaty w wodór gaz, ogrzany w wymienniku 38, wprowadza się od dołu w celu przepędzenia przez strumień 9.

Strumień 11 zawiera frakcję szczytową z gorącego separatora wysokociśnieniowego. W tym punkcie można wprowadzić wsady zewnętrzne wrzące w zakresie destylatów średnich, takie jak lekki olej obiegowy (LCO), lekki koksowniczy olej napędowy (LCGO), atmosferyczny olej napędowy (AGO), lekki olej napędowy z procesu Visbreaker (LVBGO), itp. (10). Strumień 11 jest ochładzany poprzez procesową wymianę ciepła lub przez generowanie przed wejściem do wysokociśnieniowego preparnika wodorowego-reaktora hydorafinacji (14). Ciecz w strumieniu 11 spływa w dół poprzez złożę wypełnienia zawierające katalizator hydorafinacji, kontaktując się ze spływającym przeciwnie wodorem ze strumienia 25.

Strumień górny 15 zawiera przede wszystkim wodór, amoniak i siarkowodór, oraz pewną ilość gazów lekkich i benzyny ciężkiej. Jest on ochładzany poprzez procesową wymianę ciepła (44), kontaktowany z wodą (45), i dalej chłodzony poprzez chłodzenie powietrzne (46), po czym podawany do zimnego separatora wysokociśnieniowego nr 1 (17). Wstrzyknięcie wody pozwala na usunięcie większości amoniaku z gazowego wodoru w postaci roztworu wodorosiarczku amonu. Wodór, siarkowodór i lekkie gazy węglowodorowe są usuwane od góry jako strumień 18. Strumień 20 jest to kwaśny strumień wodny zawierający wodorosiarczek amonu. Strumień 19 jest strumieniem węglowodorowym zawierającym benzynę ciężką, naftę i produkty z zakresu oleju napędowego. Strumień 18 jest przesyłany do absorbera aminowego (21), gdzie przez kontaktowanie z aminą (47) usuwana jest prawie cała ilość siarkowodoru ze strumienia bogatego w wodór. Po usunięciu siarkowodoru gaz jest przesyłany do sprężania do sprężarki gazu powrotnego (23). Sprężony gaz powrotny (24) jest rozdzielany na strumienie 25 i 26. Strumień 26 jest dalej rozdzielany na gaz powrotny jako wsad do pierwszego

stopnia (27) i strumień 28, który dostarcza ośrodek chłodzący do pierwszego stopnia. Amina opuszcza absorber jako strumień 48.

Pozostałość podestylacyjną z gorącego separatora wysokociśnieniowego, strumień 12, można poddać obniżeniu ciśnienia i ochłodzić za pomocą procesu wymiany ciepła przed podaniem jej jako wsadu do reaktora drugiego stopnia (30), w którym reakcje hydrokrakingu są dokańczane, a nieprzekształcony materiał w strumieniu 12 jest dalej przekształcany w olej napędowy i lżejsze produkty. Reaktor drugiego stopnia jest zasilany wodorem uzupełniającym o wysokiej czystości (31) z pośredniego stopnia sprężarki wodoru uzupełniającego (49). W korzystnym trybie, wodór przepływa przez reaktor przeciwprądowo w górę w celu maksymalizacji korzyści cząstkowego ciśnienia wodoru. Wynalazek będzie również działał przy współprądowym wprowadzaniu wodoru uzupełniającego. Wymagania dla gazu zasilającego do reaktora drugiego stopnia, jeśli chodzi o odpowiedni stosunek gazu do oleju, można spełnić przez wprowadzenie całego wodoru uzupełniającego wymaganego we wszystkich stopniach reakcji od czoła reaktora drugiego stopnia. Wynalazek ma jednak wymaganie, aby wodór powrotny ze sprężarki wodoru powrotnego wprowadzony był poprzez strumień 35.

W drugim stopniu reakcji pracuje się w czystym otoczeniu, wolnym od amoniaku i siarkowodoru, zatem stałe szybkości reakcji hydrokrakingu są znacznie wyższe. Deaktywacja katalizatora jest znacznie zmniejszona. Czynniki te umożliwiają pracę przy niższych cząstkowych ciśnieniach wodoru i przy zmniejszonym zapotrzebowaniu na katalizator.

Niższe złoża lub złoża reaktora drugiego stopnia (30) można załadować katalizatorem hydorafinacji, kiedy wprowadza się materiał z zakresu oleju napędowego (16) z przeparnika wodorowego (14) w celu dokończenia nasycenia aromatów i innych reakcji hydorafinacji. Alternatywnie, strumień 16 można przesłać bezpośrednio do sekcji frakcjonowania, jeśli jakość oleju napędowego jest odpowiednia.

W reaktorze 30 znajdują się co najmniej dwa, korzystnie trzy do czterech, złoża katalizatora obróbki wodorem. Katalizatorem może być metal szlachetny albo katalizator obróbki wodorem na bazie metalu szlachetnego.

Strumień 33, który pochodzi z góry reaktora, zawiera przede wszystkim wodór, chociaż może być obecna niewielka ilość H_2S i amoniaku. Jest on chłodzony za pomocą procesowej wymiany ciepła (50), po czym przesyłany do zimnego separatora wysokociśnieniowego nr 2 (17.5). Para szczytowa z zimnego separatora wysokociśnieniowego nr 2 przechodzi do sprężarki wodoru uzupełniającego (49), do końcowego etapu sprężania.

Ciekły odciek z reaktora 30, strumień 34, który zawiera lekkie gazy, ciężką benzynę, destylat średni i hydorafinowany olej napędowy, jest ochładzany za pomocą procesowego wymiennika ciepła (51) i przesyłany do zimnego separatora wysokociśnieniowego nr 2 (17.5).

Pozostałość (przewód 37) z zimnego separatora wysokociśnieniowego nr 2 jest przesyłany do frakcjonowania.

Sprężarka wodoru uzupełniającego (49) jest wielostopniową maszyną z typowo trzema do czterech stopni sprężania. Po każdym stopniu sprężania gaz jest chłodzony i kondensaty oddzielane w separatorze do oddzielania gazu od cieczy (KOD). W sposobie według wynalazku gaz do drugiego stopnia reakcji jest wycofywany po pośrednim etapie sprężania. Strumień gazu (31) jest przesyłany do drugiego stopnia reakcji (30) i jest zawracany poprzez zimny separator wysokociśnieniowy nr 2 (strumień 36) do końcowego stopnia sprężania sprężarki wodoru uzupełniającego.

Po ostatnim etapie sprężania, wodór uzupełniający o wysokim ciśnieniu jest przesyłany do pierwszego stopnia reakcji, strumienia 39 i do gorącego separatora.

