

(21) Cerere de brevet nr: **137686**

(22) Data înregistrării: **11.01.1989**

(61) Complementară la invenția
brevet nr:

(45) Data publicării: **28.06.2002**

(86) Cerere internațională(PCT)

nr.: data:

(87) Publicarea cererii internaționale

nr.: data:

(89)

(51) Int.Cl.⁷: **C 10 G 21/00**

(30) Prioritate:

(32) Data:

(33) Țara:

(31) Certificat nr.

(71) Solicitant:

**INSTITUTUL DE CERCETĂRI, INGINERIE TEHNOLOGICĂ ȘI
PROIECTARE PENTRU RAFINĂRII, PLOIEȘTI, JUDEȚUL
PRAHOVA, RO**

(73) Titular

**INSTITUTUL DE CERCETĂRI, INGINERIE TEHNOLOGICĂ ȘI
PROIECTARE PENTRU RAFINĂRII, PLOIEȘTI, JUDEȚUL
PRAHOVA, RO**

(72) Inventator:

**ZIRNA ION, PLOIEȘTI, JUDEȚUL PRAHOVA, RO; STEIN V. I.,
MOSCOVA, RU; KONOVALCICOV L.D., MOSCOVA, RU;
NASTASI V. ADRIAN, PLOIEȘTI, JUDEȚUL PRAHOVA, RO;
CONTINEANU ZIZICA, PLOIEȘTI, JUDEȚUL PRAHOVA, O;
LANDAUM. V., MOSCOVA, RU; PODOBAEVAT. P., MOSCOVA,
RU; KURGANOV V. M., MOSCOVA, RU; NEFEDOV B.K.,
MOSCOVA, RU; SAVU CONSTANTIN, PLOIEȘTI, JUDEȚUL
PRAHOVA, RO; PLATON ALEXANDRU, PLOIEȘTI, JUDEȚUL
PRAHOVA, RO; POPESCU DANCORNELIU, PLOIEȘTI,
JUDEȚUL PLOIEȘTI, RO**

**(54) PROCEDEU ȘI CATALIZATOR PENTRU HIDROCRACARE
LA PRESIUNI MEDII**

Invenția se referă la un procedeu de hidrocracare a distilatelor de vid și a produselor grele, provenite din procesele distructive de la prelucrarea țițeiului. Procedeu constă în aceea că materia primă respectivă se aduce în contact, într-o primă fază de hidrogenoliză-hidrogenare, la o temperatură de 320...400°C, cu un catalizator care conține 40...70% SiO₂ - Al₂O₃, în ca-

litate de suport și apoi, într-o a doua fază de hidrocracare, la temperatura de 340...440°C, cu un catalizator format din 3...15% SiO₂-Al₂O₃, rația de recirculare a gazelor cu hidrogen fiind în prima fază de 400...1100 Nm³/m³, iar în a doua fază, de 500...1500 Nm³/m³, iar raportul dintre catalizatorul din prima și a doua fază fiind de 1/3...2/3.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de hidrocracare a distilatelor de vid și a produselor grele, provenite din procesele distructive de la prelucrarea țițeiului.

Sunt cunoscute numeroase procedee care lucrează în sistem continuu, cu flux ascendent sau descendent, în una sau mai multe trepte de reacție, pentru hidrocracarea hidrocarburilor din țiței, cu sau fără conținuturi ridicate de sulf, azot, metale contaminate sau asfaltene.

Aceste procedee folosesc trepte de condiționare a materiei prime sau trepte defierențiate de reacție, folosind catalizatori specifici fiecărei trepte, în funcție de reacțiile considerate. De asemenea,

procedeele sunt programate, în funcție de tipurile de catalizatori și condițiile de reacție pe obținerea cu predilecție a anumitor fracțiuni distilate. Sunt, de asemenea, cunoscute perfecționările ce se efectuează la procesul de hidrocracare, în scopul creșterii flexibilității și mai ales al converșiei materiei prime.

