

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ УСТАНОВОК ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу и устройству для улучшения извлечения газообразного водорода из газообразного технологического потока исходного сырья, содержащего также метан и другие газообразные углеводороды, с использованием растворителя в противотоке.

Уровень техники

Для повышения выхода водорода, циркулирующего в различных процессах гидрогенизационной переработки было описано множество способов и растворителей. Достижение повышенного выхода и чистоты водорода для циркулирующего потока исходного сырья позволяет организовать работу установки с большей эффективностью и минимизировать мощность производства водорода а, следовательно, снизить капиталовложения, необходимые для монтажа и эксплуатации установок по производству водорода.

В этой области техники хорошо известно применение жидких растворителей для отпаривания метана, кислотных газов и других газообразных углеводородов из смешанного технологического потока, содержащего водород. Хотя отпаривание метана и других нежелательных газов для получения относительно чистого потока водорода (98% или более) является возможным, существует ряд параметров, которые необходимо принимать во внимание при разработке и эксплуатации практической системы. Например, определенные растворители, обладающие высокой эффективностью, например, которые эффективно растворяют метан и другие газы, не будут иметь практического значения из-за высокой стоимости.

Также в химической промышленности известны методы анализа качества исходного сырья и технологических потоков с применением передовых методов аналитической химии, как индивидуально, так и в сочетании с современными математическими моделями, хемометрией и корреляциями. Эти способы и системы позволяют эффективно и быстро получать данные для управления процессами. Таким образом, существующие промышленные аналитические и контрольные системы обеспечивают возможность изменений технологических условий для поддержания качества продуктов и эффективности процесса в режиме реального времени.

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа и устройства, в

которых в противоточной отпарной колонне применяют один или несколько легко доступных «нефтезаводских растворителей» для достижения максимальной чистоты водорода в циркулирующем потоке газа, выходящего вверх колонны, благодаря селективной абсорбции одного или нескольких неводородных соединений, смешанных с водородом, проходящим через колонну.

Термин «нефтезаводские растворители», используемый здесь, означает любое одно или несколько соединений, которые получают в качестве продукта или побочного продукта на той же нефтезаводской установке или в качестве сырья на другой нефтехимической установке, в которых будет увеличиваться процентное содержание водорода и которые легко доступны для отбора в необходимых количествах с целью применения в качестве растворителя, чтобы абсорбировать или отпарить одно или несколько соединений из водородсодержащего потока при практическом применении изобретения. Подходящие способы будут включать методы разделения жидкостей/газов.

Еще одной целью изобретения является создание устройства и способа эксплуатации, в котором селективно контролируются в режиме реального времени тип, объем и скорость потока одного или нескольких нефтезаводских растворителей в зависимости от результатов анализа газов, проходящих через отпарную колонну, с целью получения в процессе потока водорода максимальной чистоты.

Другой целью настоящего изобретения является создание аналитических приборов и контролируемой компьютером системы регулирования потока при использовании подходящего компьютерного обеспечения для достижения максимальной чистоты водорода путем выбора одного или нескольких легко доступных нефтезаводских растворителей в жидкой абсорбирующей композиции, которая обеспечивает максимальную растворимость неводородных газообразных компонентов в потоке исходного сырья, поступающего в отпарную колонну.

Еще одной целью изобретения является обеспечение интегрированной системы анализа потока исходного сырья в режиме реального времени с целью мониторинга и контроля выбора растворителя и скорости потока растворителя, на основе растворимости и селективности растворенных веществ исходного сырья в нефтезаводском растворителе или растворителях, доступных для применения в процессе очистки водорода.

Раскрытие изобретения

Указанные выше цели и другие преимущества достигаются с помощью устройства и способа настоящего изобретения, в котором аналитическая информация по составу водородсодержащего потока свежего сырья, поступающего в нижнюю часть отпарной

колонны, а также по составу циркулирующего потока водорода вверху и/или вблизи верхней части отпарной колонны, направляется в управляемую компьютером систему контроля в режиме реального времени с целью регулирования селективности и объемной скорости потока одного или нескольких нефтезаводских растворителей в колонне для того, чтобы максимально удалить неводородные газы из потока исходного сырья и одновременно получить максимальное содержание водорода в потоке циркулирующего газа.

Термин «нефтезаводские растворители», используемый здесь, означает любое одно или несколько соединений, которые получают в качестве продукта или побочного продукта в комплексной нефтезаводской установке или на другой нефтехимической установке и которые легко доступны для отбора в необходимых количествах с целью применения в качестве растворителя, чтобы абсорбировать или отпарить одно или несколько соединений из водородсодержащего потока при практическом применении изобретения на той же установке или комплексе.

Специалисту в этой области техники очевидно, что если растворитель или растворители неводородных компонентов или компоненты будут отбираться полностью или частично из имеющегося технологического потока в комплексной нефтезаводской установке, то реализуются значительные финансовые преимущества и экономия средств по сравнению с приобретением растворителей у сторонних организаций или даже с транспортировкой в авто-железнодорожных цистернах или из своих собственных удаленных установок.

Нефтезаводской растворитель можно либо рециркулировать в процессе отпаривания после удаления растворенных газов, либо обработанный нефтезаводской растворитель можно возвращать в исходный поток продуктов, из которого он был удален. В зависимости от природы растворенных газов и возможности их удаления из нефтезаводского растворителя одно предпочтительное воплощение настоящего изобретения состоит в возвращении нефтезаводского растворителя после экстракции для смешивания с исходным потоком продуктов, где любые остатки растворенных газов будут сильно разбавлены. В этом способе можно избежать нежелательного накопления в растворителе (растворителях) любых растворенных газов во время последовательного применения в отпарной колонне и необходимости продувки части циркулирующего растворителя путем направления непрерывного потока свежего растворителя в верхнюю часть колонны.

В одном предпочтительном воплощении мониторинг состава водородсодержащего потока проводят практически непрерывно. Этот вариант можно применять, когда

известно, что состав изменяется в зависимости от предшествующих условий. Непрерывный или очень частый мониторинг можно применять в периоды запланированных переходных режимов.

Когда состав потока сырья, поступающего в нижнюю часть отпарной колонны, в основном является постоянным с небольшими изменениями, можно исключить этап непрерывного мониторинга и оборудование для его осуществления. В таком случае получают периодически аналитические данные о составе выходящего потока газообразного водорода и/или данные от одного или нескольких пробоотборников, расположенных ниже в колонне.

Непрерывный или периодический мониторинг и формирование в режиме реального времени свойств и состава соединений в газообразном потоке исходного сырья применяют для осуществления необходимых изменений в выборе и/или скорости подачи одного или нескольких нефтезаводских растворителей в верхнюю часть колонны для получения максимальной абсорбции неводородного газа или газов в этом компоненте. Такие модификации в составе нефтезаводского газа и/или скорости потока могут быть вызваны изменениями рабочей температуры и/или давления на стадиях предшествующих очистке. Кроме того, такие изменения в потоке исходного сырья могут возникать вследствие изменений климатических условий окружающей среды. Это включает в себя значительные колебания температуры, как те, которые могут происходить во время продолжительной работы при смене ночных и дневных температур в пустынных районах; сезонные изменения, например, между зимним и летним периодами; переменные погодные условия, такие как пасмурное небо, уменьшающее тепловую нагрузку от солнца, и последующие продолжительные ливневые дожди, которые могут снизить температуру открытого нефтезаводского оборудования.

