

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039870**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.22

(21) Номер заявки
201890178

(22) Дата подачи заявки
2016.06.30

(51) Int. Cl. *C10J 3/00* (2006.01)
C10B 51/00 (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01)
C10G 31/10 (2006.01)
C10G 32/02 (2006.01)
C10G 45/32 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 67/08 (2006.01)
C10G 17/06 (2006.01)
C10B 53/00 (2006.01)

(54) ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) PA 2015 70431; 15175295.3; PA 2016
70387; 201610377969X; 2016205179421

(32) 2015.07.02; 2015.07.03; 2016.05.31;
2016.05.31; 2016.05.31

(33) DK; EP; DK; CN; CN

(43) 2018.12.28

(86) PCT/EP2016/065251

(87) WO 2017/001539 2017.01.05

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Эгеберг Расмус Готтшальк, Хидальго
Вивас Ангелика, Эневольдсен Сёрен
Сельде (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A-4552646
US-A-3622505
US-A1-2013338410

(57) Настоящее изобретение относится к способу и установке для извлечения металлов из углеводородной смеси, полученной в ходе процесса газификации или пиролиза, при этом указанный способ включает этапы объединения указанной углеводородной смеси с водным раствором кислоты с образованием смеси, перемешивания указанной смеси, разделения указанной смеси на содержащую примеси водную фазу и очищенную углеводородную фазу, в результате чего из указанного водного раствора кислоты преимущественно происходит высвобождение металлов, связанных в ходе указанных процессов газификации или пиролиза.

B1

039870

**039870
B1**

В ходе обработки смесей углеводородов важным этапом является удаление гетероатомов для обеспечения соответствия необходимым техническим характеристикам, предотвращения вреда окружающей среде и выполнения эксплуатационных задач. Обычным способом удаления гетероатомов, например серы, азота и кислорода, из смеси углеводородов является гидроочистка, когда происходит реакция таких атомов с водородом. Тем не менее, если в смеси присутствуют, даже в относительно низких концентрациях, металлические примеси, активность катализаторов может быть значительно снижена. Присутствие металлических примесей может привести к образованию на поверхности катализатора твердых веществ, например кокса или смол, из-за чего происходит деактивация катализатора гидроочистки. Таким образом, при гидрообработке сырья, содержащего металлы, перед этапом гидроочистки необходим так называемый защитный слой. Такой защитный слой характеризуется высокой способностью удерживать металлы, таким образом, отделенные металлы просто улавливаются на каталитических поверхностях. Несмотря на такую высокую способность удерживать металлы, через определенные промежутки времени необходима замена каталитических частиц, что связано с существенными затратами из-за необходимости остановки работы установки и снижения производительности и замены каталитически активного материала. Также затратной является конфигурация защитных слоев, работающих поочередно, когда один защитный слой блокируется для замены каталитически активного материала, в то время как другой включен в работу установки, чтобы ее функционирование не прекращалось.

Содержание металлов в углеводородной смеси может варьироваться от нескольких частей на миллион до тысяч ppm. Особенно высокие уровни содержания металлов получаются при присутствии восстанавливаемых масел и жиров, пиролизного масла и коксового дегтя. Сырье, содержащее такие вещества, также характеризуется содержанием кислородсодержащих соединений, таких как фенолы, нафтенолы, крезолы и нафтеновые кислоты. Неожиданно было обнаружено, что, когда металлы связаны такими структурами, значительные количества металлов могут высвободиться путем контактирования углеводородных смесей с водными кислотами. Кроме того, было обнаружено, что можно получить конфигурацию установки, обеспечивающую совмещенный процесс, в котором в ходе этапов процесса очистки газа осуществляют производство серной кислоты из побочных продуктов, которая может использоваться для процесса деметаллизации путем кислотной промывки.

Кислотное число - это показатель содержания органических кислот в потоке. В стандарте ASTM D664 приведен метод определения кислотного числа как количества определенного основания, выраженного в миллиграммах гидроксида калия на грамм образца, необходимого для титрования образца в определенном растворителе до определенной критической точки с использованием определенной системы в детекции.

В соответствии с использованием в области процессов очистки термин "углеводородная смесь" включает любые потоки, в которых основным компонентом являются углеводороды, однако которые также содержат элементы, отличные от водорода и углерода, такие как кислород, сера, азот, галогениды и металлы.

При использовании по тексту настоящего документа термин "двухфазная смесь" включает смеси, которые разделяются на две фазы, а также эмульсии и прочие смеси, состоящие из двух (или более) компонентов, которые на микроскопическом уровне являются дисперсными, даже если такая смесь является стабильной на макроскопическом уровне.

В случае упоминания двух фаз это может означать одну полярную фазу и одну неполярную, однако это определение может также толковаться как "по меньшей мере, две фазы", например тяжелая неполярная фаза с плотностью больше, чем плотность водной фазы, водная фаза и легкая неполярная фаза с плотностью меньше, чем плотность водной фазы.

При использовании по тексту настоящего документа термины "пиролиз" и "газификация" означают процесс, при котором углеродсодержащее сырье, такое как уголь или биомасса, нагревают в отсутствие кислорода или в присутствии субстехиометрических количеств кислорода в отношении окисления CO_2 .

Продукты пиролиза и газификации состоят из твердой фазы, газовой фазы и жидкой фазы, т.е. смолы.

При использовании по тексту настоящего документа, в соответствии с использованием в области процессов очистки термин "смола" означает тяжелую углеводородную жидкость. Для обозначения источника смол могут использоваться такие термины как пиролизное масло, каменноугольная смола и коксовый деготь. Для целей настоящей заявки под смолой, как правило, подразумевается продукт пиролиза, производства кокса или газификации угля. Смола характеризуется присутствием большого количества гетероатомов (в особенности азота, серы и кислорода), а также высоким содержанием ароматических соединений. Типичные характеристики смолы: углеводородная жидкость, содержащая от 0,5 или 1% до 5, 6 или 10% кислорода, с плотностью более 0,90 г/мл, более 0,96 г/мл, более 1,05 г/мл, с отношением между атомами азота и атомами серы (N:S) более 1:1, 2:1, 5:1 или 10:1, с содержанием водорода менее 10% (мас./мас.) и с кислотным числом более 2 или 4 и менее 7 или 8 мг КОН/г.

Настоящее изобретение не относится исключительно к смоле, однако также к другим углеводородным жидкостям с высоким содержанием кислорода, таким как твердые жиры животного происхождения, жидкий растительный жир и талловые масла, содержащие до 25% кислорода и имеющие высокую кислотность.

В широком смысле настоящее изобретение относится к способу извлечения металлов из углеводородной смеси, полученной в ходе процесса газификации или пиролиза, при этом такой способ включает этапы смешивания указанной углеводородной смеси с водной кислотой с образованием смеси, перемешивания указанной смеси, разделения указанной смеси на содержащую примеси водную фазу и очищенную углеводородную фазу, в результате чего преимущественно происходит высвобождение металлов, связанных в ходе указанного процесса газификации или пиролиза, путем контактирования с водной кислотой.