Catalizatorii folosiți în procesele respective au suportul din alumină, alumină silice și zeoliți cu diametrul porilor între 0 și 80 Å, metalele active fiind constituite din: paladiu, nichel, cobalt, fier, molibden, wolfram etc. Regimurile tehnologice folosite se încadrează în limitele ce se redau în tabelul de mai jos:

Parametrii tehnologici	Limite de valori utilizate	Limite de valori preferate
Temperatura, °C	250...500	350...420
Presiunea, bar	25-500	50-400
Viteză volumară, vol/vol.h	0,3-10	0,5-5
Raport de recirculare, hidrogen/materie primă, N m ³ /m ³	1000-8000	350-1500

Procedeele de hidrocracare, cunoscute, prezintă următoarele dezavantaje:

- necesită alegerea și condiționarea materiei prime din punct de vedere calitativ;

- realizează un număr limitat de produse de reacție și se situează la selectivități medii;

- folosesc, în majoritate, presiuni de lucru peste 150 bari;

- folosesc catalizatori mai mult sau mai puțin selectivi, care acoperă un interval mai puțin larg de reacție și au o stabilitate relativă;

- sunt specifice anumitor condiții de lucru, în funcție de structura materiei prime;

- necesită separarea gazelor de reacție după fiecare treaptă sau reactor prin separatoare ce lucrează la presiuni ridicate și joase;

- posedă sisteme de distribuție și preluare a căldurii de reacție în diverse zone modificând regimul termic la diverse cote ale reactoarelor.

Scopul invenției este realizarea unui proces de hidrocracare care să opereze pe un domeniu foarte larg de materii prime, de mare flexibilitate privind distribuția produselor de reacție, la presiuni medii, cu optimizare superioară energetică și cu selectivitate ridicată.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea condițiilor de operare tehnologică optime, astfel încât să se realizeze scopul propus.

Procedeul conform invenției elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că materia primă respectivă se aduce în contact într-o primă fază de hidrogenoliză-hidrogenare la o temperatură de 320...400°C, presiune de 70...110 bari, viteze volumare cuprinse între 0,5...2,5 h⁻¹, cu un catalizator care conține 40...70% SiO₂-Al₂O₃ în calitate de suport și 2,5...10% NiO, 12...20% MoO₃, 0,2...0,4% Fe₂O₃, 5...10% zeolit și apoi într-o a doua fază de hidrocracare la temperatura de 340...440°C, presiune de 75...110 bari, viteza volumară de 0,5...1,5 h⁻¹ cu un catalizator format din 3...15% SiO₂-Al₂O₃, 15...25% NiO, 30...50% MoO₃, 10...20% zeolit cu săruri de sodiu a pământurilor rare mono și bivalente, 0,5...2% oxizi de pământuri rare, rația de recirculare a gazelor cu hidrogen fiind în prima fază de 400...1100 Nm³/m³ iar în a doua fază de 500...1500 Nm³/m³, iar raportul dintre catalizatorul din prima și a doua fază fiind de 1/3 - 2/3.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură și cu figura care reprezintă schema tehnologică a procedurii

Fluxul tehnologic conform schemei din figură este următorul:

Materia primă 1 trece prin niște schimbătoare de căldură 2 și 3 și intră într-un cuptor 4. După ce se încălzește la temperatura de lucru, se amestecă cu hidrogenul încălzit într-un cuptor 5 și intră în flux descendent peste catalizatorii dintr-un reactor 6. În urma reacțiilor de hidrogenare și hidrogenoliză din reactorul 6, intră într-un reactor 7 în care se mai introduce hidrogen rece pentru prelucrarea căldurii de reacție și eventual, după cerințe, un reciclu ușor din priza 8 a unei coloane de fracționare 9. Din reactorul 7, în care au loc reacții de hidrogenare și disproportționare de tip "hidrocracare" efluentul de reacție intră într-un reactor 18 după ce în

prealabil se injectează hidrogen rece și se introduce un reciclu greu 11 de la baza coloanei 9.

Efluentul din reactorul 10 face schimb de căldură cu materia primă în schimbătorul de căldură 3 și intră într-un separator de înaltă presiune și înaltă temperatură 12. Aici are loc separarea la echilibru a gazelor de faza lichidă. Produsele gazoase fac schimb de căldură cu materia primă prin schimbătorul de căldură 2 și cu hidrogenul într-un schimbător de căldură 13 și intră într-un separator de înaltă presiune și temperatură medie 14. Produsul lichid din separatorul 12 se introduce continuu în coloana de fracționare 9.