Из приведенного выше описания понятно, что, если состав водородсодержащего потока исходного сырья, поступающего в нижнюю часть отпарной колонны, подвергается изменениям, то эффективное функционирование способа и устройства настоящего изобретения будет в значительной степени усовершенствовано путем регулярного периодического или непрерывного отбора проб и мониторинга различных соединений, которые предполагается удалять с помощью нефтезаводских растворителей. С помощью соответствующим образом запрограммированной системы контроля измерений результаты анализа получают в цифровой форме, сравнивают их с контрольной базой данных для определения объема и типа нефтезаводского растворителя, необходимых для абсорбции каждого соединения, представленного в аналитических данных. Чтобы обеспечить максимальную абсорбцию, производят любые необходимые корректировки

клапанов, регулирующих подачу нефтезаводских растворителей.

Применение аналитического устройства с множественными приспособлениями для отбора проб, расположенными вертикально в отпарной колонне и обеспечивающими мониторинг процесса удаления газов из потока водорода в режиме реального времени, делает возможным быструю корректировку потока нефтезаводского растворителя (растворителей) в ответ на изменения данных.

Дополнительные данные, которые должны вводиться в контрольную систему, включают в себя объемную скорость газообразного потока исходного сырья в отпарную колонну, рабочую температуру и рабочее давление в колонне.

В дальнейшем аспекте изобретения температура одного или нескольких нефтезаводских растворителей может изменяться в соответствии с требованиями к растворимости. Так, снижение рабочей температуры потока нефтезаводских растворителей увеличивает растворимость газообразных соединений, с которыми контактируют растворители. В результате объем растворителя, необходимый для растворения заданного количества растворимого газообразного соединения, можно снизить за счет понижения рабочей температуры в колонне.

В одном предпочтительном воплощении рабочая температура отпарной колонны находится в области от $-17,8^{\circ}\text{C}$ (0°F) до 21°C (70°F), или более предпочтительно от -34°C (-30°F) до 21°C (70°F), таким образом, значительно увеличивается растворимость неводородных газов в нефтезаводском растворителе.

Аналитические системы и соответствующее программное обеспечение, подходящие к использованию при практическом применении изобретения, известны в этой области техники. При практическом применении изобретения можно успешно использовать доступное программное обеспечение и системы аппаратного/программного обеспечения с возможностью прогнозирования растворимости газов в жидких растворителях при различных температуре, условиях в резервуаре, давлении, при наличии других газов и других преобладающих условий.

Усовершенствованная система-анализатор углеводородов доступна на фирме «ABB» под торговой маркой TOPNIR™; система включает в себя комплект аппаратного/программного обеспечения, который легко приспособливается для применения в настоящем изобретении. Другие доступные промышленные пакеты программного обеспечения продаются фирмами «Hyprotech» под торговой маркой HYSYS™ и «Aspen Technology, Inc.» (Cambridge, Massachusetts) под торговой маркой ASPENTECH™. Последнее программное обеспечение применяют для моделирования и/или оптимизации процессов нефтепереработки.

Другие подходящие системы контроля процесса доступны на фирмах «Honeywell Inc.» (Morristown, New Jersey) под названием RMPCT; «Shell Global Solutions, Inc.» (Голландия) под названием SMOC; «Invensys/Foxboro» (Foxboro, Massachusetts) под названием Connaisseurs; и «Finnegan/INCOS Inc.» под названием INCA.

Предпочтительные нефтезаводские растворители могут быть выбраны, если это возможно, из группы, включающей в себя бутан, пентан, гексан, гептан, *изо*-октан, *н*-октан, 1-октен, метилциклогексан, 1,2,4-триметилбензол, изопарафины и/или бензин. Особенно предпочтительны смеси *изо*-октана и метилциклогексана, так как для них наблюдается самая высокая растворяющая способность при приемлемой селективности и самая высокая селективность при приемлемой растворимости, соответственно.

Дальнейшее предпочтительное воплощение настоящего изобретения для усовершенствования извлечения водорода из газов, отходящих из реактора гидрогенизации, заключается во введении газообразного потока исходного сырья в нефтезаводской растворитель, который прошел через отпарную колонну, и перемешивании смеси газ/жидкость для интенсификации массообмена неводородного компонента с нефтезаводским растворителем до состояния насыщения. Этот начальный этап адсорбции позволяет проводить процесс при относительно высокой температуре для достижения эквивалентного увеличения степени очистки отходящего газообразного водорода из верхней части отпарной колонны.

Эффективное перемешивание газовой и жидкой фаз для оптимизации адсорбции может быть выполнено с помощью устройства и средств технологического контроля, которые хорошо известны специалистам в этой области техники. Например, газ может быть введен в жидкость по трубам в виде мелких пузырьков через отверстия в лопасти вращающейся мешалки, погруженной в жидкость. Для оптимизации времени контакта фаз возможно применение перегородок и других приспособлений. В наиболее предпочтительном воплощении этого аспекта процесса нефтезаводской растворитель, извлеченный снизу отпарной колонны, насыщен метаном и/или любым другим углеводородом или кислотным газом, входящим в состав неводородных компонентов потока исходного сырья.

Для специалиста в этой области техники очевидно, что эта предварительная технологическая обработка, увеличивающая концентрацию водорода и в то же время оптимизирующая потенциальную способность нефтезаводского растворителя удалять неводородный компонент, может быть выполнена в отдельном резервуаре. Однако можно достичь большей эффективности и экономичности при монтаже и эксплуатации за счет встраивания перемешивающего устройства в нижнюю часть отпарной колонны.

Дополнительное преимущество этой предварительной обработки состоит в уменьшении влияния незначительных вариаций состава газообразного потока исходного сырья, поступающего в колонну, что приводит к реальной возможности работы отпарной колонны в стационарном состоянии. В этом воплощении избыток нефтезаводского растворителя необходим для достижения достаточной емкости растворителя после прохождения через колонну. Специалисту в этой области техники очевидно, что поддержание стационарного состава потока исходного сырья, поднимающегося вверх в отпарной колонне, будет увеличивать эффективность и, в конечном итоге, повысит степень извлечения очищенного водорода из отходящего газа.

Кроме регулирования скорости потока и относительного содержания одного или нескольких нефтезаводских растворителей, вводимых в верхнюю часть отпарной колонны, могут быть изменены другие параметры для достижения максимальной чистоты отходящего водородсодержащего газа, к которым относятся температура растворителей, температура газообразного потока исходного сырья, поступающего в нижнюю часть колонны, и рабочее давление в колонне.

Информация о парциальном давлении паров и относительной растворимости метана и других углеводородов и кислотных газов, вероятно присутствующих в неводородном компоненте в нефтезаводских растворителях, доступных для применения в настоящем изобретении, легко найти в технической литературе, включающей справочники. Одна из таких статей, предоставляющая необходимую информацию о сравнительной растворимости и селективности растворения водорода и метана в различных растворителях, опубликована Pruden, B.B. and Paramanu, S.P. "Solubility Study for the Purification of High Pressure Hydrocracker Off-Gas by an Absorption-Stripping Process", Can. J. Chem. Engr., Vol 75, p 535 (June 1997).