Obecnie omówiona zostanie figura 2, która ujawnia korzystne wykonania wynalazku. Na figurach nie uwzględniono różnych części wyposażenia dodatkowego, takiego jak wymienniki ciepła, skraplacze, pompy i sprężarki, które nie są istotne dla wynalazku.

Na figurze 2 przedstawiono dwa reaktory sphywowe 5 i 15. Między nimi znajduje się wymiennik ciepła 20. Każdy reaktor naczynia zawiera co najmniej jedną strefę reakcji. Reakcja pierwszego stopnia, hydrokraking, zachodzi w reaktorze 5. Reakcja drugiego stopnia, hydorafinacja, zachodzi w reaktorze 15. Każdy reaktor jest zobrazowany jako mające trzy złoża katalizatora. Pierwszy reaktor 5 służy do krakowania pierwszego strumienia rafineryjnego 1. Drugi reaktor 15 służy do usuwania cząsteczek zawierających azot i aromatycznych z drugiego strumienia rafineryjnego 17. Odpowiedni stosunek objętościowy objętości katalizatora w pierwszym reaktorze do objętości katalizatora w drugim naczyniu reakcyjnym obejmuje szeroki zakres, zależnie od stosunku pierwszego strumienia rafineryjnego do drugiego strumienia rafineryjnego. Typowe stosunki leżą generalnie w zakresie między 20:1 a 1:20.

Korzystny stosunek objętościowy jest zawarty między 10:1 a 1:10. Bardziej korzystny stosunek objętościowy jest zawarty między 5:1 a 1:2.

W zintegrowanym procesie pierwszy strumień rafineryjny 1 jest łączony z bogatym w wodór strumieniem 4 z wytworzeniem pierwszego wsadu 12. Strumień wychodzący z pieca 30, strumień 13, jest podawany do pierwszego reaktora 5. Bogaty w wodór strumień 4 zawiera ponad 50% wodoru, a pozostałość stanowią różne ilości gazów lekkich, włączając gazy węglowodorowe. Bogaty w wodór strumień gazowy 4 pokazany na rysunku jest mieszkanką wodoru uzupełniającego 3 i wodoru powrotnego 26. Jakkolwiek stosowanie wodoru powrotnego jest generalnie preferowane ze względów ekonomicznych, to nie jest wymagane. Przed wprowadzeniem do pierwszego naczynia reakcyjnego 5, w którym korzystnie przebiega hydrokraking, pierwszy wsad 1 może być ogrzewany w jednym lub większej liczbie wymienników ciepła, takich jak wymiennik 10, pojawiając się jako strumień 12, i w jednym lub większej liczbie ogrzewaczy, takich jak ogrzewacz 30, (pojawiając się jako strumień 13). Hydororafinacja korzystnie zachodzi w reaktorze 15.

Wodór może być także dodawany jako strumień chłodzący poprzez przewody 6 i 7, oraz 9 i 11 (który również pochodzi ze strumienia wodoru 4) do chłodzenia odpowiednio pierwszego i drugiego stopnia reakcji. Odciek ze stopnia hydrokrakingu, strumień 14, jest chłodzony w wymienniku ciepła 20 za pomocą strumienia 2. Strumień 2 wrze w zakresie oleju napędowego i może to być lekki olej obiegowy, lekki olej napędowy, atmosferyczny olej napędowy lub mieszanina tych trzech. Strumień 2 pojawia się z wymiennika 20 jako strumień 16 i łączy się ze strumieniem 14 kiedy ten wychodzi z wymiennika 20, tworząc połączony wsad 17. Wodór w strumieniu 8 łączy się z połączonym wsadem 17 zanim ten wejdzie do naczynia 15. Strumień 17 wchodzi do naczynia 15 do hydororafinacji, i wychodzi jako strumień 18.

Drugi stopień reakcji w reaktorze 15, zawiera co najmniej jedno złożenie katalizatora, takiego jak katalizator hydororafinacji, który jest utrzymywany w warunkach wystarczających do konwersji co najmniej części związków azotowych i co najmniej części związków aromatycznych w drugim wsadzie.

Strumieniem wodoru 4 może być wodór powrotny ze sprężarki 40. Alternatywnie, strumieniem 4 może być strumień świeżego wodoru, pochodzący ze źródeł zewnętrznych w stosunku do niniejszego procesu.

Strumień 18, odciek z drugiego stopnia reakcji, zawiera energię termiczną, którą można odzyskać na drodze wymiany ciepła, na przykład tak jak w wymienniku ciepła 10. Odciek z drugiego stopnia 18 wychodzi z wymiennika 10 jako strumień 19 i jest podawany do gorącego separatora wysokociśnieniowego 25. Ciekły odciek z gorącego separatora wysokociśnieniowego 25, strumień 22, jest podawany do frakcjonowania. Szczytowy strumień gazowy z separatora 25, strumień 21, jest łączony z wodą ze strumienia 23 do chłodzenia. Ochłodzony teraz strumień 21 wchodzi do zimnego separatora wysokociśnieniowego 35. Lekkie ciecze podawane są do frakcjonowania w strumieniu 27 (który łączy się ze strumieniem 22), a kwaśna woda jest usuwana poprzez strumień 34. Szczytowy gazowy strumień 24 przechodzi do absorbera aminowego 45, do usunięcia gazowego siarkowodoru. Następnie oczyszczony wodór przechodzi, poprzez strumień 26, do sprężarki 40, gdzie jest doprężany i podawany jako powrotny do jednego lub większej liczby reaktorów i jako strumień chłodzący do chłodzenia stref reakcji. Takie zastosowania wodoru są dobrze znane w sztuce.

Przykładowy schemat separacji jest opisany w opisie patentu USA nr 5082551.

Absorber 45 może zawierać środki do kontaktowania składnika gazowego odcieku z reakcji 19 z roztworem, takim jak alkaliczny roztwór wodny, do usuwania zanieczyszczeń takich jak siarkowodór i amoniak, które mogą być generowane w stopniach reakcji i mogą być obecne w odcieku z reakcji 19. Korzystnie, bogaty w wodór strumień gazowy 24 jest odbierany ze strefy separacji w temperaturze w zakresie 37,8°C - 148,9°C (100°F-300°F) lub 37,8°C - 93,3°C (100°F-200°F).

Ciekły strumień 22 jest dalej rozdzielany w kolumnie frakcjonującej 50 na szczytowy strumień benzyny 28, strumień benzyny ciężkiej 29, frakcję nafty 31, strumień oleju napędowego 32 i pozostałość z kolumny frakcjonującej 33. Korzystny produkt destylacji ma zakres temperatur wrzenia w zakresie 121,1°C - 371,1°C (250°F-700°F). Pożądana jest także frakcja benzyny lub benzyny ciężkiej, mająca temperaturę wrzenia w zakresie C₅-204,4°C (C₅-400°F).