В соответствии с одним из вариантов осуществления настоящее изобретение относится к способу получения гидрообработанного углеводорода из углеводородной смеси, полученной в ходе процесса газификации или пиролиза, или из смеси кислородсодержащих соединений биологического происхождения, при этом кислотное число указанной углеводородной смеси составляет более 1,5 мг КОН/г, 2 мг КОН/г или 4 мг КОН/г, включающему следующие этапы:

а) объединение указанной углеводородной смеси с водной кислотой с образованием смеси;
б) перемешивание указанной смеси;
в) разделение указанной смеси на содержащую примеси водную фазу и очищенную углеводородную фазу;
г) смешивание указанной очищенной углеводородной фазы с газом, богатым водородом, с образованием потока гидроочистки;

е) подача указанного потока гидроочистки на этап гидроочистки с образованием гидрообработанного углеводорода, в результате чего преимущественно в ходе процесса обработки углеводородной смеси с высоким кислотным числом, например более 1,5 мг КОН/г, 2 мг КОН/г или 4 мг КОН/г, материалы, используемые для оборудования, должны обладать особенно высокой устойчивостью к коррозии.

Таким образом, при добавлении водной кислоты и последующем удалении водной фазы не возникают дополнительные требования в отношении расположенного далее по ходу процесса оборудования, так как оставшееся количество кислоты будет незначительным по сравнению с кислотностью углеводородной смеси.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения углеводородная смесь содержит от 0,5 или 1% до 5, 6 или 10% кислорода, в результате чего преимущественно указанная водная кислота особенно пригодна для высвобождения металлов, связанных с кислородсодержащими соединениями, такими как фенолы, нафтенол, нафтеновые кислоты и крезолы.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения водную кислоту выбирают из группы, состоящей из концентрированных неорганических кислот или органических кислот, предпочтительно лимонной кислоты, щавелевой кислоты, соляной кислоты, фосфорной кислоты или серной кислоты, в результате чего преимущественно кислоты обеспечивают сильный хелатообразующий эффект для извлечения металлов из указанной углеводородной фазы, в частности для лимонной кислоты, щавелевой кислоты и серной кислоты, и эти кислоты с легкостью удаляются далее в ходе процессов очистки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения процесс не включает добавление водной жидкости, содержащей элементы, отличные от С, Н, О, N и S, в концентрации свыше 0,1%, в результате чего преимущественно не добавляются элементы, извлечение которых не осуществляют в ходе обычных процессов очистки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения концентрация водной кислоты составляет от 1 или 2% до 5, 10 или 30%, в результате чего преимущественно такая концентрация кислоты обладает как умеренной коррозионной активностью в отношении технологического оборудования, так и высокой реактивной способностью в отношении связанных металлов.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения отношение углеводородной смеси составляет от 20:1, 10:1, 50:1 до 2:1, 1:1 или 1:2, в результате чего преимущественно такое отношение обеспечивает как высокую способность удалять металлы, так и умеренное увеличение технологического объема.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения температура на этапе в составляет 20-150°C, в результате чего преимущественно вязкость углеводородной смеси снижается при повышенных температурах, а стабильность эмульсии нарушается, таким образом обеспечивается возможность разделения на фазу очищенного углеводорода и водную фазу.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения кислотное число в смеси составляет более 2 или 4 и менее 7 или 8 мг КОН/г, в результате чего преимущественно такая кислотность соответствует обычной кислотности углеводородной смеси.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения кислотное число в углеводородной смеси составляет менее 7, 8, 25 или 150 мг КОН/г, в результате чего преимущественно обработка углеводородной смеси с кислотным числом 7, 8, 25 или 150 мг КОН/г может осуществляться обычными способами очистки с использованием оборудования, изготовленного из соответствующих материалов. Как правило, кислотность смол составляет 2-8 мг КОН/г, кислотность биологических масел и жиров составляет 6-15 мг КОН/г, а жирных кислот, таких как сырое талловое масло, может составлять 100-150 мг КОН/г.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанный этап (е) гидроочистки включает контактирование потока гидроочистки с одним или более каталитически активными мате-