Краткое описание чертежей

Изобретение будет дополнительно описано с отсылками к прилагаемым чертежам, в которых аналогичные элементы обозначаются одинаковыми позициями и где:

фиг. 1 представляет собой упрощенное схематическое изображение установки гидрокрекинга в известном уровне техники;

фиг. 2 дано схематическое изображение типичной установки гидрокрекинга установок известного уровня техники, аналогичной, показанной на фиг. 1, которая включает секцию обработки кислого газа для удаления сероводорода из циркулирующего потока газа; и

фиг. 3 дано схематическое изображение одного воплощения усовершенствованной

установки гидрокрекинга в соответствии с настоящим изобретением.

Осуществление изобретения

Так как изобретение обеспечивает значительное усовершенствование по сравнению с известным уровнем техники, уместно описать типичный и репрезентативный гидрогенизационный процесс уровня техники, применяемый в настоящее время, а также указать на его ограничения для лучшего понимания и оценки преимуществ настоящего изобретения. В этом контексте на фиг. 1 и 2 предоставлены схематические изображения репрезентативных установок гидрокрекинга известного уровня техники того типа, который используют для получения средних дистиллятов, таких как реактивное топливо и дизельное топливо.

Специалистам в этой области техники будет понятно, что возможны различные модификации способа, устройства, катализаторов, рабочих условий и стадий в пределах основных условий работы описанной установки. В этом отношении в продаже имеется ряд конкурентоспособных пакетов документов по технологии гидрокрекинга, разработанных фирмами, работающими в области технологии переработки нефти. Многие из этих промышленных процессов защищены правами собственности и специально разработаны и приспособлены для применения в конкретных условиях работы и для определенного типа сырья. Дальнейшее описание процессов гидрокрекинга известного уровня техники предназначено для специалиста в этой области техники в качестве обобщенного и иллюстративного материала.

На фиг. 1 схематически изображен реактор гидрокрекинга 10, содержащий катализатор 12, в который поступает поток исходного сырья 14, состоящий из (а) тяжелого углеводородного жидкого компонента 16, который включает вакуумный газойль (VGO) и деметаллизированное масло (DMO), и (b) вводимого газообразного водорода 18. Вводимый газообразный водород 18 включает в себя поток циркулирующего газа 28 и поток свежего газа 30, последний обычно поставляют из установки производства водорода (не показана), которая предназначена, по меньшей мере, частично для обеспечения этого свежего потока. Таким образом, проектная производительность установки производства водорода должна быть достаточно большой для обеспечения максимальных потребностей реактора 10, с учетом количества или чистоты водорода, поступающего с циркулирующим потоком 28, с которым свежий водород смешивается для получения водородного сырья 18. Таким образом, любое улучшение чистоты водорода в циркулирующем потоке газа будет оказывать положительное влияние на эффективность работы установки в целом за счет входящего потока водорода 18,

объединенного потока исходного сырья в реактор 14 и реактора гидрокрекинга 10, использующего катализатор 12.

Выходящий из реактора поток 19 представляет собой, по меньшей мере, двухфазный поток, содержащий пары крекированных углеводородов, крекированную углеводородную жидкость и непрореагировавший водород. Выходящий из реактора поток 19 поступает в сепаратор высокого давления (НР-сепаратор) 20, который работает при давлении, лишь незначительно меньшем давления в реакторе 10. Обычно при гидрокрекинге реактор работает при давлении ~2500 фунтов на кв. дюйм (17,5 МПа), а НР-сепаратор – при давлении ~2400 фунтов на кв. дюйм (16,8 МПа). Жидкий поток 22, отводимый из НР-сепаратора 20, содержит продукты гидрокрекинга и направляется на стадию фракционирования продукта.

Поток пара 24, отведенный из НР-сепаратора 20, содержит непрореагировавший водород, а также небольшие количества метана, этана, пропана, бутанов и пентанов, иногда обозначаемых в дальнейшем как C_1+ . Испарившиеся из НР-сепаратора 20 газы в потоке 24 содержат, например, около 78-82 мол. % водорода.

Как показано на фиг. 1, способ также включает в себя отвод части потока газа высокого давления 24 в виде потока продувочного газа 26. Поток продувочного газа необходим для удаления части углеводородов C_1+ , чтобы избежать накопления этих компонентов в системе. Однако будет понятно, что поток продувочного газа, приблизительно на ~80 мол.% состоит из водорода и что это количество водорода, удаленное из системы, необходимо возместить за счет потока свежего водорода 30.

Кроме того, на фиг. 1, показано, что редуцированный поток циркулирующего газа 28 объединяется с потоком свежего газообразного водорода 30 с образованием потока водородного компонента сырья 18, подаваемого в реактор 10 в виде потока 14. Обычно подаваемый поток свежего газообразного водорода содержит от 96 до 99,99 мол.% водорода. Поток объединенных компонентов 18 в способе уровня техники может содержать от 82-86 мол.% водорода, и обычно в среднем около 84 мол.% водорода.

В типичной установке гидрокрекинга (не показано на фиг. 1, 2, и 3, но известно специалистам в этой области техники), система может включать в себя одну из следующих стадий или процессов:

1. выходящий из реактора поток 19 охлаждают до температуры окружающей среды перед паро-жидкостным разделением в НР-сепараторе 20, и отделенные газы с температурой окружающей среды становятся циркулирующим газообразным водородом в составе потока 28, а жидкий продукт с температурой окружающей среды поступает в составе потока 22 на стадию фракционирования продукта; или

2. НР-сепаратор 20 представляет собой сепаратор высокого давления при высокой температуре, причем выделенные газы в потоке 24 далее охлаждают до температуры окружающей среды и любые конденсированные жидкости, полученные после охлаждения, отделяют от газов с температурой окружающей среды в сепараторе повышенного давления при температуре окружающей среды (НРАТ) (не показан), таким образом образуется циркулирующий поток газа с температурой окружающей среды в составе потока 28, и жидкость с температурой окружающей среды, выделенная в НРАТ-сепараторе, направляется на стадию фракционирования продукта так же, как поток 22; или

3. сочетание вышеупомянутых технологических стадий 1 и 2, включающих частичное охлаждение и частичное сепарирование с целью выделения циркулирующего газообразного водорода высокого давления при температуре окружающей среды в составе потока 28.

В зависимости от относительного давления каждого из потоков, потоки свежего и циркулирующего газа обычно объединяют либо в одноступенчатом, либо в многоступенчатом компрессоре 40, расположенном перед реактором 10. Циркулирующий поток газа 28 поступает в компрессор под давлением приблизительно 2400 фунтов на кв. дюйм (16,8 МПа) и при температуре от 100 до 140°F (37,8–60°C). Объединенный водородный компонент выходит из компрессора под давлением, соответствующим рабочему давлению реактора, которое в этом репрезентативном примере составляет около 2500 фунтов на кв. дюйм (17,25 МПа).

Удаление серы в способе уровня техники

Если тяжелый углеводородный жидкий компонент, направляемый на гидрокрекинг, включает серосодержащие соединения, как это обычно бывает, поток пара мгновенного испарения 24 будет содержать небольшую долю газообразного сероводорода. Чтобы избежать накопления сероводорода в системе и его отравляющего действия на катализатор, необходимо удалять H_2S .

Как схематически показано на фиг. 2, в способе уровня техники весь этот поток кислого газа мгновенного испарения 24S поступает в зону контакта с амином 50. Обычно кислый газ мгновенного испарения 24S контактирует с раствором амина в противотоке, где тощий раствор амина 54 поступает в верхнюю часть контактного аппарата 50, и насыщенный раствор амина 52, содержащий серу, отводится из нижней части аппарата 50. При дальнейшей переработке насыщенного серой раствора амина 52 (не относится к объему настоящего изобретения), в конечном счете, сера извлекается в виде ценного продукта – элементарной серы, а регенерированный десульфированный тощий раствор

амина возвращается в виде потока 54 в зону 50.