Na figurze 3 przedstawiono dwa reaktory spływowe 5 i 15. Pierwszy stopień reakcji, hydrokraking, zachodzi w reaktorze 5. Drugi stopień, hydororafinacja, zachodzi w reaktorze 15. Każdy reaktor zawiera co najmniej jedną strefę reakcji. Każdy reaktor jest przedstawiony jako mający trzy złoża katalizatora. Pierwszy reaktor 5 służy do krakowania pierwszego strumienia rafineryjnego 1. Drugi reaktor 15 służy do usuwania cząsteczek zawierających azot i aromatycznych z drugiego

strumienia rafineryjnego 34. Odpowiedni stosunek objętościowy objętości katalizatora w pierwszym reaktorze do objętości katalizatora w drugim reaktorze obejmuje szeroki zakres, zależnie od stosunku pierwszego strumienia rafineryjnego do drugiego strumienia rafineryjnego. Typowe stosunki leżą generalnie w zakresie między 20:1 a 1:20. Korzystny stosunek objętościowy jest zawarty między 10:1 a 1:10. Bardziej korzystny stosunek objętościowy jest zawarty między 5:1 a 1:2.

W zintegrowanym procesie pierwszy strumień rafineryjny 1 jest łączony z bogatym w wodór strumieniem 4 z wytworzeniem pierwszego wsadu 12, który jest podawany do pierwszego reaktora 5. Bogaty w wodór strumień 4 zawiera ponad 50% wodoru, a pozostałość stanowią różne ilości gazów lekkich, włączając gazy węglowodorowe. Bogaty w wodór strumień gazowy 4 pokazany na rysunku jest mieszkanką wodoru uzupełniającego 3 i wodoru powrotnego 26. Jakkolwiek stosowanie wodoru powrotnego jest generalnie preferowane ze względów ekonomicznych, to nie jest wymagane. Przed połączeniem z bogatym w wodór strumieniem 4 z wytworzeniem strumienia 12, pierwszy wsad 1 może być ogrzewany w jednym lub większej liczbie wymienników ciepła lub w jednym lub większej liczbie ogrzewaczy. Strumień 12 jest następnie wprowadzany do pierwszego reaktora 5, w którym umieszczony jest pierwszy stopień, w którym korzystnie zachodzi hydrokraking. Stopień drugi umieszczony jest reaktorze 15, w którym korzystnie zachodzi hydrorafinacja.

Odciek z pierwszego stopnia, strumień 14, jest ogrzewany w wymienniku ciepła 20. Strumień 14 wychodzi z wymiennika 20 jako strumień 17 i przechodzi do wysokociśnieniowego separatora „gorący/gorący” 55. Strumień ciekły 36 wychodzi z wysokociśnieniowego separatora „gorący/gorący” 55 i przechodzi do kolumny frakcjonującej 60. Strumień 37 przedstawia strumienie produktów dla benzyny ciężkiej i benzyny, strumień 38 przedstawia destylat zwracany do wlotu reaktora hydrorafinacji 15, a strumień 39 przedstawia czysty materiał pozostałości destylacyjnej.

Strumień gazowy 34 wychodzi z wysokociśnieniowego separatora „gorący/gorący” 55 i łączy się ze strumieniem 2, który wrze w zakresie oleju napędowego i którym może być lekki olej obiegowy, lekki olej napędowy, atmosferyczny olej napędowy lub mieszanina tych trzech. Następnie łączy się on ze strumieniem bogatym w wodór 4 przed wejściem do reaktora hydrorafinacji 15 i wychodzi jako strumień 18.

Druga strefa reakcji, znajdująca się w reaktorze 15, zawiera co najmniej jedno złożenie katalizatora, takiego jak katalizator hydrorafinacji, który jest utrzymywany w warunkach dostatecznych dla przekształcenia co najmniej części związków azotowych i co najmniej części związków aromatycznych z drugiego strumienia surowca.

Strumieniem wodoru 4 może być wodór ze sprężarki 40. Alternatywnie, strumieniem 4 może być strumień świeżego wodoru, pochodzący ze źródeł wodoru zewnętrznych w stosunku do niniejszego procesu.

Strumień 18, będący odciekiem z drugiego stopnia, zawiera energię termiczną, którą można odzyskać na drodze wymiany ciepła, na przykład tak jak w wymienniku ciepła 10. Odciek z drugiego stopnia 18 wychodzi z wymiennika 10 jako strumień 19 i jest kierowany do gorącego separatora wysokociśnieniowego 25. Ciekły odciek z gorącego separatora wysokociśnieniowego 25, strumień 22, jest kierowany do frakcjonowania. Szczytowy strumień gazowy z separatora 25, strumień 21, jest łączony z wodą ze strumienia 23 do chłodzenia. Ochłodzony teraz strumień 21 wchodzi do zimnego separatora wysokociśnieniowego 35. Lekkie cieczki kierowane są do frakcjonowania w strumieniu 27 (który łączy się ze strumieniem 22), a kwaśna woda jest usuwana poprzez strumień 34. Szczytowy gazowy strumień 24 przechodzi do absorbera aminowego 45, do usunięcia gazowego siarkowodoru. Następnie oczyszczony wodór przechodzi, poprzez strumień 26, do sprężarki 40, gdzie jest doprężany i podawany jako powrotny do jednego lub większej liczby reaktorów i jako strumień chłodzący do chłodzenia stref reakcji. Takie zastosowania wodoru są dobrze znane w sztuce.

Absorber 45 może zawierać środki do kontaktowania składnika gazowego odcieku z reakcji 19 (strumień 24) z roztworem, takim jak alkaliczny roztwór wodny, do usuwania zanieczyszczeń takich jak siarkowodor i amoniak, które mogą być generowane w strefach reakcji i mogą być obecne w odcieku z reakcji 19. Korzystnie, bogaty w wodór strumień gazowy 24 jest odzyskiwany ze strefy separacji w temperaturze w zakresie 37,8°C - 148,9°C (100°F-300°F) lub 37,8°C - 93,3°C (100°F-200°F).

Ciekły strumień 22 jest dalej rozdzielany w kolumnie frakcjonującej 50 na szczytowy strumień benzyny 28, strumień benzyny ciężkiej 29, frakcję nafty 31, strumień oleju napędowego 32 i pozostałość z kolumny frakcjonującej 33. Korzystny produkt destylacji ma zakres temperatur wrzenia w zakresie 121,1°C-371,1°C (250°F-700°F). Pożądana jest także frakcja benzyny lub benzyny ciężkiej, mająca temperaturę wrzenia w zakresie C₅-204,4°C (C₅-400°F).