риалами, обладающими активностью в отношении одной или более реакций, выбранных из группы, включающей гидрогенизацию гетероатомных углеводородов, гидрогенизацию диолефинов и гидрогенизацию металлических гетероатомных углеводородов, при этом каждый из указанных одного или более материалов может присутствовать в одном или более реакторах, причем может использоваться любая последовательность указанных одного или более материалов, и давление, температура и объемная скорость являются такими, что каталитически активный материал обладает активностью в отношении соответствующих реакций, в результате чего преимущественно предоставляется известное в отрасли очистки устройство для уменьшения кислотности потока гидроочистки при соблюдении прочих требований в отношении обработки потока гидроочистки. Как правило, использование материала, обладающего каталитической активностью при гидрогенизации диолефинов, будет происходить при средней рабочей температуре в диапазоне 150-200°C, а использование материала, обладающего каталитической активностью при гидрогенизации металлов и других гетероатомов, будет происходить при средней рабочей температуре в диапазоне 280-400°C, предпочтительно 300-360°C, давление может находиться в диапазоне 2,5-20 МПа, предпочтительно 6-10 МПа, часовая объемная скорость жидкости может составлять 0,2-5 ч⁻¹, а отношение водород/углеводород может находиться в диапазоне 100-2000 н.м.³/м³, однако специалисту будет понятно, что эти условия являются взаимозависимыми и могут варьироваться в зависимости от выбора конкретных материалов.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения некоторое количество указанного гидрообработанного углеводорода отводят и подают обратно в качестве потока рециркуляции в точку, расположенную по ходу процесса до точки отвода, при этом отношение углеводородная смесь: поток рециркуляции составляет от 1:1/2 до 1:3, в результате чего преимущественно поток гидрообработки или производный поток разбавляется, вследствие чего уменьшается температурный скачок из-за экзотермической гидрогенизации и снижается коррозионная активность потока гидроочистки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения способ дополнительно включает этап (f) гидрокрекинга, при необходимости включающий дополнительный этап гидроочистки, и этап (g) разделения, с получением парового продукта и одного или более жидких углеводородных продуктов, при этом рабочая температура на этапе (f) гидрокрекинга составляет 330-420°C, а давление от 1,5, 6 или 10 МПа до 20 МПа, часовая объемная скорость жидкости составляет от 0,2 до 5 ч⁻¹, а отношение водород/углеводород составляет 100-2000 н.м.³/м³, в результате чего преимущественно в ходе такого этапа гидрокрекинга происходит конверсия гидрообработанных углеводородов от высокой до низкой температуры кипения, при этом коммерческая ценность углеводородов, таких как нефтя или средний дистиллят, которые могут быть получены после этапа разделения, повышается. Кроме того, поток рециркуляции предпочтительно отводят в точке, расположенной перед этапом гидрокрекинга, который осуществляют под высоким давлением, так как в результате этого объем потока в оборудовании, работающим под высоким давлением, уменьшится. Как правило, использование материала, обладающего каталитической активностью при гидрогенизации диолефинов, будет происходить при средней рабочей температуре в диапазоне 150-200°C, а использование материала, обладающего каталитической активностью при гидрогенизации металлов и других гетероатомов, будет происходить при средней рабочей температуре в диапазоне 280-400°C, предпочтительно 300-360°C, давление может находиться в диапазоне 2,5-20 МПа, предпочтительно 6-10 МПа.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения перед этапом (a) способ дополнительно включает этап газификации углеродистого материала, с образованием указанного углеводорода с кислотным числом более 1,5 мг КОН/г, в результате чего преимущественно предоставляется процесс конверсии углеродистого материала с получением нескольких полезных продуктов, включая гидрообработанные углеводороды.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения способ дополнительно включает этап транспортировки промежуточного продукта из одного географического местоположения в другое, при этом указанным промежуточным продуктом является либо указанный углеводород с кислотным числом более 1,5 мг КОН/г, либо указанный гидрообработанный углеводород, в результате чего преимущественно предоставляется способ, в ходе которого получают стабилизированный промежуточный продукт поблизости от коксовой печи, а затем осуществляют его транспортировку на перерабатывающий завод для последующей конверсии с получением коммерчески ценного продукта.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к технологической установке для производства очищенного углеводорода из смолистого сырья, содержащей: реактор кислотной промывки, имеющий одно или более входных отверстий, гидравлически соединенных с входным отверстием для подачи смолистого сырья и с входным отверстием для подачи кислоты, и имеющий выходное отверстие; средство для разделения фаз с входным отверстием, выходным отверстием для отвода водной фазы и выходным отверстием для отвода фазы очищенного углеводорода, при этом выходное отверстие указанного реактора кислотной промывки гидравлически соединено с входным отверстием указанного средства для разделения фаз, в результате чего преимущественно такая технологическая установка может использоваться для извлечения металлов из углеводородных смесей, полученных из смол.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения технологическая установка дополнительно содержит секцию газификации или пиролиза с входным отверстием для подачи твердого углеродного топлива, входное отверстие для подачи воды и входное отверстие для подачи окислителя, выходное отверстие для отвода синтез-газа и выходное отверстие для отвода смолы, при этом указанное выходное отверстие для отвода смолы гидравлически соединено с указанным входным отверстием для подачи сырья, в результате чего преимущественно такая технологическая установка обеспечивает средство для эффективной конверсии твердого углеродного топлива в очищенные углеводороды.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения технологическая установка дополнительно содержит секцию очистки газа, куда поступает газ, содержащий CO, H₂ и SO₂, со входным отверстием, выходным отверстием для отвода десульфуризованного синтез-газа и выходным отверстием для отвода серного газа, секцию для производства серной кислоты с входным отверстием для подачи источника серы и выходным отверстием для отвода серной кислоты, при этом указанное выходное отверстие для отвода серного газа гидравлически соединено с указанным входным отверстием для подачи источника серы, указанное выходное отверстие для отвода серной кислоты гидравлически соединено с указанным входным отверстием для подачи кислоты, а выходное отверстие для отвода смолы гидравлически соединено с указанным входным отверстием для подачи сырья, в результате чего преимущественно для такой технологической установки требуется подача минимальных количеств сырья для деметаллизации из внешних источников, так как необходимое количество кислоты обеспечивается в ходе функционирования самой технологической установки.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения средство для разделения фаз выбрано из группы, включающей центрифуги, электростатические сепараторы, гравитационные сепараторы, при этом преимущественно центрифуги обладают высокой эффективностью разделения, а гравитационные сепараторы преимущественно не требуют больших затрат.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения технологическая установка включает секцию гидроочистки с входным и выходным отверстиями, при этом входное отверстие указанной секции гидроочистки гидравлически соединено с выходным отверстием для отвода указанной очищенной углеводородной фазы, в результате чего преимущественно указанная технологическая установка является совместимой с обычными процессами на перерабатывающем предприятии.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения указанная технологическая установка включает секцию гидрокрекинга с входным и выходным отверстиями, при этом входное отверстие указанной секции гидрокрекинга гидравлически соединено с выходным отверстием указанной секции гидроочистки, в результате чего преимущественно такая технологическая установка обеспечивает возможность производства широкого спектра углеводородов, имеющих коммерческую ценность, из углеводородной смеси, содержащей большое количество примесей.

Извлечение металлов из углеводородной смеси - важный технологический этап, так как присутствие металлов может являться причиной серьезных неполадок перерабатывающей установки. В частности, обеспечение защитных слоев для извлечения металлов может быть затратным, при этом защитные слои могут являться причиной значительных перепадов давления, когда металлы удерживаются такими материалами. Таким образом, желательнее обеспечить процесс, при котором металлы не удерживаются в процессе, но при котором они удаляются из процесса.

Известны способы добавления кислот для извлечения металлов из углеводородных смесей, однако было обнаружено, что наибольшая эффективность извлечения обеспечивается, как правило, при нейтральных условиях или условиях близких нейтральным, при этом удается избежать повышения кислотности продукта, так как это приведет к увеличению риска коррозии оборудования, кроме того, в отношении большинства продуктов переработки существуют ограничения по кислотному числу. Тем не менее, коксовый деготь, пиролизные масла и восстановленные жиры и масла, как правило, имеют высокие кислотные числа (2-8 мг КОН/г), таким образом, обработка этих продуктов осуществляют с использованием оборудования, изготовленного из коррозионно-устойчивых материалов. Таким образом, этап предварительной обработки, на котором осуществляют контактирование с водными кислотами для извлечения металлических примесей, значительно не изменит пригодность продукта для переработки и не повлияет на выбор материала изготовления реакторов, емкостей и прочего оборудования, так как в сфере установок для переработки предусматривается использование сырья с кислотным числом более 0,5 мг КОН/г, при этом типы сырья с кислотным числом более 1,0, 1,5 или 2,0 мг КОН/г рассматриваются как агрессивные вещества, при их использовании требуется уделять особое внимание разработке конструкции и/или выбору материалов.

В ходе гидроочистки кислотное число/кислотность снижается/уменьшается, так как происходит конверсия кислотных соединений, например нефтяных кислот, фенолов, нафталинолов.

В коксовом дегте и пиролизном масле количество металлов будет, как правило, составлять 200-500 ppm мас, а в восстанавливаемых жирах и маслах такие количества могут достигать уровня сотен ppm мас. Большая часть этих металлов находится в форме растворимых соединений, которые не могут быть удалены путем механической фильтрации.

Не привязываясь к теории, предполагается, что добавление кислоты к углеводородной смеси при-

ведет к высвобождению металлов, присутствующих в виде комплексов с фенолом и прочими органическими группами (например, нафтеновыми кислотами), после чего следует извлечение металлов путем хелатообразования с кислотой.

Для того чтобы подготовить продукт к дальнейшей обработке, необходимо удалить водную фазу. Это можно осуществить с использованием множества средств, например с помощью смесителей-осадителей, центрифуг, электростатических осадителей и гравитационных осадителей.

Преимуществом, связанным с процессом демееталлизации путем кислотной промывки, является то, что снижается содержание общих и основных соединений азота в углеводородной смеси, в результате чего уменьшается ингибирование NH_3 и органическим азотом в ходе гидроочистки, в частности ингибирование катализаторов гидрокрекинга. Это означает, что необходимый объем катализатора, а также потребление водорода могут быть снижены.