Кроме того, на фиг. 2 показано, что относительная чистота десульфированного циркулирующего потока газа 25, покидающего зону 50 и содержащего, например, приблизительно от 80 до 84 мол.% водорода, увеличивается за счет удаления кислого сероводородного компонента. При обычном способе небольшую долю десульфированного циркулирующего газа отводят в виде потока продувочного газа 56. Продувочный газ можно использовать в качестве нефтезаводского топлива или перерабатывать дополнительно, что не является объемом настоящего изобретения. Однако, как показано, например на фиг. 1, продувочный газ также содержит водород, который удаляется из работающей системы и должен быть возмещен за счет потока 30 свежего водорода.

Оставшийся после отвода продувочного газа поток циркулирующего газа 27 поступает в компрессор 40, причем эта и последующие технологические стадии в основном аналогичны описанным ранее в связи с фиг. 1.

Следует понимать, что поток входящего газообразного водорода 18 на фиг. 2 обычно будет иметь чистоту на верхнем пределе изменения от 82 до 86 мол.%, благодаря относительно более высокой чистоте циркулирующего потока десульфированного газа 27 по сравнению с циркулирующим потоком газа 28 на фиг. 1.

В обоих способах уровня техники, описанных со ссылками на фиг. 1 и 2, остаток газов в циркулирующих потоках 28 и 27 в основном содержит углеводороды $C_1 - C_5$. Эти газы проходят через НР-сепаратор 20 и накапливаются в системе. Обычным подходом к решению этой проблемы в уровне техники является продувка небольшой части циркулирующего потока газа, что, как ранее было отмечено, приводит к потере водорода из системы.

При обычных способах уровня техники, таких как описаны на фиг. 1 и 2, потоки сепарированных жидких продуктов высокого давления, представленные потоком 22, как при высокой температуре, так и при температуре окружающей среды, обычно охлаждают и сбрасывают давление, чтобы отделить более легкие углеводороды от крекированных углеводородных жидких продуктов, такое разделение проводится в паро-жидкостном сепараторе низкого давления (LP-сепаратор) для получения разделенных LP-газов и LP-жидкостей. Следует понимать, что такие LP-газы, содержащие водород, можно компримировать и подавать обратно в реактор 10, после сжатия в компрессоре 40, в виде потока 18 и потока 14. Также следует понимать, что конфигурация этой технологической стадии вполне подходит для усовершенствованного способа этого изобретения.

Первый предпочтительный вариант настоящего изобретения будет описан с

отсылкой к фиг. 3. Следует понимать, что технологический реактор 10 и НР-сепаратор 20 работают в условиях, описанных ранее со ссылкой на фиг. 1 и 2 соответственно. Для описания общих элементов и аналогичных технологических потоков используются одинаковые позиции.

В соответствии с усовершенствованным способом данного изобретения выходящий из гидрогенизационного реактора 10 поток проходит через сепаратор высокого давления 20, из которого вытекающий жидкий поток 22 и выходящий поток газа или пара 24 отводят, как было описано ранее. Поток выходящего газа с температурой окружающей среды содержит непрореагировавший водород и метан и более тяжелые углеводороды, которые обозначенные как C1+. Поток газа с температурой окружающей среды 24 охлаждают пропусканием через теплообменник 60, снабженный охлаждающим агентом 61, до значений температуры от 70°F (21,2°) до -30°F (-35°), предпочтительно в диапазоне температуры от 0°F (-17,8°) до -20°F (-28,9°) и наиболее предпочтительно в диапазоне температуры от -10°F (-23,3°) до -15°F (-26,1°). Нижний предел температур определяется свойствами углеродистой стали, применяемой в системе очистки. Охлажденный поток выходящего газа 26 и любой жидкий конденсат, образовавшийся в процессе охлаждения в теплообменнике 60, контактируют в противотоке с жидким потоком 98, содержащим, по меньшей мере, один нефтезаводской растворитель, в зоне абсорбции отпарной колонны 70.

Поток нефтезаводского растворителя 98 содержит один или несколько индивидуальных нефтезаводских растворителей, подаваемых в виде отдельных потоков 92A, 92B, 92C...92X, причем выбор потока и его скорость определяют с помощью соответствующего набора клапанов и связанных с ними автоматических регулирующих устройств, обозначенных схематично в виде блока клапанов 94. Работа регулирующих клапаны устройств в блоке 94 управляется процессором/контроллером 100, который в одном из предпочтительных воплощений представлен программируемым компьютером общего назначения, который функционально соединен с клапанами 94 с помощью кабеля 96 или средств беспроводной связи.

Кроме того, на фиг. 3 показано, что колонна с абсорбентом 70 снабжена множеством датчиков в виде пробоотборников 110, расположенных вертикально по пути потока газа, для получения характерных проб. Самый верхний датчик 110 предпочтительно расположен в колонне 70 на уровне ввода потока нефтезаводского растворителя 98.

Нефтезаводские растворители 92A-92X могут быть непосредственно поданы по трубопроводам с продуктами под давлением или помещены в отдельные емкости, где они

хранятся до момента применения в качестве дополнения к потоку 98.

Пробы газов из пробоотборников попадают в анализатор углеводородов 120 по отдельным трубкам 112, где пробы анализируют. Вывод данных каждого анализа из анализатора 120 осуществляют в цифровой форме, кодированной подходящим образом, по кабелю 122 в память компьютера с программным обеспечением 100. С помощью программных алгоритмов информацию о количестве водорода и/или углеводородов и кислых газов вводят в операционную систему и сравнивают с заранее запрограммированными параметрами, относящимися к желаемому или ожидаемому составу газового потока в одной или нескольких точках отбора проб 110. Если концентрация или содержание одного или нескольких неводородных компонентов в потоке газа превышает заранее программируемые величины или оптимальную концентрацию, выбирают один или несколько нефтезаводских растворителей 92А-92Х и/или увеличивают скорость потока 98 для увеличения объема нефтезаводского растворителя, абсорбирующего избыток неводородного компонента (компонентов). В этом случае значительно увеличивается молярная доля водорода в газовом потоке 76, выходящем из абсорбера.

Метан и более тяжелые углеводороды абсорбируют из охлажденного потока 26 для получения обогащенного водородом потока 76, содержащего водород с чистотой от 85 до 95 мол.% или выше. Вытекающая из зоны абсорбции 70 жидкость представляет собой поток нефтезаводского растворителя 72, обогащенного абсорбированными углеводородами C_{1+} и кислыми газами, изначально присутствовавшими в потоке 24.

В зависимости от относительных давлений потока 76 и потока 30 обогащенный водородом циркулирующий поток 76 объединяется с потоком свежего водорода 30 либо после компрессора 40, либо оба потока сжимают вместе в компрессоре 40, с образованием водородного потока 18, который вводят вместе с потоком сырья 16 в реактор при рабочем давлении, например, ~2400 фунтов на кв. дюйм (17,5 МПа).