Surowce

W pierwszym wykonaniu tego wynalazku można stosować szeroki zakres surowców węglowodorowych. Typowe wsady obejmują wszelkie ciężkie lub syntetyczne frakcje olejowe lub strumienie procesowe mające temperaturę wrzenia powyżej 392°F (200°C). Wsady takie obejmują próżniowe oleje napędowe, ciężkie atmosferyczne olej napędowe, koksownicze oleje napędowe, odmetalizowane oleje z procesu visbreaking, pozostałości próżniowe, pozostałości atmosferyczne, olej odasfaltowany, strumienie z procesu Fischer-Tropscha, i ciekłe strumienie z procesu krakingu katalitycznego FCC.

W przypadku drugiego wykonania jednym z odpowiednich strumieni pierwszego surowca rafineryjnego jest VGO mający zakres temperatur wrzenia powyżej 500°F (260°C), zwykle w zakresie temperatur 500°F-1100°F (260°C-593°C). Przykładem surowca dla pierwszej strefy reakcji jest strumień rafineryjny, w którym 75% objętościowych strumienia rafineryjnego wrze w zakresie temperatur 343,3°C-565,6°C (650°F-1050°F). Pierwszy strumień rafineryjny może zawierać azot, zwykle obecny jako azotowe związki organiczne. Strumienie wsadu VGO dla pierwszej strefy reakcji zawierają poniżej około 200 ppm azotu i mniej niż 0,25% wagowych siarki, jakkolwiek sposobem według wynalazku można poddawać obróbce surowce o wyższej zawartości azotu i siarki, włączając te zawierające do 0,5% wagowych i więcej wodoru i do 5% wagowych i więcej siarki. Korzystnie pierwszy strumień rafineryjny jest także strumieniem o niskiej zawartości asfaltenu. Odpowiednie pierwsze strumienie rafineryjne zawierają poniżej około 500 ppm asfaltenu, korzystnie poniżej około 200 ppm asfaltenu, a bardziej korzystnie poniżej około 100 ppm asfaltenu. Przykłady strumieni obejmują lekki olej napędowy, ciężki olej napędowy, olej napędowy z przeróbki zachowawczej, olej odasfaltowany, i podobne. Pierwszy strumień rafineryjny może przed niniejszym procesem zostać poddany obróbce, np. przez hydorafinację, w celu zmniejszenia lub znaczącego usunięcia heteroatomów. Pierwszy strumień rafineryjny może zawierać składniki zwracane.

W etapie hydrokrakingu ze strumienia pierwszego surowca rafineryjnego usuwane są azot i siarka w pierwszej strefie reakcji hydrokrakingu i uzyskuje się konwersję zakresu wrzenia, tak że część ciekła odcieku z pierwszej strefy reakcji hydrokrakingu ma zakres temperatur wrzenia w warunkach normalnych poniżej zakresu wrzenia w warunkach normalnych pierwszego surowca rafineryjnego. Przez „warunki normalne” rozumie się temperaturę lub zakres wrzenia przy destylacji pod ciśnieniem jednej atmosfery, taki jak określa się w destylacji D1 160. Jeśli nie wskazano inaczej, wszystkie wymieniane tu temperatury destylacji odnoszą się do temperatury wrzenia i do zakresu temperatur wrzenia w warunkach normalnych. Proces w pierwszej strefie reakcji hydrokrakingu może być kontrolowany do pewnego stopnia konwersji krakingu lub dożądanego poziomu siarki w produkcie lub poziomie azotu lub poziomu obu. Konwersję generalnie odnosi się do temperatury odniesienia, takiej jak na przykład minimalna temperatura wrzenia wsadu do reaktora hydrokrakingu. Stopień konwersji odnosi się do procentu surowca wrzącego powyżej temperatury odniesienia, który jest przekształcony w produkty wrzące poniżej temperatury odniesienia.

Odciek ze strefy reakcji hydrokrakingu zawiera składniki będące w warunkach normalnych w fazie ciekłej, np. produkty reakcji i nieprzereagowane składniki pierwszego strumienia rafineryjnego, oraz składniki będące w warunkach normalnych w fazie gazowej, np. gazowe produkty reakcji i nieprzereagowany wodór. W procesie, strefa reakcyjna hydrokrakingu jest utrzymywana w warunkach dostatecznych do przeprowadzenia konwersji zakresu wrzenia pierwszego strumienia rafineryjnego co najmniej około 25%, w odniesieniu do temperatury referencyjnej 343,3°C (650°F). Zatem, co najmniej 25% objętościowych składników w pierwszym strumieniu rafineryjnym, które wrą powyżej około 343,3°C (650°F), jest przekształcanych w pierwszej strefie reakcyjnej hydrokrakingu do składników, które wrą poniżej około 343,3°C (650°F). Zakres wynalazku obejmuje również pracę przy poziomach konwersji aż do 100%. Przykładowe konwersje zakresu wrzenia są w zakresie od około 30% do 90% lub od około 40% do 80%. W odcieku ze strefy reakcyjnej hydrokrakingu zmniejsza się dalej zawartość azotu i siarki, co najmniej około 50% cząsteczek zawierających azot w pierwszym strumieniu rafineryjnym ulega konwersji w strefie reakcyjnej hydrokrakingu. Korzystnie, produkty ciekłe w warunkach normalnych zawarte w odcieku ze strefy reakcyjnej hydrokrakingu zawierają mniej niż około 200 ppm azotu, bardziej korzystnie mniej niż około 250 ppm siarki i około 100 ppm azotu.

Katalizator

Każda ze stref obróbki wodorem w każdym z wykonań wynalazku może zawierać tylko jeden katalizator, lub kilka katalizatorów w połączeniu. W korzystnym wykonaniu, hydrokraking zachodzi w pierwszej strefie, a hydorafinacja zachodzi w drugiej strefie.

Katalizator hydrokrakingu generalnie zawiera składnik krakujący, składnik uwodorniający i środek wiążący. Takie katalizatory są dobrze znane w sztuce. Składnik krakujący może zawierać amorficzną fazę krzemionka/tlenek glinu i/lub zeolit, taki jak zeolit Y lub USY. W katalizatorach o wysokiej aktywności krakującej często stosuje się zeolity REX, REY i USY. Środkiem wiążącym jest generalnie krzemionka lub tlenek glinu. Składnikiem uwodorniającym będzie metal grupy VI, grupy VII, lub grupy VIII lub ich tlenki lub siarczki, korzystnie jeden lub więcej z żelaza, chromu, molibdenu, wolframu, kobaltu lub niklu lub ich siarczków lub tlenków. Te składniki uwodorniające, jeśli obecne w katalizatorze, będą generalnie stanowić od około 5% do około 40% wagowych katalizatora. Alternatywnie, jako składnik uwodorniający mogą być obecne metale szlachetne, zwłaszcza platyna i/lub pallad, same lub w połączeniu ze składnikami uwodorniającymi z metali podstawowych: żelaza, chromu, molibdenu, wolframu, kobaltu lub niklu. Metale grupy platyny, jeśli obecne, będą generalnie stanowić od około 0,1% do około 2% wagowych katalizatora.