Produsul gazos, din separatorul 14, face schimb de căldură cu gazele de recirculare, care conțin hidrogen într-un schimbător de căldură 15, se răcește într-un răcitor cu aer 16 și intră într-un separator de înaltă sau medie presiune și temperatură joasă 17. Produsul lichid din separatorul 14 împreună cu produsul lichid din separatorul 17 se încălzește într-un cuptor tubular 18 și intră într-o coloană de fracționare 19. Gazele din separatorul 17 sunt spălate cu amină într-o instalație de extracție cu monoetanolamină (MEA) 20 și apoi cu ajutorul unui compresor 21 sunt recirculate împreună cu hidrogenul de completare, introdus cu un compresor 22, prin schimbătoarele de căldură 13 și 15 în cuptorul 5, reluându-se ciclul.

În coloanele 19 și 9, se separă după trecerea prin cuptorul 18, niște fracțiuni de gaze 23, benzină C₅-C₆, 24, benzină C₇, 25, petrol 26, motorină 27 și reciclu lichid 8 și produsul de fluid 11 ce se introduc între treptele de reacție deja menționate, iar ciclul se reia.

Pentru fiecare treaptă de reacție s-au folosit câte două straturi de catalizatori de hidrocracare. În tabelul 1, se redau condițiile de lucru ale procedurii.

Tabelul 1

Condiții de lucru	Trepte de reacție			
	I-a S1/R6	I-a S2/R6	II-a R7	II-a R 10
Temperatura, °C	380	390	410	420
Presiune, at	100	100	100	100
Viteză vol./vol. h	1,5-1,7	1,5-1,7	0,8-1	1
H ₂ /materie primă Nm ³ /m ³	800	800	1600	1600
Rație de recirculare lichid	-	-	0,8-1,5	

S1 și S2/R6 = strat 1 și strat 2 în reactor 6

II - R7 - treapta a doua de reacție din reactorul 7

II - R10 - treapta a doua de reacție din reactorul 10

În tabelele 2 și 3 se redau performanțele obținute pe cele două materii prime în condițiile din tabelul nr. 1.

În reactorul 6, în care au loc reacțiile de hidrogenoliză și hidrogenare, se introduce un catalizator care conține pe un

10 suport de SiO₂ - Al₂O₃ în proporție de 40...70% greutate, 2,5...10% greutate NiO, 12...20% greutate MoO₃, 0,2...0,4% greutate Fe₂O₃ și zeolit 5...10% greutate. Suprafața specifică este 200...300 m²/g și raza medie a porilor 40...60 Å.

15 În reactoarele 7 și 10 (R₇ și R₁₀) se utilizează un catalizator format din 15...25% NiO, 30...50% MoO₃, 10...20% zeolit cu săruri de sodiu a pământurilor rare mono și bivalente, 0,5...2% oxizi de pământuri rare, 3...15% SiO₂-Al₂O₃.

Tabelul 2

Hidrocracarea a două materii prime cu scopul obținerii de combustibil reactor

Produse obținute	Materie primă, distilat de vid	Materie primă, distilat de vid 70%/motorina grea cocsare 30%
Distribuție de produse % gr		
H ₂ S+NH ₃	2	2,4
C ₁ -C ₂	0,8	1,1
C ₃ -C ₄	4,8	5,2
C ₅ - 85°C	14,0	17,5
Combustibil reactor	72	67,8

Caracteristicile combustibilului reactor cu limitele de distilare 150...270°C,

35 obținut conform condițiilor din tabelele 1 și 2 sunt:

Densitate d_4^{20}	0,792	0,802
Viscozitate la 20°C, cSt	1,69	1,72
Conținut hidrocarburi aromate, % gr	16,5	18,8
Temperatură de început de cristalizare, °C	-57	-60
Înălțime flacără fără fum, mm	25	22
Conținut de sulf, % gr	0,03	0,042
Putere calorică inferioară kcal/kg	10800	

Tabelul 3

Hidrocracarea a două materii prime în scopul obținerii de combustibil Diesel

Produse obținute	Materie primă, distilat de vid	Materie primă, distilat de vid/70%/motorina grea cocsare 30%
Distribuția produselor % gr		
H ₂ S - NH ₃	1,8	2,1
C ₁ -C ₂	0,7	1,4
C ₃ -C ₄	3,5	4,5
C ₅ . 85°C	4,3	5,2
Benzină grea	13,4	14,3
Combustibil Diesel	76,3	72,5