Жирный поток жидкого растворителя 72 из нижней части зоны абсорбции 70 проходит, по меньшей мере, через одну стадию мгновенного испарения 80, но предпочтительно через множество последовательных испарительных барабанов (не показано). В ходе снижения давления в испарительных барабанах в соответствии с приемами, хорошо известными в этой области техники, углеводородную составляющую потока газа мгновенного испарения 86, содержащего абсорбированные неводородные компоненты C_{1+} , отделяют для образования предпочтительного тощего потока жидкого растворителя, включающего компоненты C_4-C_{10} , которые присутствуют в газовом потоке 24 из НР-сепаратора. Поток тощего растворителя 82 возвращают на нефтезавод.

Зона абсорбции 70 может включать в себя колонну, по меньшей мере, с одной секцией массообмена или снабженную тарелками для массообмена, в которых охлажденный поток выходящего газа 25, содержащий водород, проходит вверх в противотоке по отношению к охлажденному потоку тощего растворителя 74.

В этом воплощении исходное сырье 16, поступающее в установку гидрокрекинга 10, содержит соединения серы, и сепарированный выходящий при температуре окружающей среды газовый поток высокого давления 24 будет содержать сероводород. При практическом осуществлении способа настоящего изобретения, как описано выше, сероводород также будет абсорбироваться жидким тощим растворителем 74, как и углеводородные компоненты C_1+ . В этом случае циркулирующий поток газа 76 десульфурит в зоне абсорбции 70 и, таким образом, не требуется обработка амином, которая типична для известного уровня техники.

Вытекающий жидкий поток жирного растворителя-абсорбента 72, содержащий сероводород и компоненты C_1+ , поступает в одну или несколько установок мгновенной регенерации 80. После этапа мгновенной регенерации поток кислого газа мгновенного испарения 86, содержащий сероводород и компоненты C_1+ , проходит в зону обработки амином 50S для удаления сероводорода из газа. Десульфурованный поток газа C_1+ 88, отводимый из зоны контакта с амином 50S, можно применять в качестве десульфурованного нефтезаводского топлива или направлять на дальнейшую переработку, и/или разделить на отдельные компоненты.

В воплощении, иллюстрированном на фиг. 3, поток 84 проходит в установку абсорбции со скачком давления (PSA) 13, где извлекают дополнительное количество газообразного водорода в соответствии со способом, хорошо известным в настоящее время. Поток водорода 132 добавляют к потоку свежего водорода 30.

Обогащенный серой поток жидкого амина 56 обрабатывают в соответствии с хорошо известным способом выделения серы, и поток тощего жидкого амина 58 возвращают в зону контакта с амином 50S.

Так как скорость потока 86 на фиг. 3 в усовершенствованном способе настоящего изобретения значительно ниже, чем скорость потока 24S в способе уровня техники, требования для очистки амином в зоне 50S способа настоящего изобретения значительно ниже требований для зоны очистки 50 в способах уровня техники. Однако следует понимать, что способ настоящего изобретения можно эффективно применять на этапе после зоны обработки амином 50 (фиг. 2), в соответствии с которым поток газа мгновенного испарения 24S после НР-сепаратора очищают от серы до поглощения компонентов C_1+ в зоне абсорбции 70, в соответствии со способом, показанным на фиг. 3.

Как было описано ранее в способах уровня техники, со ссылкой на фиг. 1 и фиг. 2, в которых давление жидкого потока 22 из НР-сепаратора снижают для выделения дополнительного количества водорода из LP-сепаратора с образованием газов низкого давления, которые возвращают в реактор 10, эти выделенные газы могут быть сжаты и совместно обработаны в абсорбционной зоне 70, показанной на фиг. 3, или отдельно обработаны в абсорбционной зоне низкого давления 70LP (не показана), посредством чего из абсорбционной зоны 70LP получают водород низкого давления с чистотой 90-99 мол.%. Затем этот поток водорода высокой чистоты и низкого давления может быть сжат и объединен с циркулирующим потоком 76, показанным на фиг. 3, для возвращения в реактор 10.

Из приведенного описания понятно, что настоящее изобретение в общих чертах относится к усовершенствованию способа гидрирования потока сырья в гидрогенизационном реакторе, в котором поток сырья включает жидкий компонент тяжелых углеводородов и газообразный компонент входящего водорода, причем газообразный компонент входящего водорода, включает циркулирующий поток газа и поток свежего газа; в реакторе образуется жидкий поток и газообразный поток, которые выводятся, причем выходящий газообразный поток содержит непрореагировавший водород и неводородные компоненты, такие как метан и более тяжелые углеводороды, указанное усовершенствование включает в себя:

а) охлаждение выходящего потока выделенного газа до температуры от -34°C (-30°F) до -1°C (30°F);

б) контактирование в противотоке отходящего охлажденного газообразного потока с жидким потоком нефтяного растворителя в абсорбционной зоне для поглощения неводородных компонентов из выходящего газообразного потока и получения обогащенного водородом газообразного потока, содержащего от 85 до 98 мол.% водорода и жидкого потока жирного растворителя;

с) извлечение обогащенного водородом газообразного потока из зоны абсорбции;

д) добавление обогащенного водородом газообразного потока к потоку исходного сырья, поступающему в гидрогенизационный реактор, в качестве циркулирующего потока газа; и

е) мгновенное испарение жидкого потока жирного растворителя, по меньшей мере, на одной стадии мгновенного испарения для получения жидкого потока тощего растворителя, содержащего $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ компоненты, присутствующие в выходящем выделенном газообразном потоке.

В альтернативном воплощении этого способа, где жидкий компонент тяжелого

углеводородного сырья содержит серу, а метан и поток более тяжелых углеводородных газообразных продуктов, полученный на стадии (е), содержит сероводород, способ включает в себя дополнительные стадии, следующие за стадией (е):

f) контактирование метана и более тяжелых газообразных углеводородных продуктов с тощим раствором амина в зоне обработки для удаления сероводорода и, таким образом, получения очищенного от серы продукта, содержащего метан и более тяжелые газообразные углеводороды;

g) извлечение раствора амина, обогащенного H_2S , из зоны обработки; и

h) пропускание обогащенного H_2S раствора амина через регенерирующую колонну для получения тощего раствора амина для контактирования на стадии (f).

В другом воплощении, где исходный жидкий компонент тяжелых углеводородов содержит серу, и отходящий выделенный поток газа, включающий непрореагировавший водород и метан и более тяжелые углеводороды, содержит сероводород, способ включает в себя дополнительные стадии:

i) контактирование отходящего выделенного потока газа с тощим раствором амина в зоне обработки для удаления сероводорода и, таким образом, получения газообразного потока десульфированного водорода и метана и более тяжелых углеводородов для охлаждения на стадии (a);

j) извлечение раствора амина, обогащенного H_2S , из зоны обработки; и

k) пропускание раствора амина, обогащенного H_2S , через регенерирующую колонну для получения тощего раствора амина для контактирования на стадии (i).

В практическом применении способа настоящего изобретения реактор гидрогенизации выбирают из группы реакторов, осуществляющих гидрообессеривание, гидрокрекинг, гидродеазотирование, гидродеалкилирование и гидроочистку. В случае, когда гидрогенизационный реактор представляет собой реактор гидрокрекинга, рабочее давление находится в диапазоне от 500 фунтов на кв. дюйм (3,5 МПа) до 5000 фунтов на кв. дюйм (35,1 МПа), более предпочтительно от 1000 фунтов на кв. дюйм (7,0 МПа) до 3000 фунтов на кв. дюйм (21,0 МПа). Когда реактор выбран из группы реакторов гидродеалкилирования и гидроочистки, рабочее давление находится в диапазоне от 200 фунтов на кв. дюйм (1,4 МПа) до 3000 фунтов на кв. дюйм (21,0 МПа).