Katalizator hydrowodowania zwykle jest zaprojektowany tak, aby usunąć siarkę i azot i uzyskać pewien stopień nasycenia aromatycznego. Będzie to typowo kompozyt metalu grupy VI lub jego związku, osadzony na porowatym żaroodpornym podłożu, takim jak tlenek glinu, jako nośniku. Przykładami katalizatorów hydrowodowania są osadzone na tlenku glinu kobalt-molibden, siarczek niklu, nikiel-wolfram, kobalt-wolfram i nikiel-wolfram. Typowo, takie katalizatory hydrowodowania są presulfidowane.

Wybór katalizatora dyktowany jest przez potrzeby procesu i specyfikację produktu. W szczególności, metal szlachetny jako katalizator może być stosowany w drugim stopniu, kiedy obecna jest mała ilość H_2S . Katalizator o niskiej kwasowości może być stosowany na dole reaktora drugiego stopnia do hydrokrakingu w celu uniknięcia przekrakovania destylatu do benzyny i benzyny ciężkiej.

Warunki - stadium hydrokrakingu

Warunki reakcji w strefie reakcyjnej hydrokrakingu obejmują temperaturę reakcji między około $250^{\circ}C$ a około $500^{\circ}C$ ($482^{\circ}F$ - $932^{\circ}F$), ciśnienia od około 3,5 MPa do około 24,2 MPa (500-3500 psi), i szybkość zasilania (obj. ropy/obj. kat. h) od około 0,1 do około $20 h^{-1}$. Prędkości cyrkulacji wodoru są generalnie w zakresie od około 350 standardowych litrów H_2/kg ropy do 1780 standardowych litrów H_2/kg ropy (2310-11750 standardowych stóp sześciennych na baryłkę). Korzystne są zakresy temperatur reakcji od około $340^{\circ}C$ do około $455^{\circ}C$ ($644^{\circ}F$ - $851^{\circ}F$). Korzystne są całkowite ciśnienia reakcji w zakresie od około 7,0 MPa do około 20,7 MPa (1000-3000 psi). Dla korzystnego układu katalizatora stwierdzono, że korzystne warunki procesu obejmują kontaktowanie surowca naftowego z wodorem w warunkach hydrokrakingu, obejmujących ciśnienie od około 13,8 MPa do około 20,7 MPa (2,000-3000 psi), stosunek gazu do ropy między około 379-909 standardowych litrów H_2/kg ropy (2500-6000 scf/bbl), LHSV około $0,5-15 h^{-1}$, i temperaturę w zakresie od $360^{\circ}C$ do $427^{\circ}C$ ($680^{\circ}F$ - $800^{\circ}F$).

Charakterystyka surowca i odcieku - stadium hydrowodowania

Drugi strumień surowca rafineryjnego ma zakres temperatur wrzenia generalnie niższy niż pierwszy strumień surowca rafineryjnego. Istotnie, cechą niniejszego sposobu jest to, że znaczna część drugiego strumienia surowca rafineryjnego ma temperaturę wrzenia w warunkach normalnych w zakresie destylatu średniego, tak więc dla uzyskania redukcji temperatury wrzenia kraking nie jest konieczny. Zatem, co najmniej około 75% objętościowych odpowiedniego drugiego strumienia rafineryjnego ma temperaturę wrzenia w warunkach normalnych poniżej około $537,8^{\circ}C$ ($1000^{\circ}F$).

Przykładowym korzystnym drugim strumieniem surowca rafineryjnego jest strumień z co najmniej około 75% objętościowych składników o temperaturze wrzenia w warunkach normalnych w zakresie $121,1^{\circ}C$ - $371,1^{\circ}C$ ($250^{\circ}F$ - $700^{\circ}F$).

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do obróbki strumieni destylatu średniego, które nie nadają się na paliwa wysokiej jakości. Przykładowo, sposób jest odpowiedni do obróbki drugiego strumienia rafineryjnego, który zawiera wysokie ilości azotu i/lub wysokie ilości aromatów, włączając strumienie, które zawierają do 90% aromatów i więcej. Przykładami drugich strumieni surowca rafineryjnego, które są odpowiednie do obróbki sposobem według niniejszego wynalazku są oleje próżniowe z przeróbki zachowawczej, włączając frakcje oleju napędowego z przeróbki zachowawczej, z destylacji ropy surowej, pozostałości z wieżowej destylacji atmosferycznej, lub syntetyczne materiały krakowane, takie jak koksowniczy olej napędowy, lekki olej obiegowy lub ciężki olej obiegowy.

Po obróbce pierwszego strumienia wsadu rafineryjnego w etapie hydrokrakingu, odciek z pierwszej strefy reakcyjnej hydrokrakingu łączy się z drugim wsadem, a połączenie podaje razem z wodorem nad katalizator w etapie hydrowodowania. Ponieważ odciek po hydrokrakingu jest już relatywnie wolny od zanieczyszczeń, które mają być usunięte przez hydrowodowanie, odciek z reaktora hydro-

krakingu przechodzi poprzez reaktor hydrorafinacji w dużym stopniu niezmieniony. A nieprzereagowany lub niecałkowicie przereagowany wsad pozostający w odcieku z reaktora hydrorafinacji jest skutecznie oddzielany ze strefy reaktora hydrokrakingu w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu zawartego w nim katalizatora.

Jednakże, obecność odcieku z reaktora hydrokrakingu stanowi ważną i nieoczekiwaną korzyść ekonomiczną w zintegrowanym sposobie. Odciek opuszczający reaktor hydrokrakingu niesie ze sobą znaczną energię termiczną. Energia ta może być wykorzystana do ogrzania drugiego strumienia wsadu rafineryjnego w wymienniku ciepła przed wejściem drugiego strumienia wsadu do reaktora hydrorafinacji. Umożliwia to dodanie do zintegrowanego układu chłodniejszego drugiego strumienia wsadu niż byłoby to w przeciwnym wypadku wymagane, i daje oszczędności na pojemności pieca i kosztach ogrzewania.

Podczas przechodzenia drugiego wsadu przez reaktor hydrorafinacji temperatura ponownie wzrasta ze względu na ciepło reakcji egzotermicznej w drugiej strefie. Odciek z reaktora hydrokrakingu w drugim wsadzie służy jako ujście dla ciepła, które spowalnia wzrost temperatury w reaktorze hydrorafinacji. Energia cieplna zawarta w ciekłych produktach reakcji jest dalej dostępna dla wymiany z innymi strumieniami wymagającymi ogrzewania. Generalnie, temperatura na wylocie reaktora hydrorafinacji będzie wyższa niż temperatura na wylocie reaktora hydrokrakingu. W tym przypadku, niniejszy wynalazek umożliwi uzyskanie dodatkowej korzyści transferu ciepła podwyższenia temperatury pierwszego wsadu reaktora hydrokrakingu dla bardziej efektywnego transferu ciepła. Odciek z reaktora hydrokrakingu niesie również nieprzereagowany wodór do wykorzystania w reaktorze pierwszego stopnia bez żadnych wymagań co do ogrzewania lub pompowania w celu zwiększenia ciśnienia.