Выбор кислот для кислотной промывки зависит от нескольких аспектов. Очевидно, что важным аспектом является способность удалять металлы, которая связана со способностью кислоты к хелатообразованию и концентрации кислоты. Кроме того, важна совместимость кислоты с процессами очистки далее по ходу процесса. В этом аспекте серная кислота имеет то преимущество, что любые количества серной кислоты, захваченные углеводородами, а также бисульфатные и сульфатные анионы будут легко удалены далее, в ходе процесса гидродесульфуризации вместе с удалением органической серы и сульфида водорода. Аналогичным образом, органические кислоты также должны быть совместимы с дальнейшими процессами, при этом при использовании фосфорной или соляной кислоты может возникнуть сильный отравляющий эффект фосфора и хлорида, или они могут попадать на расположенные далее по ходу процесса этапы и привносить туда элементы, которые в противном случае бы не присутствовали в углеводородном сырье.

В случае переработки смолы важна также вязкость смолы. Некоторые смолы обладают высокой вязкостью, предпочтительно осуществлять их переработку при температуре приблизительно 80°C , в то время как другие смолы могут быть менее вязкими, соответственно их переработку можно осуществлять при более низких температурах.

Способ может разрабатываться с учетом свойств сырья. Если смолу получают непосредственно в результате предыдущего процесса пиролиза или газификации, смолу может быть необходимо охладить для переработки с жидкой фазой водной кислоты, в то время как, если смола поступает в процесс после хранения, смолу, может быть, необходимо нагреть.

Фигуры

На фиг. 1 приведена общая схема способа по настоящему изобретению.

На фиг. 2 приведена схема способа по настоящему изобретению.

На фиг. 3 приведена концептуальная схема совмещенной технологической установки для переработки коксового дегтя по настоящему изобретению.

На фиг. 4 приведена схема совмещенной технологической установки по настоящему изобретению.

На фиг. 5 описан процесс демееталлизации путем гидроочистки в соответствии с известным уровнем техники.

На фигурах номера позиций соответствуют следующим элементам:

- 2 - углеводородная смесь;
- 3 - нагреватель;
- 4 - водная кислота;
- 6 - смесительный реактор;
- 8 - средство для разделения фаз;
- 10 - водная фаза с примесями;
- 12 - очищенная углеводородная фаза;
- 14 - поток, богатый водородом;
- 16 - реактор гидроочистки;
- 18 - защитный слой для извлечения металлов;
- 20 - материал, обладающий каталитической активностью при гидроочистке;
- 22 - поток гидрообработанного продукта;
- 24 - сепаратор газа и жидкости;
- 26 - гидрообработанные углеводороды;
- 28 - поток пара;
- 30 - секция удаления кислотного газа;
- 32 - поток, богатый сероводородом;
- 34 - поток рециркулируемого газа;
- 36 - подпиточный водород;
- 42 - поток, богатый диоксидом серы;
- 44 - конвертер диоксида серы;
- 46 - окисление диоксида серы;
- 48 - поток, богатый триоксидом серы;

50 - блок получения серной кислоты;
 52 - концентрированная серная кислота;
 54 - вода;
 100 - углеродистое сырье;
 102 - твердый продукт;
 104 - газообразный выходящий поток;
 106 - смола;
 108 - отходящий газ;
 110 - газ, богатый SO₂;
 112 - смола;
 114 - серная кислота;
 116 - деметаллизированная смола;
 118 - гидрообработанные углеводороды;
 120 - печь;
 122 - газоочиститель;
 124 - конденсация смолы;
 126 - секция серной кислоты;
 128 - секция деметаллизации;
 130 - секция гидроочистки;
 132 - газоочистка (не показано);
 600, 700 - углеродистое сырье;
 602, 702 - твердый углеродистый кокс;
 604, 704 - газообразный выходящий поток;
 606, 706 - жидкая смола;
 610, 710 - водная фаза с примесями;
 612, 712 - серная кислота;
 614, 714 - очищенная углеводородная фаза;
 616, 716 - тяжелый остаток;
 618, 718 - очищенные углеводороды для переработки;
 620, 720 - поток для гидрообработки;
 624, 724 - поток, богатый водородом;
 648, 748 - газовый поток, богатый водородом;
 634, 734 - рециркулируемый продукт гидроочистки;
 622, 722 - кондиционированный поток;
 626, 726 - деметаллизированный углеводород;
 628, 728 - поток гидрообработанного продукта;
 632, 732 - гидрообработанные углеводороды;
 630 - паровой поток;
 638, 738 - гидрообработанный исходный поток гидрокрекинга;
 640, 739 - продукт, прошедший гидрокрекинг;
 642, 742 - смазка;
 644, 744 - средний дистиллят;
 646, 746 - нефтя;
 660, 760 - коксовая печь;
 668, 768 - защитный слой для извлечения металлов;
 670, 770 - реактор гидрообработки;
 662, 762 - секция деметаллизации;
 672, 772 - сепаратор газа и жидкости;
 674, 774 - насос;
 676, 678, 778 - реакторы гидроочистки;
 680, 780 - реактор гидрокрекинга;
 682, 782 - установка для фракционирования;
 730 - поток тяжелой части сырья;
 740 - углеводороды, прошедшие гидрокрекинг;
 770, 788 - компрессор.

На фиг. 1 показана упрощенная схема способа по настоящему изобретению. Углеводородную смесь 2, содержащую кислородсодержащие соединения и металлы, при необходимости, нагревают в 3, и вместе с водной кислотой 4 подают в смесительный реактор 6, в котором происходит смешивание. Смесь подают в средство 8 для разделения фаз, из которого отводят водную фазу 12, содержащую примеси, и очищенную углеводородную фазу 10.

Определенная конструкция смесительного реактора 6 может быть выбрана из широкого спектра вариантов; аналогичным образом, разделение может осуществляться с использованием гравитационного

устройства, центрифуги, электростатических сепараторов или других средств для разделения. Центрифуга - более дорогостоящее устройство, ее использование требует больших производственных затрат, однако обеспечиваемая ею более высокая эффективность может быть фактором, перевешивающим эти недостатки.

Показанный на фиг. 2 способ осуществляют в комбинированном устройстве для смешивания и разделения типа смесителя-осадителя, в котором фазовое разделение происходит за счет простого гравитационного осаждения.

Угледородную смесь 2, содержащую кислородсодержащие соединения и металлы, при необходимости нагревают в 3, и вместе с водной кислотой 4 подают в устройство типа смесителя-осадителя со смесительным реактором 6, в котором происходит смешивание. Смесь подают в средство 8 разделения, которое в этом случае представляет собой осадитель, в котором фазовое разделение осуществляют за счет простого гравитационного осаждения. Из осадителя отводят водную фазу 12, содержащую примеси, и очищенную угледородную фазу 14.

На фиг. 3 приведена схема совмещенной технологической установки для переработки коксового дегтя по настоящему изобретению, без специфических деталей (боковые потоки не указаны). При производстве коксового дегтя углеродистое сырье 100 подают в коксовую печь 120, откуда отводят твердый углеродистый кокс 102 и газообразный выходящий поток 104. Осуществляют отвод газа, очищенного в 122, и смолы 106, отходящего газа 108 и высокосернистого газа 110, богатого SO_2 . Смолу 106 охлаждают и подают на этап конденсации смолы 124, осуществляют отвод жидкой смолы 112. Газ 110, богатый SO_2 , обрабатывают в секции 126 серной кислоты (которая может быть сухого или мокрого типа), при этом получают серную кислоту 114. Жидкую смолу 112 и серную кислоту 114 подают в секцию 128 деме­таллизации, откуда отводят деме­таллизированную смолу 116 и подают в секцию 130 гидроочистки, из которой отводят гидрообработанные углеводороды 118.