В другом воплощении настоящего изобретения потоки жидкого продукта и газа из реактора проходят через сепаратор высокого давления, работающий при давлении от 200 фунтов на кв. дюйм (1,4 МПа) до 5000 фунтов на кв. дюйм (35,1 МПа), более предпочтительно от 200 фунтов на кв. дюйм (1,4 МПа) до 3000 фунтов на кв. дюйм (21,0 МПа).

В дальнейшем воплощении отходящий поток газа и жидкий поток тощего растворителя контактируют в зоне абсорбции под давлением от 200 фунтов на кв. дюйм (1,4 МПа) до 5000 фунтов на кв. дюйм (35,1 МПа), более предпочтительно от 200 фунтов на кв. дюйм (1,4 МПа) до 3000 фунтов на кв. дюйм (21,0 МПа).

Способ настоящего изобретения применяют для получения компонента потока водородного газа, содержащего 85-98 мол.% водорода, и потока свежего газа, содержащего от 85 до 98 мол.% водорода, поступающего в реактор вместе с сырьем.

В усовершенствованном способе отходящий поток выделенного газа охлаждают до температуры в диапазоне от 0°F (-17,8°) до -20°F (-28,9°), более предпочтительно отходящий поток газа охлаждают до температуры в диапазоне от -10°F (-23,3°) до -15°F (-26,1°).

При практическом осуществлении способа настоящего изобретения, когда поток отходящего выделенного газа содержит воду, поток выходящего выделенного газа охлаждают вместе с этиленгликолем, и смесь этиленгликоль/вода отделяют от потоков охлажденных газообразных углеводородов и жидких углеводородов до подачи в колонну абсорбции метана.

Способ настоящего изобретения особенно эффективен, когда компонент тяжелых углеводородов представлен группой соединений, включающих нефть, керосин, дизельное топливо, легкий вакуумный газойль, тяжелый вакуумный газойль, деме­тал­ли­зи­ро­ван­ное масло, газойль остатка коксования, котельное топливо, ароматические соединения, вакуумный остаток и цельную сырую нефть.

В другом предпочтительном воплощении извлеченный из зоны абсорбции поток обогащенного водородом газа далее подвергается перекрестному теплообмену с выходящим из реактора потоком газа, до сжатия для возвращения в реактор гидрогенизации.

В предпочтительном воплощении жидкий поток тощего растворителя поступает в зону абсорбции при температуре в диапазоне от +30°F (-1,1°C) до -40°F (-40°C), более предпочтительно при температуре в диапазоне от 0°F (-17,8°C) до -20°F (-28,9°C) и наиболее предпочтительно при температуре в диапазоне от -10°F (-23,3°C) до -15°F (-26,1°C).

В дальнейшем воплощении жидкий поток жирного растворителя проходит, по меньшей мере, через два последовательных сепаратора-испарителя, где газы, выделенные в первом из последовательных сепараторов-испарителей сжимают и возвращают в зону абсорбции в виде отпаренных газов. Сепараторы-испарители, предназначенные для регенерации растворителя, представляют собой барабаны для разделения двух фаз газа и

жидкости, и эти последовательные испарительные барабаны работают при последовательно меньшем давлении по сравнению с рабочим давлением в зоне абсорбции.

В другом воплощении настоящего изобретения снижают давление сепарированного жидкого продукта из сепаратора высокого давления для получения жидкого и газообразного потоков низкого давления. Жидкость и газообразный поток низкого давления разделяют в сепараторе низкого давления с получением обогащенного водородом газообразного потока с низким давлением. Обогащенный водородом газообразный поток низкого давления либо (i) сжимают и охлаждают перед поступлением в зону абсорбции этапа (b) для совместной обработки; либо (ii) охлаждают и осуществляют контакт с потоком тощего растворителя, состоящего из C_4 - C_{10} компонентов, присутствующих в выходящем из реактора потоке газа, для получения циркулирующего потока водорода высокой чистоты и низкого давления, содержащего от 85 до 98 мол.% водорода.

Специалистам в этой области техники понятно, что можно выполнить другие изменения и модификации устройства и способов описанного выше изобретения.

Полный объем настоящего изобретения следует определять, обращаясь к формуле изобретения, которая приведена ниже.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения водорода из газообразного потока сырья, содержащего водород и неводородные компоненты, включая метан и более тяжелые углеводороды и, необязательно, сероводород, причем указанный газообразный поток сырья получают из отходящих газов реактора гидрогенизации, расположенного на нефтеперерабатывающем заводе, где способ включает в себя:

- а. подачу газообразного потока сырья в нижнюю часть отпарной колонны;
- б. осуществление контакта газообразного потока сырья, по меньшей мере, с одним пробоотборником и получение пробы сырья для анализа;
- с. анализ пробы для определения состава водородсодержащего потока сырья;
- д. пропускание газообразного потока сырья в колонне в противотоке с потоком жидкого абсорбента, содержащим, по меньшей мере, один заданный нефтезаводской растворитель, который поглощает неводородные компоненты и не поглощает водород, причем указанный нефтезаводской растворитель получают на нефтеперерабатывающем заводе; и
- е. регулирование скорости потока, по меньшей мере, одного жидкого абсорбирующего нефтезаводского растворителя в соответствии с составом потока водородсодержащего газа, чтобы получить максимальное содержание водорода в потоке газа, выходящего из отпарной колонны.

2. Способ по п. 1, где анализ водородсодержащего газообразного потока сырья включает в себя поступление пробы газообразного потока, по меньшей мере, из одного пробоотборника в углеводородный анализатор для анализа и получения результатов аналитических данных в цифровой форме.

3. Способ по п. 2, который дополнительно включает этап передачи цифровых аналитических данных в программируемый процессор и ассоциированное управляющее устройство.

4. Способ по п. 3, где управляющее устройство функционально соединено со средствами контроля клапанов, определяющими выбор типа и скорость потока, по меньшей мере, одного нефтезаводского растворителя в отпарной колонне, с целью оптимизации адсорбции неводородного компонента нефтезаводского растворителя.

5. Способ по п. 1, где, по меньшей мере, один пробоотборник представляет собой датчик, и анализ включает в себя отбор газообразной пробы потока сырья, до точки отпарной колонны, в которую поступает один или несколько нефтезаводских

растворителей.

6. Способ по п. 5, который включает отбор пробы для анализа, по меньшей мере, в одной точке отпарной колонны, в месте после точки поступления в колонну одного или нескольких нефтезаводских растворителей.

7. Способ по п. 1, где скорость потока, по меньшей мере, одного нефтезаводского растворителя контролируется программируемым компьютером общего назначения, причем компьютер включает в себя устройство памяти, кроме того, способ включает хранение в устройстве памяти физических характеристик, по меньшей мере, одного нефтезаводского растворителя, и указанные физические характеристики включают в себя растворимость неводородных компонентов в условиях, соответствующих рабочим режимам отпарной колонны.

8. Способ по п. 1, где отпарная колонна работает при температуре от -34°C (-30°F) до 21°C (70°F).

9. Способ по п. 8, включающий в себя введение одного или более нефтезаводского растворителя в отпарную колонну при температурах от -34°C (-30°F) до 21°C (70°F).

10. Способ по п. 1, дополнительно включающий введение газов, отходящих из реактора гидрогенизации, в нефтезаводской растворитель в нижней части отпарной колонны и перемешивание смеси, с целью усиления массообмена неводородных компонентов с нефтезаводским растворителем.