Warunki - stadium reaktora hydrorafinacji

Reaktor hydrorafinacji jest utrzymywany w warunkach dostatecznych do usunięcia co najmniej części związków aromatycznych z drugiego strumienia rafineryjnego. Reaktor hydrorafinacji będzie pracował w niższej temperaturze niż reaktor hydrokrakingu, z wyjątkiem możliwych gradientów temperatury wynikających z ogrzewania egzotermicznego w strefach reakcji, spowalnianych przez dodanie relatywnie chłodniejszych strumieni do jednej lub więcej ze stref reakcji. Szybkość dostarczania ciekłego strumienia reagenta poprzez strefy reakcji będzie w zakresie 0,1 do 20 h⁻¹ godzinowej szybkości objętościowej przepływu cieczy. Szybkość zasilania reaktora hydrorafinacji będzie zwiększona w stosunku do szybkości zasilania reaktora hydrokrakingu o ilość cieczy w drugim wsadzie strumienia rafineryjnego i będzie również w zakresie 0,1 do 20 h⁻¹ godzinowej szybkości objętościowej przepływu cieczy. Te warunki procesu, wybrane dla pierwszej strefy reakcji, mogą być uznane za cięższe niż warunki normalnie wybierane dla procesu hydrorafinacji.

Dla każdej szybkości, warunki hydrorafinacji typowo stosowane w reaktorze hydrorafinacji będą obejmować temperaturę reakcji między około 250°C a około 500°C (482°F-932°F), ciśnienia od około 3,5 MPa do około 24,2 MPa (500-3500 psi), i szybkość zasilania (obj. ropy/obj. kat. h) od około 0,1 do około 20 h⁻¹. Szybkości zasilania wodorem są generalnie w zakresie od około 350 standardowych litrów H₂/kg ropy do 1780 standardowych litrów H₂/kg ropy (2310-11750 standardowych stóp sześciennych na baryłkę). Korzystne są zakresy temperatur od około 340°C do około 455°C (644°F-851°F). Korzystne całkowite ciśnienia reakcji są w zakresie od około 7,0 MPa do około 20,7 MPa (1000-3000 psi). Dla korzystnego układu katalizatora stwierdzono, że korzystne warunki procesu obejmują kontaktowanie wsadu naftowego z wodorem w obecności warstwowego układu katalitycznego w warunkach hydrokrakingu obejmujących ciśnienie około 16,0 MPa (2300 psi), stosunek gazu do oleju około 379-909 standardowych litrów H₂/kg ropy (2,500 scf/bbl do około 6,000 scf/bbl), LHSV około 0,5-1,5 h⁻¹, i temperaturę w zakresie 360°C do 427°C (680°F-800°F). W tych warunkach, z drugiego strumienia rafineryjnego w reaktorze hydrorafinacji usuwane jest co najmniej około 50% aromatów. Oczekuje się, że w procesie zostanie również usunięte aż do 30-70% lub więcej azotu. Jednakże konwersja krakingu będzie generalnie niska, typowo mniej niż 20%. Dostępne są normy metod oznaczania zawartości aromatów w strumieniach rafineryjnych. Należą do nich norma ASTM D5291 do oznaczania zawartości azotu w strumieniu zawierającym więcej niż około 1500 ppm azotu. ASTM D5762 może być stosowana do oznaczania zawartości azotu w strumieniu zawierającym mniej niż około 1500 ppm azotu. ASTM D2007 może być stosowana do oznaczania zawartości aromatów w strumieniach rafineryjnych.

Produkty

Wykonania tego wynalazku są szczególnie użyteczne dla wytwarzania frakcji destylatu średnio wrzących w zakresie około 121-371°C (250-700°F). Frakcja destylatu średniego jest definiowana

jako mająca temperaturę wrzenia w przybliżeniu około 121,1°C do 371,1°C (250 do 700°F). Co najmniej 75% obj., korzystnie 85% obj., składników destylatu średniego na temperaturę wrzenia w warunkach normalnych powyżej 121,1°C (250°F). Co najmniej około 75% obj., korzystnie 85% obj., składników destylatu średniego na temperaturę wrzenia w warunkach normalnych poniżej 371,1°C (700°F). Termin „destylat średni” obejmuje frakcje wrzące w zakresie oleju napędowego, paliwa do silników odrzutowych i nafty. Zakres nafty lub paliwa do silników odrzutowych odnosi się do zakresu między 38 a 274°C (280 a 525°F). Termin „zakres wrzenia oleju napędowego” odnosi się do węglowodorów wrzących w zakresie od 121 do 371°C (od 250 do 700°F).

Sposobem według wynalazku można także wytwarzać benzynę lub benzynę ciężką. Benzyna lub benzyna ciężka wrze w warunkach normalnych w zakresie poniżej 204°C (400°F), lub C5-. Zakresy wrzenia różnych frakcji produktu odzyskiwanych w danej rafinerii będzie zależał od takich czynników jak charakterystyka źródła surowej ropy, lokalne rynki rafineryjne i ceny produktu.

Ciężki hydrowodowy olej gazowy, inny produkt tego wynalazku, wrze w zakresie od 287 do 371°C (od 550 do 700°F).

P r z y k ł a d

Poniżej przedstawiono warunki i wyniki uzyskane przy zastosowaniu procesu przedstawionego na figurze 1:

	Stopień 1	Kolumna odpędowa wodoru/reaktor hydrowodowy	Stopień 2
Składnik uwodorniający katalizatora	Metal podstawowy	Metal podstawowy	Metal podstawowy lub metal szlachetny
LHSV, h ⁻¹	0,3-3,5	0,3-2,0	0,5-7,0
Temperatura pracy, °C	300-440	250-400	250-440
Ciśnienie wlotowe w reaktorze, kg/cm ² g	100-230	90-220	80-170
Stosunek gaz/olej Nm ³ /m ³	160-1500	160-1500	160-850
Konwersja, %	20-70		25-75
Punkt dymienia nafty, mm	13-25		20-40
Liczba cetanowa oleju napędowego	30-55		50-75

Generalnie, wzrost liczby cetanowej wynosi 20 do 45, a poprawa punktu dymienia nafty 7-27 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki wodorem surowca węglowodorowego, **znamienny tym**, że w sposobie stosuje się wiele stref reakcji z pojedynczym obiegiem wodoru i obejmuje następujące etapy:

(a) podania surowca węglowodorowego do pierwszej strefy obróbki wodorem, mającej jedno lub więcej złożów zawierających katalizator obróbki wodorem, która to strefa obróbki wodorem jest utrzymywana w warunkach obróbki wodorem, w której surowiec węglowodorowy jest kontaktowany z wodorem i katalizatorem;