Аналогичная схема способа также может применяться при производстве пиролизного масла из биомассы в качестве углеродистого сырья. В этом случае твердый продукт 102 из печи 120 пиролиза, как правило, будет представлять собой отходы, а специфическая газовая очистка 132 (не показано) в процессе пиролиза может отличаться от очистки в ходе процесса в коксовой печи, однако общая конфигурация будет очень схожей.

На фиг. 4 приведена более подробная специфическая схема совмещенной технологической установки по настоящему изобретению. В секции 128 деме­таллизации угледородную смесь 2, содержащую кислородсодержащие соединения и металлы, такую как смола, вместе с водной кислотой 4 подают в смесительный реактор 6, в котором в течение определенного времени происходит смешивание. Смесь подают в средство 8 для разделения фаз, из которого отводят водную фазу 10, содержащая примеси, и очищенная угледородная фаза 12. В следующей далее секции 130 гидроочистки очищенные углеводороды смешивают с потоком 14, богатым водородом, и подают в реактор 16 гидроочистки, в котором расположен материал 20, обладающий каталитической активностью при гидроочистке, известный специалистам. Из реактора гидроочистки отводят поток 22 гидрообработанного продукта. Поток 22 гидрообработанного продукта, подвергают разделению в сепараторе 24 газа и жидкости или при необходимости в каскаде сепараторов и разделяют на гидрообработанные (и тем самым десульфуризированные) углеводороды 26 и паровой поток 28. Паровой поток 28 подают в секцию 30 удаления кислотного газа, в которой расположена, например, установка aminoочистки, с помощью которой происходит разделение парового потока 28 на поток 32, богатый сульфидом водорода, и рециркулируемый газовый поток 34. Подпиточный водород 36 добавляют к рециркулируемому газовому потоку 34 с получением потока 14, богатого водородом. В секции 126 производства серной кислоты диоксид серы из коксовой печи, при необходимости вместе с сожженным H_2S и регенерированной отработанной кислотой, получают в виде потока 42, богатого диоксидом серы. Этот поток подают в конвертер 44 диоксида серы, в котором находится материал 46, обладающий каталитической активностью при окислении диоксида серы, где происходит окисление диоксида серы до триоксида серы с получением потока 48, богатого триоксидом серы, который подают в блок 50 производства серной кислоты, который может представлять собой конденсатор, где происходит конденсация гидратированного триоксида серы с получением концентрированной серной кислоты 52, или который может представлять собой абсорбер, где происходит абсорбция триоксида серы с превращением в серную кислоту с получением концентрированной серной кислоты 52. Как правило, к полученной концентрированной серной кислоте 52 добавляют воду 54, однако этот этап может быть опущен, если серная кислота имеет необходимую концентрацию.

Как известно специалистам, существуют различные конфигурации секции 130 гидроочистки, в которых разделение происходит различными способами, в которых присутствует большее количество реакторов или в которых подпиточный водород добавляют в разных точках процесса.

Аналогичным образом секция 126 серной кислоты может иметь различную конфигурацию: может осуществляться предварительное концентрирование потока, богатого сульфидом водорода, путем удаления воды, CO_2 и прочих компонентов, окисление сульфида водорода может осуществляться при высокотемпературном сжигании или при среднетемпературном каталитическом окислении, производство серной кислоты может осуществляться путем так называемого сухого процесса, при котором из потока 42,

богатого диоксидом серы, происходит удаление воды. Этот процесс, как правило, связан с использованием абсорбера в качестве блока 50 производства серной кислоты. Если используют блок 50 производства серной кислоты типа конденсатора, перед конденсатором может добавляться вода для гидратации триоксида серы с получением серной кислоты. Как правило, к полученной концентрированной серной кислоте 52 добавляют воду 54.

В соответствии с альтернативными вариантами осуществления изобретения собранная содержащая примеси водная фаза 10 может вместе с потоком 32, богатыми сульфидом водорода, подаваться в установку для сжигания (не показана) с подачей необходимых количеств вспомогательного топлива, окислителя, и сжигаться с образованием, помимо прочего, SO_2 , который может объединяться с потоком 42.

Содержащая примеси водная фаза 10 также может рециркулироваться и объединяться с водной серной кислотой 4 (подпитка серной кислоты). В этом случае поток промывки может отводиться и подаваться на этап регенерации, где осуществляют сгорание отработанной кислоты.

На фиг. 5 показан вариант осуществления в соответствии с известным уровнем техники, где деметаллизацию осуществляют в секции гидроочистки. Здесь очищенную углеводородную фазу 12 смешивают с потоком 14, богатым водородом и подают в реактор 16 гидроочистки, в котором расположен защитный слой 18 для извлечения металлов и материал 20, обладающий каталитической активностью при гидроочистке, известный специалистам. Из реактора гидроочистки отводят поток 22 гидрообработанного продукта. Поток 22 гидрообработанного продукта подвергают разделению в сепараторе 24 газа и жидкости и разделяют на гидрообработанный (десульфуризированный и деметаллизированный) углеводород 26 и паровой поток 28. Паровой поток 28 подают в секцию 30 удаления кислотного газа, в которой расположена, например, установка аминоочистки, с помощью которой происходит разделение парового потока 28 на поток 32, богатый сульфидом водорода, и рециркулируемый газовый поток 34. Подпиточный водород 36 добавляют к рециркулируемому газовому потоку 34 с получением потока 14, богатого водородом. По сравнению с секцией гидроочистки, показанной на фиг. 2, здесь требуется наличие отдельного защитного слоя 18 для извлечения металла. Это может быть реализовано с использованием двух реакторов с защитным слоем, работающих попеременно, расположенных перед основным реактором.

На фиг. 6 приведена схема технологической установки для переработки коксового дегтя по настоящему изобретению. Углеродистое сырье 600 подают в коксовую печь 660 и оттуда отводят твердый углеродистый кокс 602, при необходимости вместе с потоком воздуха, подаваемым в печь, газообразный выходящий поток 604 и жидкую смесь 606 смолы и углеводородов. Жидкую смесь 606 смолы и углеводородов и серную кислоту 612 подают в секцию 662 деметаллизации, откуда отводят водную фазу 610, содержащую примеси, и очищенную углеводородную фазу 614. При необходимости из потока 614 очищенного углеводорода может отводиться тяжелый остаток 616, в результате чего получают очищенные углеводороды 618 для переработки.