11. Способ извлечения водорода из газообразного потока исходного сырья, содержащего водород и неводородные компоненты, включая метан и более тяжелые углеводороды, и, необязательно, сероводород, в котором указанный газообразный поток сырья получают из отходящих газов реактора гидрогенизации, расположенного на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ), причем способ, включает в себя:

a. определение относительного содержания и состава водородного и неводородного компонентов газового потока сырья;

b. определение и оценку доступных нефтезаводских растворителей, получаемых на НПЗ, по их способности абсорбировать водород и неводородные компоненты из потока сырья;

c. выбор из доступных нефтезаводских растворителей одного или нескольких растворителей для применения в отпарной колонне, работающей при заданных условиях, температуры и давления, для оптимизации адсорбции неводородных компонентов из газообразного потока сырья в указанной отпарной колонне;

d. ввод газообразного потока сырья в нижнюю часть отпарной колонны, снабженной, по меньшей мере, одним пробоотборником;

е. пропускание газообразного потока сырья с целью осуществления противоточного контакта с потоком жидкого абсорбента, содержащего один или несколько нефтезаводских растворителей, выбранных на этапе (с);

ф. периодический анализ содержания газообразного потока сырья в отпарной колонне для определения относительного содержания и состава водородного и неводородного компонентов; и

г. внесение необходимых изменений в выборе типа и скорости потока одного или нескольких нефтезаводских растворителей, поступающих в отпарную колонну, с целью оптимизации адсорбции неводородных компонентов из потока исходного сырья отпарной колонны.

12. Способ по п. 11, где определение относительного соотношения и состава неводородного компонента потока сырья включает в себя ввод пробы газообразного потока из пробоотборника в углеводородный анализатор для анализа и получения данных результата анализа в цифровой форме.

13. Способ по п. 12, который далее включает в себя этап передачи данных анализа в программируемый процессор и ассоциированное управляющее устройство.

14. Способ по п. 13, где управляющее устройство функционально соединено со средствами контроля клапанов, определяющими выбор типа и скорость потока, по меньшей мере, одного из нефтезаводских растворителей в отпарной колонне, и таким образом, интенсифицируют адсорбцию неводородного компонента нефтезаводским растворителем.

15. Способ по п. 14, который далее включает в себя этапы измерения рабочего давления и температуры в отпарной колонне и передачи этих данных в процессор.

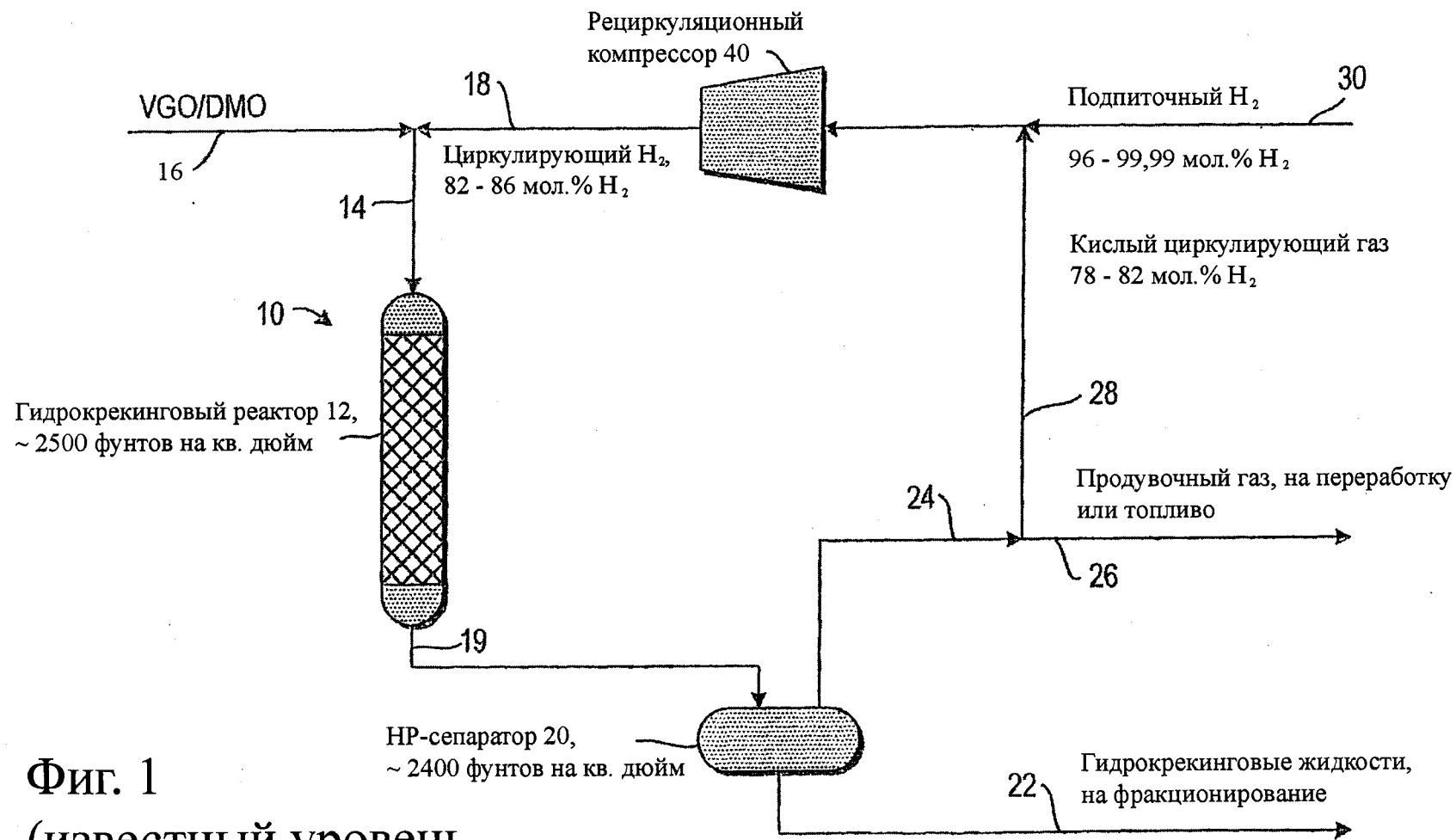
16. Способ по п. 11, в котором концентрация водорода в потоке отходящего из отпарной колонны газа составляет от 85% до 98% мол. объема.

17. Способ по п. 11, где нефтезаводской растворитель, подаваемый в отпарную колонну, выбирают из группы, состоящей из бутана, пентана, гексана, гептана, *изо*-октана, *н*-октана, метилциклогексана, 1,2,4-триметилбензола, изопарафинов, бензина и их смесей.