(b) podania odcieku z etapu (a) bezpośrednio do gorącego separatora wysokociśnieniowego, w którym odciek jest kontaktowany z gorącym, bogatym w wodór gazem odpędzającym, z wytworzeniem strumienia parowego zawierającego wodór, związki węglowodorowe wrzące w temperaturze poniżej zakresu wrzenia surowca węglowodorowego, siarkowodór, amoniak i strumienia dolnego zawierającego związki węglowodorowe wrzące w przybliżeniu w tym samym zakresie co wspomniany surowiec węglowodorowy, oraz część związków węglowodorowych wrzących w zakresie oleju napędowego;

(c) podania strumienia parowego z etapu (b) po ochłodzeniu i częściowej kondensacji do gorącego przeparnika wodorowego zawierającego co najmniej jedno złożo katalizatora hydrowodowego,

w którym jest on kontaktowany przeciwprądowo z wodorem, podczas gdy strumień ciekły z etapu (b) jest podawany do reaktora drugiego stopnia;

(d) podania górnego strumienia par z gorącego przeparnika wodorowego z etapu (c), po ochłodzeniu i kontaktowaniu z wodą, do pierwszego zimnego separatora wysokociśnieniowego, w którym usuwane są od góry wodór, siarkowodór i lekkie gazy węglowodorowe, a strumień ciekły zawierający benzynę ciężką i destylaty średnie jest podawany do frakcjonowania, przez co usuwa się większość amoniaku i część siarkowodoru (jako wodorosiarczku amonu w kwaśnym strumieniu wodnym opuszczającym zimny separator wysokociśnieniowy);

(e) podania strumienia ciekłego z gorącego przeparnika wodorowego z etapu (c) do złoża katalizatora obróbki wodorem w reaktorze drugiego stopnia, w którym ciecz jest kontaktowana w warunkach obróbki wodorem z katalizatorem, w obecności wodoru;

(f) podania strumienia szczytowego z zimnego separatora wysokociśnieniowego z etapu (d) do absorbera aminowego, w którym usuwany jest siarkowodór przed sprężeniem wodoru i zawróceniem go do reaktorów obróbki wodorem w obiegu;

(g) podania pozostałości z separatora z etapu (b) do drugiego etapu reakcji, w którym jest ona kontaktowana z co najmniej jednym złożem katalizatora hydrokrakingu w obecności wodoru, z wytworzeniem strumienia parowego i odcieku ciekłego;

(h) podania strumienia parowego z etapu (g) po ochłodzeniu do drugiego zimnego separatora wysokociśnieniowego, w którym usuwany jest strumień parowy zawierający głównie wodór i lekkie gazy węglowodorowe;

(i) podania odcieku ciekłego z etapu (g) po ochłodzeniu do zimnego separatora wysokociśnieniowego z etapu (h) w celu separacji wodoru i lekkich gazów węglowodorowych z odcieku ciekłego;

(j) podania strumienia parowego z etapów (h) i (i) po dalszym ochłodzeniu i separacji kondensatu, do sprężarki wodoru uzupełniającego;

(k) podania sprężonego wodoru ze sprężarki wodoru uzupełniającego do obiegu reaktora podstawowego; i

(l) podania odcieku ciekłego z etapów (h) i (i) do układu frakcjonowania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie (g), wodór przepływa w kierunku przeciwnym do odcieku ciekłego z zastrz. 1, etap (b).

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowiec jest wybrany z grupy składającej się z próżniowego oleju napędowego, ciężkiego atmosferycznego oleju napędowego, koksowniczego oleju napędowego, oleju napędowego z procesu visbreaker, olejów odmetalizowanych, lekkiego oleju obiegowego FCC, odasfaltowanego oleju z pozostałości próżniowej, strumieni z procesu Fischer-Tropscha i strumieni FCC.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poprawa liczby cetanowej w etapie (e) jest w zakresie od 20 do 45.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poprawa punktu dymienia nafty w etapie (e) jest w zakresie od 7 do 27.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator obróbki wodorem z obu stopni 1 i 2 zawiera zarówno składnik krakujący jak i składnik uwodorniający.

7. Zintegrowany sposób hydrokonwersji, **znamienny tym**, że ma co najmniej dwa stopnie, a każdy stopień co najmniej jedną strefę reakcji i obejmuje następujące etapy:

(a) połączenia pierwszego strumienia rafineryjnego z pierwszym bogatym w wodór strumieniem gazowym z wytworzeniem pierwszego wsadu;

(b) podania pierwszego wsadu do strefy reakcji z pierwszego stopnia, która jest utrzymywana w warunkach dostatecznych do przeprowadzenia konwersji zakresu wrzenia, z wytworzeniem odcieku z pierwszej strefy reakcji, zawierającego składniki będące w warunkach normalnych w fazie ciekłej i składniki będące w warunkach normalnych w fazie gazowej;

(c) podania odcieku z pierwszej strefy reakcji z etapu (b) do wymiennika ciepła lub szeregu wymienników ciepła, gdzie wymienia on ciepło z innymi strumieniami rafineryjnymi;

(d) połączenia odcieku z pierwszej strefy reakcji z etapu (b) z drugim strumieniem rafineryjnym z etapu (c) z wytworzeniem drugiego wsadu;

(e) podania drugiego wsadu z etapu (d) do strefy reakcji drugiego stopnia, która jest utrzymywana w warunkach dostatecznych do przeprowadzenia konwersji co najmniej części aromatów obecnych w drugim strumieniu rafineryjnym, z wytworzeniem odcieku z drugiej strefy reakcji;

(f) separacji odcieku z drugiej strefy reakcji z etapu (e) na strumień ciekły zawierający produkty i drugi bogaty w wodór strumień gazowy;

(g) zawrócenia co najmniej części drugiego bogatego w wodór strumienia gazowego strumień z etapu (f) do strefy reakcji z pierwszego stopnia; i

(h) podania strumienia ciekłego zawierającego produkty z etapu (f) do kolumny frakcjonującej, w której strumienie produktu zawierają strumienie oleju napędowego lub benzyny ciężkiej odbierane od góry, jeden lub więcej strumieni destylatu średniego i strumień pozostałości odpowiedni do dalszej obróbki.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że strefa reakcji z etapu 1(b) jest utrzymywana w warunkach reakcji hydrokrawingu, obejmujących temperaturę reakcji w zakresie od około 340°C do około 455°C, ciśnienie reakcji w zakresie około 3,5-24,2 MPa, szybkość zasilania wsadem (obj. ropy/obj. kat. h) od około 0,1 do około 10 h⁻¹ i prędkość cyrkulacji wodoru w zakresie od 350 litrów standardowych H₂/kg ropy do 1780 litrów standardowych H₂/kg ropy.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że strefa reakcji z etapu 1(e) jest utrzymywana w warunkach reakcji hydorafinacji, obejmujących temperaturę reakcji w zakresie od około 250°C do około 500°C, ciśnienie reakcji w zakresie około 3,5 MPa do 24,2 MPa, szybkość zasilania wsadem (obj. ropy/obj. kat. h) od około 0,1 do około 20 h⁻¹, i prędkość cyrkulacji wodoru w zakresie od około 350 litrów standardowych H₂/kg ropy do 1780 litrów standardowych H₂/kg.