Очищенные углеводороды 618 для переработки объединяют с газовым потоком 648, богатым водородом, нагревают и при необходимости объединяют с потоком рециркулируемого гидрообработанного продукта 634, с образованием потока 620 для гидрообработки. Поток 620 для гидрообработки направляют в используемый при необходимости предохранительный реактор 666 насыщения диолефинов, в котором происходит насыщение диолефинов с использованием материала, обладающего каталитической активностью при насыщении диолефинов. В реакторе 666 насыщения диолефинов осуществляют добавление потока 624 остановки реакции, богатого водородом. Поток остановки реакции представляет собой подпиточный водородный газ, однако также может представлять собой рециркулируемый и очищенный газ, богатый водородом. Общее кислотное число всех потоков перед добавлением рециркулируемого гидрообработанного продукта 634 будет высоким (более 1,5 мг КОН/г), таким образом, такие потоки будут иметь высокую коррозионную активность, поэтому оборудование должно быть изготовлено из коррозионностойких материалов. В случае использования рециркулируемого потока оборудование, расположенное после добавления рециркулируемого гидрообработанного продукта 634, может иметь меньшую коррозионную стойкость, так как поток разбавляется рециркулируемым потоком. Кроме того, использование рециркулируемого потока имеет то преимущество, что такой поток обеспечивает тепловую массу, таким образом, повышение температуры в процессе снижается. Насыщение диолефинов происходит с выделением большого количества тепла, таким образом, кондиционированный поток 622 будет иметь более высокую температуру, однако может быть необходим нагрев этого потока путем теплообмена (этап теплообмена не показан). Кондиционированный поток 622 подают в используемый при необходимости реактор 668 извлечения металлов, в котором находится материал, обладающий каталитической активностью при гидрогенизации, с высокой способностью удерживать металлы для удаления оставшихся гетероатомов металла из кондиционированного потока 622 с получением деметаллизированного потока 626 углеводородов. Далее в реакторе 670 гидрообработки деметаллизированный поток 626 углеводородов смешивают с потоком 624, богатым водородом, и отводят поток гидрообработанного продукта 628. Поток гидрообработанного продукта 628 подвергают разделению в сепараторе 672 газа и жидкости или, при необходимости, в каскаде сепараторов и разделяют на гидрообработанные (десульфуризированные) углеводороды 632 и паровой поток 630, в состав которого входит водород, вода, аммиак и сульфид водорода. Часть потока гидрообработанных углеводородов 632 может подаваться в качестве исполь-

зუემого при необходимости рециркулируемого потока 634, который объединяют с очищенным потоком 618 углеводов для переработки.

В потоке оставшейся части гидрообработанных углеводов повышают давление с помощью насоса 674, перед этапом гидроочистки путем контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, в реакторах 676 и 678 гидроочистки с получением гидрообработанного исходного потока 638 гидрокрекинга. Гидрообработанный исходный поток 638 гидрокрекинга подают для контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидрокрекинге, в реактор 680 гидрокрекинга.

Диапазон температур кипения продукта 640, прошедшего гидрокрекинг, будет более широким по сравнению с исходным потоком 638 гидрокрекинга, таким образом, исходный поток будет подаваться в установку 682 для фракционирования, откуда может осуществляться отвод смазочного материала 642 с температурой кипения более 350°C, среднего дистиллята 644 с температурой кипения в диапазоне 150-350°C, нефти 646 с температурой кипения менее 150°C и потока 648 паровой фазы, богатой водородом, с температурой кипения 30°C. Очистка паровой фазы при необходимости может осуществляться с использованием средств, известных специалистам, она может компрессироваться, подаваться в виде газового потока 648, богатого водородом, и объединяться с очищенным углеводородом 618.

В соответствии с другими вариантами осуществления процесс разделения может осуществляться различными способами, известными специалистам, путем простого разделения газа и жидкости или путем добавления каскадного горячего сепаратора высокого давления и горячего сепаратора низкого давления перед установкой для фракционирования.

В соответствии с другими вариантами осуществления гидрообработанный поток 638 может подаваться в установку 682 для фракционирования, из нее может отводиться, например, только тяжелый поток аналогичный потоку 644 с температурой кипения в диапазоне среднего дистиллята и подаваться в реактор 680, в котором находится материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге. Эта конфигурация может быть особенно привлекательной, если средние дистилляты не являются основным продуктом.

В соответствии с альтернативными вариантами осуществления насос 674 может быть исключен, и функционирование секции гидроочистки (реакторы 666, 668 и 670) и секции гидрокрекинга (реакторы 676, 678 и 680) может осуществляться при том же давлении.

В соответствии с другими альтернативными вариантами осуществления количество реакторов может быть иным, и материал, обладающий каталитической активностью, может находиться в одном реакторе.

В альтернативных вариантах осуществления осуществляют транспорт промежуточного продукта из одной установки в другую, в соответствии с фиг. 6 таким продуктом может быть жидкая смесь 606 смолы и углеводов, очищенная углеводородная смесь 614, очищенная углеводородная смесь 618 для гидропереработки, кондиционированные углеводороды 622, демегаллизованные углеводороды 626 или гидрообработанные углеводороды 628. Транспорт может осуществляться с помощью трубопровода или с помощью автоцистерны.

На фиг. 7 приведена схема технологической установки для переработки коксового дегтя по настоящему изобретению. Углеродистое сырье 700 подают в коксовую печь 760 и оттуда отводят твердый углеродистый кокс 702, при необходимости вместе с потоком воздуха, подаваемого в печь, газообразный выходящий поток 704 и жидкую смесь 706 смолы и углеводов. Жидкую смесь 706 смолы и углеводов и серную кислоту 712 подают в секцию 762 демегаллизации, откуда отводят водную фазу 710, содержащую примеси, и очищенную углеводородную фазу 714. При необходимости из потока 714 очищенного углеводорода может отводиться тяжелый остаток 716, в результате чего получают очищенные углеводороды 718 для переработки.

Очищенные углеводороды 718 для переработки объединяют с газовым потоком 722, богатым водородом, нагревают и при необходимости объединяют с потоком 734 рециркулируемого гидрообработанного продукта, с образованием потока 720 для гидрообработки. Поток 720 для гидрообработки направляют в используемый при необходимости предохранительный реактор 766 насыщения диолефинов, в котором происходит насыщение диолефинов с использованием материала, обладающего каталитической активностью при насыщении диолефинов. В реакторе 766 насыщения диолефинов осуществляют добавление потока 724, богатого водородом, в точке перед реактором, возможно, в качестве потока остановки реакции (не показан). Поток остановки реакции может представлять собой подпиточный водородный газ или рециркулируемый газ, богатый водородом. Общее кислотное число всех потоков перед добавлением рециркулируемого гидрообработанного продукта 734 будет высоким (более 1,5 мг КОН/г), таким образом, такие потоки будут иметь высокую коррозионную активность, поэтому оборудование должно быть изготовлено из коррозионностойких материалов. В случае использования рециркулируемого потока оборудование, расположенное после добавления рециркулируемого гидрообработанного продукта 734, может иметь меньшую коррозионную стойкость, так как поток разбавляется рециркулируемым потоком. Кроме того, использование рециркулируемого потока имеет то преимущество, что такой поток обеспе-

чивает тепловую массу, таким образом, повышение температуры в процессе снижается. Насыщение диолефинов происходит с выделением большого количества тепла, таким образом, кондиционированный поток 722 будет иметь более высокую температуру, однако может быть необходим дополнительный нагрев этого потока с помощью используемого при необходимости огневого нагревательного устройства 784 и/или путем теплообмена. Кондиционированный поток 722 подают в используемый при необходимости реактор 768 извлечения металлов, в котором находится материал, обладающий каталитической активностью при гидрогенизации, с высокой способностью удерживать металлы для удаления оставшихся гетероатомов металла из кондиционированного потока 722 с получением демецеллизованный потока 726 углеводородов. Далее в реакторе 770 гидрообработки демецеллизованный поток 726 углеводородов смешивают с потоком 724, богатым водородом, и отводят поток 728 гидрообработанного продукта, с уменьшенным количеством органического азота. Поток 728 гидрообработанного продукта подвергают разделению в сепараторе газа и жидкости 772 или, при необходимости, в каскаде сепараторов и разделяют на гидрообработанные (деазотированные и десульфурезированные) углеводороды 732, поток 730 серосодержащей воды и паровой поток 722, в состав которого входит водород и сульфид водорода. Часть потока гидрообработанных углеводородов 732 может подаваться в качестве используемого при необходимости рециркулируемого потока 734, который объединяют с очищенным потоком 718 углеводородов для переработки.