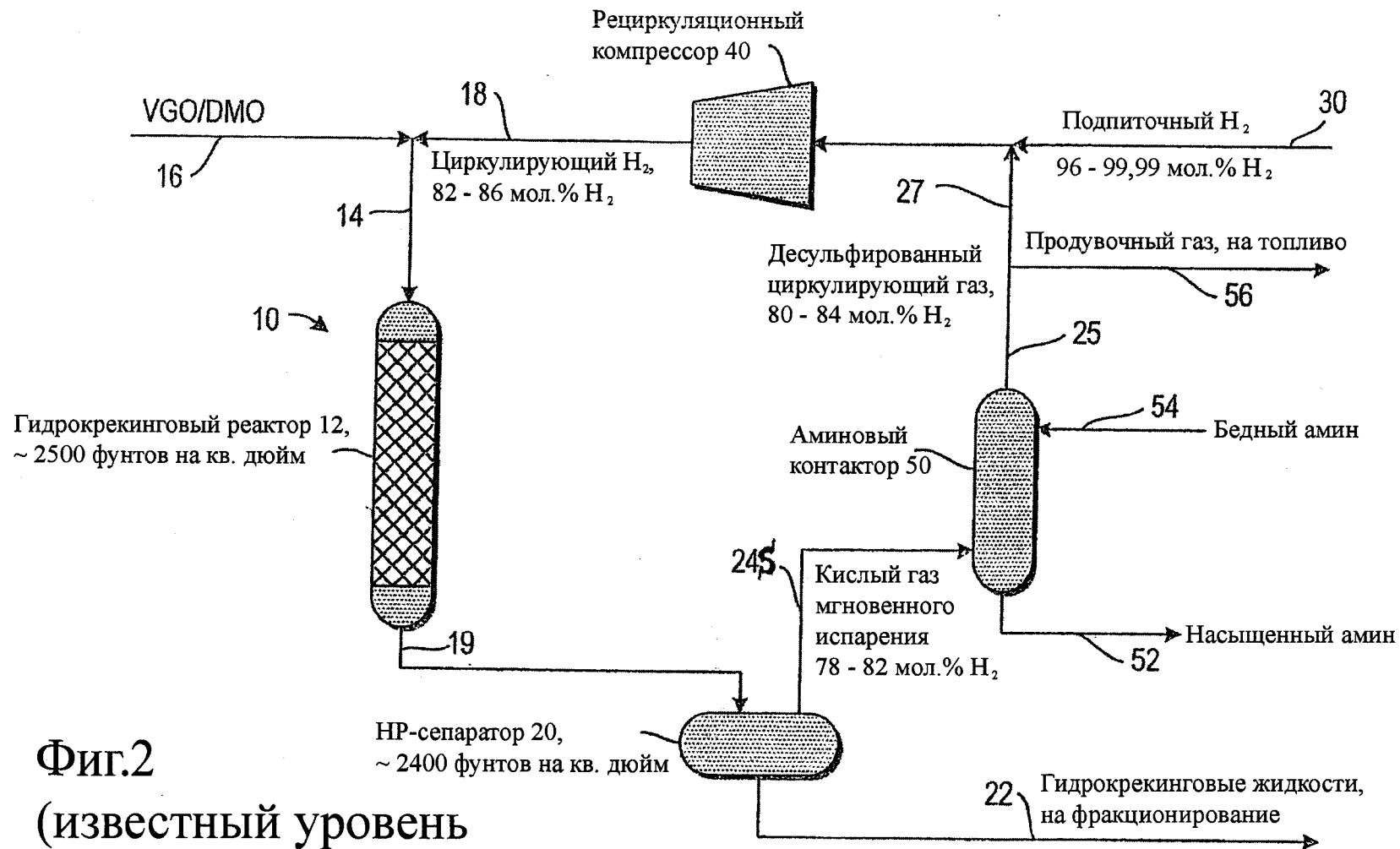
18. Способ по п. 17, в котором нефтезаводской растворитель представляет собой смесь *изо*-октана и метилциклогексана.

19. Способ по п. 11, в котором отпарная колонна работает при температуре в диапазоне от -34°C (-30°F) до 21°C (70°F).

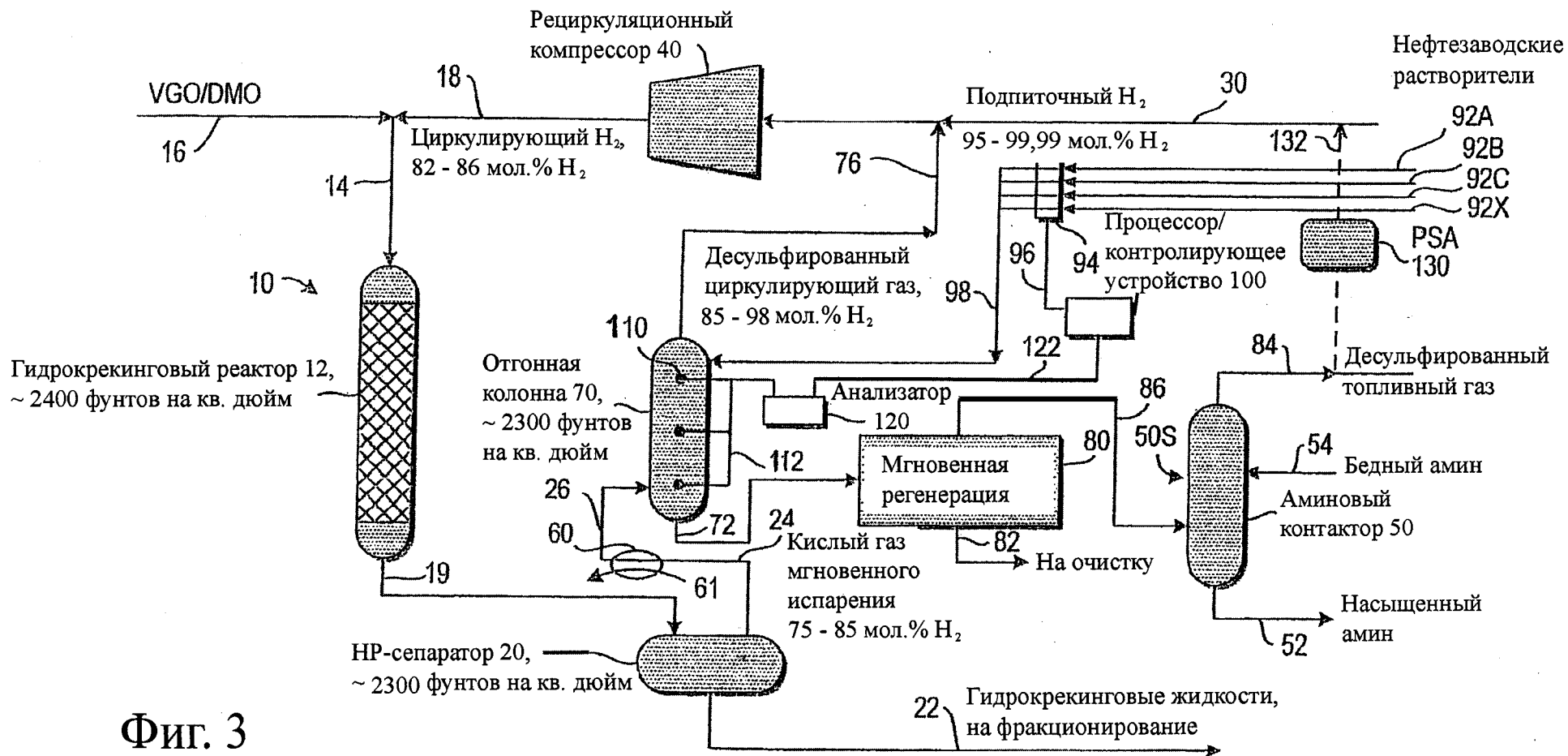
20. Способ по п. 11, где свежий поток одного или нескольких нефтезаводских растворителей поступает в отпарную колонну.



Фиг. 1
(известный уровень
техники)



Фиг.2
(известный уровень
техники)



Фиг. 3