10. Zintegrowany sposób hydrokonwersji, **znamienny tym**, że ma co najmniej dwa stopnie, a każdy stopień co najmniej jedną strefę reakcji i obejmuje następujące etapy:

(a) połączenia pierwszego strumienia rafineryjnego z pierwszym bogatym w wodór strumieniem gazowym z wytworzeniem pierwszego wsadu;

(b) podania pierwszego wsadu do strefy reakcji z pierwszego stopnia, która jest utrzymywana w warunkach dostatecznych do przeprowadzenia konwersji zakresu wrzenia, z wytworzeniem odcieku z pierwszej strefy reakcji, zawierającego składniki będące w warunkach normalnych w fazie ciekłej i składniki będące w warunkach normalnych w fazie gazowej;

(c) podania odcieku z pierwszej strefy reakcji z etapu (b) do wymiennika ciepła lub szeregu wymienników ciepła, gdzie wymienia on ciepło z innymi strumieniami rafineryjnymi;

(d) podania odcieku z etapu (c) do gorącego separatora wysokociśnieniowego, gdzie jest rozdzielany strumień ciekły, który jest kierowany do frakcjonowania, i strumień gazowy, który jest łączony z drugim strumieniem rafineryjnym, który zawiera lekki olej napędowy, lekki olej napędowy, atmosferyczny olej napędowy lub mieszaninę tych trzech;

(e) podania połączonego strumienia gazowego z etapu (d) do strefy reakcji drugiego stopnia, która jest utrzymywana w warunkach dostatecznych do przeprowadzenia konwersji co najmniej części aromatów obecnych w drugim strumieniu rafineryjnym, z wytworzeniem odcieku z drugiej strefy reakcji;

(f) separacji odcieku z drugiej strefy reakcji z etapu (e) na strumień ciekły zawierający produkty i drugi bogaty w wodór strumień gazowy;

(g) zawrócenia co najmniej części drugiego bogatego w wodór strumienia gazowego strumień z etapu (f) do strefy reakcji z pierwszego stopnia; i

(h) podania strumienia ciekłego zawierającego produkty z etapu (f) do kolumny frakcjonującej, w której strumienie produktu zawierają strumienie oleju napędowego lub benzyny ciężkiej odbierane od góry, jeden lub więcej strumieni destylatu średniego i strumień pozostałości odpowiedni do dalszej obróbki.

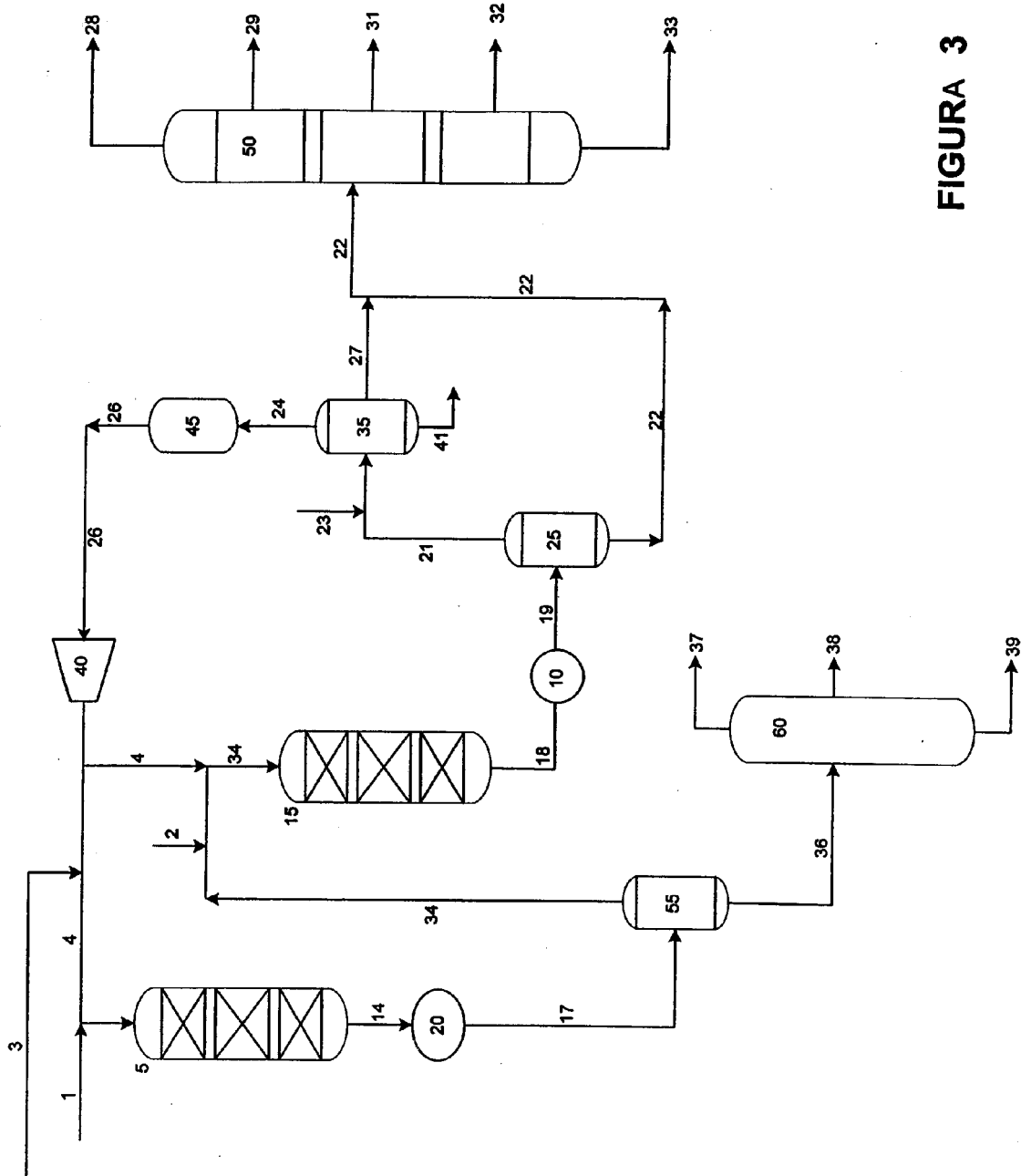


FIGURA 3