В потоке оставшейся части гидрообработанных углеводородов 732 повышают давление с помощью насоса 774 перед этапом гидроочистки путем контактирования с материалом, обладающим каталитической активностью при гидроочистке, в реакторе 778 гидроочистки с получением гидрообработанного исходного потока 738 гидрокрекинга. Гидрообработанный исходный поток 738 гидрокрекинга подают для контактирования с материалом, обладающим каталитическим активным при гидрокрекинге, в реактор 780 гидрокрекинга.

Продукт 739, прошедший гидрокрекинг, будет содержать две фазы, а сепаратор 786 газа и жидкости используют для разделения паровой фазы 750 для рециркуляции (после удаления высокосернистого газа, при необходимости) из жидкой фазы 740. Диапазон температур кипения жидкой фазы 740 будет более широким по сравнению с исходным потоком 738 гидрокрекинга, таким образом, исходный поток будет подаваться в установку для фракционирования 782, откуда может осуществляться отвод таких фракций как смазочный материал 742 с температурой кипения более 350°C, средний дистиллят 744 с температурой кипения в диапазоне 150-350°C, нефтя 746 с температурой кипения менее 150°C и поток паровой фазы, богатый водородом 748, с температурой кипения 30°C.

В соответствии с другими вариантами осуществления процесс разделения может осуществляться различными способами, известными специалистам, путем простого разделения газа и жидкости или путем добавления каскадного горячего сепаратора высокого давления и горячего сепаратора низкого давления перед установкой для фракционирования.

В соответствии с другими вариантами осуществления гидрообработанный поток 738 может подаваться в установку для фракционирования 782, из нее может отводиться, например, только тяжелый поток, аналогичный потоку 744, с температурой кипения в диапазоне среднего дистиллята, и подаваться в реактор 780, в котором находится материал, обладающий каталитической активностью при гидрокрекинге. Эта конфигурация может быть особенно привлекательной, если средние дистилляты не являются основным продуктом.

В соответствии с альтернативными вариантами осуществления насос 774 может быть исключен, и функционирование секции гидроочистки (реакторы 766, 768 и 770) и секции гидрокрекинга (реакторы 778 и 780) может осуществляться при том же давлении. Как понятно специалистам, функционирование при том же давлении упростит конструкцию, так как необходима лишь один газовый контур, однако режимная наладка гидроочистки и гидрокрекинга также может представлять большие проблемы.

В соответствии с другими альтернативными вариантами осуществления количество реакторов может быть иным и материал, обладающий каталитической активностью, может находиться в одном реакторе.

В альтернативных вариантах осуществления осуществляют транспорт промежуточного продукта из одной установки в другую, в соответствии с фиг. 7 таким продуктом может быть жидкая смесь 706 смолы и углеводородов, очищенная углеводородная смесь 714, очищенная углеводородная смесь 718 для гидропереработки, поток, богатый водородом 724, демецеллизованные углеводороды 726 или гидрообработанные углеводороды 728. Транспорт может осуществляться с помощью трубопровода или с помощью автоцистерны.

Фиг. 6 и 7 приведены исключительно в целях пояснения и иллюстрирования, на них изображены некоторые технологические элементы, которые не описаны выше по тексту, такие, например, как теплообменники, насосы и добавление газа, богатого водородом, для остановки реакции, а также дополнительные средства разделения и газовой очистки. При осуществлении настоящего изобретения на практике может потребоваться меньшее или большее количество таких элементов или дополнительные элементы, таким образом чертежи приведены исключительно в качестве иллюстрации и не рассматриваются как ограничение настоящего изобретения.

Примеры

В табл. 1 приведены два примера состава коксового дегтя. Оба состава характеризуются наличием больших количеств кислорода, серы и азота, а также большим содержанием металлов (Ca, Fe, Mg).

Пример 1.

Возможности удаления Fe, Mg и Ca из коксового дегтя оценивали экспериментально для нескольких вариантов обработки, включая использование следующих кислот: лимонной кислоты, щавелевой кислоты, соляной кислоты, фосфорной кислоты и серной кислоты.

В табл. 2 приведены сводные данные по порядку проведения эксперимента и результатам. Во всех экспериментах проводили нагревание коксового дегтя до 80°C и либо прямую его фильтрацию, либо объединение его с водой или кислотой (концентрация указана в колонке "Кислота, мас.%") в определенном массовом отношении вода/смола или кислота/смола ("Вода/смола (мас./мас.)"). Эффективность извлечения металлов значительно варьировалась. В то время как 60-95% Ca было удалено путем фильтрации, 60% Mg было удалено путем промывки водой, значительно удаление Fe было обеспечено лишь путем кислотной промывки, при этом эффективность удаления Ca и Mg также значительно повысилась с использованием кислотной промывки.

В опытах с концентрированными кислотами (15-28 мас.%) эффективное извлечение металлов осуществляли при использовании лимонной кислоты, щавелевой кислоты, фосфорной и до некоторой степени соляной кислотой. При снижении концентрации (1-5%) фосфорная и серная кислота демонстрировали достаточную эффективность, которая, тем не менее, была сниженной при концентрации кислоты 1% по сравнению 5%.

В табл. 3 приведены сводные данные об эффективности кислотной промывки с использованием фосфорной и серной кислоты в присутствии азота. Ясно видно, что обе кислоты удаляют азот из смолы, однако удаление основного азота может осуществляться именно с использованием серной кислоты.

В дополнение, измерения показали, что уровень фосфора в исходном сырье составлял менее 1 ppm, измерения показали, что уровень фосфора в смоле, обработанной 5% фосфорной кислотой, составил 2390 ppm, а уровень фосфора в смоле, обработанной 5% серной кислотой, был ниже пределов обнаружения, при этом предел обнаружения составил 1 ppm. Это показывает ценность использования таких кислот, например, как серная кислота, содержащих лишь те элементы, использование которых в процессах очистки хорошо известно, так как любой остаток серной кислоты будет удаляться на этапе гидроочистки далее по ходу процесса, в то время как присутствие 2390 ppm фосфорной кислоты приведет к отравлению каталитически активных материалов.

Опыты показывают, что для высокоэффективной демеетализации коксового дегтя при умеренной температуре и умеренных концентрациях кислот может использоваться широкий спектр кислот.

Пример 2.