Caracteristicile combustibilului 20 Diesel cu finitate de distilare 160...380°C obținut conform condițiilor din tabelele 1 și 3 sunt:

Cifra octanică	50 - 55	48 - 50
Temperatura de congelare, °C	-28 - -30	-35
Cifra de iod, g iod/100 g	1,5	2,7
Conținut de sulf mercaptanic, % gr	0,01	0,02
Conținut total de sulf, % gr	0,1	0,12
Cifra de cocs, % gr	0,12	0,18

Față de schemă și din exemplul dat, se poate considera că procesul tehnologic posedă o flexibilitate deosebită, putându-se prelucra în funcție de catalizatorii utilizați atât distilate de vid ca stare, cât și produse grele provenite din vid. Pe baza schemei tehnologice, conform invenției, se poate lucra cu straturi distincte și specifice de catalizatori în mai multe

trepte de reacție sau în două trepte în funcție de preponderența reacțiilor urmărite. Selectivitatea procesului poate fi controlată fie prin modificarea rației de recirculare a produsului lichid rezidual fie prin modul de distribuție și aranjare a catalizatorilor și/sau variația perechii de parametrii temperatură-viteză volumară.

În scopul evitării fenomenelor de coroziune în zone recă a efluentului și pentru optimizarea energiei termice, instalația este prevăzută cu separator de înaltă presiune și înaltă temperatură, răcirea efectuându-se numai pe gazele separate și nu pe întregul efluent.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- conduce la creșterea domeniului de materie primă pentru hidrocracare cuprinzând și produsele grele din procedee distructive;
- crește selectivitatea procesului prin funcțiunile specifice și combinate ale catalizatorilor din sistemul catalitic;
- crește posibilitatea de regenerare a catalizatorului prin textura sa specifică;
- mărește flexibilitatea procesului, ce poate fi profilat, numai prin modificarea parametrilor, pe producerea de benzină, petrol rector sau motorină, ca produse majore, la randamente individuale foarte ridicate;
- permite optimizarea energetică a procesului prin utilizarea de separator de înaltă presiune și înaltă temperatură;
- permite scăderea presiunii de lucru la 75...100 bari, față de presiunile uzuale care depășesc 130...150 bari;
- permite obținerea de randamente foarte ridicate în produsul dorit datorită recirculării la extincție a fracțiunilor grele.

Revendicări

- Procedeu de hidrocracare și distilator de vid și a produselor grele provenite din procesele distructive de la prelucrarea 5
țiteiului prin contactarea acestora în condiții specifice cu catalizatori cu funcție dublă sau cu catalizatori de hidrogenare și hidrocracare în două zone de reacție, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii unor randamente ridicate materia primă respectivă se aduce în contact într-o primă fază de hidrogenoliză-hidrogenare la o temperatură de 320...400°C, presiune de 70...110 bari, viteze volumare cuprinse între 0,5...2,5 h⁻¹, cu un catalizator care conține 40...70% SiO₂-Al₂O₃ în calitate de suport și 2,5...10% NiO, 12...20% MoO₃, 0,2...0,4% Fe₂O₃, 5...10% zeolit și apoi 15
într-o a doua fază de hidrocracare la temperatura de 340...440°C, presiunea de 75...110 bari, viteza volumară de 0,5...1,5 h⁻¹ cu un catalizator format din 3...15% SiO₂-Al₂O₃, 15...25% NiO, 30...50% MoO₃, 10...20% zeolit cu săruri de sodiu a 20
pământurilor rare mono și bivalente, 0,5...2% oxizi de pământuri rare, rația de recirculare a gazelor cu hidrogen fiind în prima fază de 400...1100 Nm³/m³ iar în a doua fază de 500...1500 Nm³/m³, iar raportul dintre catalizatorul din prima și a doua fază fiind de 1/3...2/3. 30

Referințe bibliografice:

Brevete SUA nr. 3159564, 3536605, 3788974, 3894930, 4211634

Președintele comisiei de examinare: **ing. Voicu Alexandra**

Examinator: **chim. Ștefan Rodica**