В табл. 4 приведены условия процесса гидропереработки согласно фиг. 7. В качестве сырья в процессе используют "Каменноугольную смолу 3" в соответствии с табл. 1, применяют установку со сравнительной конфигурацией, где демеетализацию осуществляют путем гидроочистки (исходный вариант с отсутствием кислотной промывки 762 и с большим объемом гидродеметализации 768), или с конфигурацией в соответствии с настоящим изобретением с активной кислотной промывкой (вариант с кислотной промывкой с демеетализацией в 764 и малым объемом гидродеметализации 768). В обоих вариантах пилотные испытания проводили с использованием каменноугольной смолы 706, которая была получена из внешнего источника, в установке, не включающей сепаратор 764.

Пример 2 основан на комбинации опыта по примеру 1, где демонстрировалась кислотная промывка, и другого опыта, где демонстрировалась гидродеметализация и гидропереработка каменноугольной смолы, а также на моделировании химической реакции, объединяющем результаты этих опытов с демонстрацией эффективности гидропереработки смолы, прошедшей кислотную промывку. Опыты проводили в пилотной установке, моделирующей конфигурацию в соответствии с фиг. 7, путем осуществления гидродеметализации в первом опыте с использованием коммерчески доступных катализаторов ТК-743Т и ТК-49Т от Haldor Topsøe A/S. В этом примере контроль температуры осуществлялся с использованием внешних средств, поток рециркуляции отсутствовал. Кроме того, все количество водорода подавалось через вход реактора. Продукт демеетализации подавали в пилотный реактор гидроочистки/гидрокрекинга, в котором находился коммерчески доступный катализатор гидроочистки ТК-609Т от Haldor Topsøe A/S и коммерчески доступный катализатор гидрокрекинга ТК-951Т от Haldor Topsøe A/S.

Из табл. 4 видно, что в варианте с кислотной промывкой требуется лишь 20% объема катализатора демеетализации. Количество катализатора демеетализации определяли на основании двухгодичного периода продолжительности работы. Так как в результате кислотной промывки также происходит удаление азота, объем катализатора реактора гидроочистки высокого давления - который рассчитывается, исходя из требуемого объема денитрогенизации - может быть уменьшен до 25% от исходного варианта. Кроме того, более снижение количества аммиака (являющегося ядом для катализаторов гидрокрекинга), высвобождающегося в реактор гидроочистки высокого давления, позволяет уменьшить объем катализатора гидрокрекинга на 33%, при обеспечении того же уровня конверсии в реакторе гидрокрекинга. Кривая кипения продукта демонстрирует большое количество нефти, однако если необходимо получить боль-

шее количество среднего дистиллята, условия в реакторе гидрокрекинга могут быть с легкостью изменены, чтобы было получено меньшее количество нефти, или, в качестве альтернативы, в конечный реактор гидрокрекинга может подаваться лишь часть промежуточного продукта 738, в то время как оставшаяся часть подает в установку 782 для фракционирования.

Пример показывает, что с помощью описанного процесса кислотной промывки можно осуществлять извлечение металлов, а также некоторое количество исходного азота, и что удалением металлов на этапе промывки, расположенном в начале процесса, обеспечиваются различные преимущества, так как объем, необходимый для извлечения металлов и гидроденитрогенизации, может быть уменьшен.

Таблица 1

Наименование образца	Метод	Каменноугольная смола 1	Каменноугольная смола 2	Каменноугольная смола 3
O, мас. %	DB	8.1	7.1	7.11
S, мас. %	D 4294	0.1569	0.1709	0.2155
N, мас. ppm	D 4629	6026	6075	5787
H, мас. %	D 7171	9.41	9.46	9.54
C, мас. %	By Difference	82.3	83.3	82.5
SG 60/60°F	D 4052	1.006	1.003	1.0002
Основной N, ppm мас.	титрование	3573	4233	3764
Металлы, ppm масс.				
Кальций	ICP-OES	103	210	226
Железо	ICP-OES	78	110	128
Магний	ICP-MS	3.2	8.2	4.1
Общее кислотное число, мг КОН / г	D 664	6.3	4.5	5.4
Углеродный остаток, мас. %	D 4530	4.92	5.12	5.91
Имитированная дистилляция	D 7213			
0.5 мас. % (IBP), °C	D 7213	151	132	155
5 мас. %, °C	D 7213	196	192	196
10 мас. %, °C	D 7213	221	220	220
30 мас. %, °C	D 7213	288	286	288
40 мас. %, °C	D 7213	318	316	318
50 мас. %, °C	D 7213	349	344	349
60 мас. %, °C	D 7213	378	372	378
70 мас. %, °C	D 7213	405	401	406
90 мас. %, °C	D 7213	475	471	476
95 мас. %, °C	D 7213	511	509	513
99.5 мас. % (FBP), °C	D 7213	590	588	588

Таблица 2

	Кислота, мас. %	Вода/смола (мас./мас.)	Удаление		
			Ca	Fe	Mg
Фильтрация			60-95%	0-11%	0-8%
Промывка водой	0	2:1	19%	24%	60%
Лимонная кислота	27.8	2:1	100%	82%	99%
Щавелевая кислота	15.3	2:1	100%	76%	99%
Соляная кислота	26.4	2:1	71%	75%	75%
Фосфорная кислота	23.1	2:1	100%	100%	100%
Фосфорная кислота	5.0	1:1	97%	94%	>69%
Фосфорная кислота	1.0	1:1	75%	62%	>69%
Серная кислота	5.0	1:1	94%	92%	>69%
Серная кислота	1.0	1:1	78%	74%	>69%

Таблица 3. Денитрогенизация

N, ppm, масс.	Необработанная смола	Смола, обработанная H ₃ PO ₄ , 1% масс.	Смола, обработанная H ₃ PO ₄ , 5% масс.	Смола, обработанная H ₂ SO ₄ , 1% масс.	Смола, обработанная H ₂ SO ₄ , 5% масс.
		N, ppm, масс.	5970	4811	4213
Основной N, ppm, масс.	3682	2897	2463	2044	1326
Денитрогенизация общего N		19%	29%	36%	47%
Денитрогенизация основного N		21%	33%	44%	64%

Таблица 4

Поток №	Характеристика	Исходный вариант	Кислотная промывка
706	Исходный N	5970	5970
706	Металлы	>350 ppm	>350 ppm
706	Общее кислотное число	5.4	5.4
718	Исходный N	5970	3157
718	Металлы	>350 ppm	<20 ppm
718	Общее кислотное число	5.4	5-6
718	Темп. кип. продукта		
718	ИВР-150°C	0%	0%
718	150-260°C	21%	21%
718	260-390°C	44%	44%
718	>390°C	36%	36%
	Относительный объем катализатора	100%	20%
768	Часовая объемная скорость жидкости	0.80	4.0
726	Получ. N	5300	3083
726	Металлы	<20 ppm	<20 ppm
726	Общее кислотное число	<5	<5
726	Темп. кип. продукта		
726	ИВР-150°C	2%	2%
726	150-260°C	19%	19%
726	260-390°C	45%	45%
726	>390°C	34%	34%
	Относительный объем катализатора	100%	100%
770	Часовая объемная скорость жидкости	1.4	1.4
728	Получ. N	2905	1690
728	Темп. кип. продукта		
728	ИВР-150°C	4%	4%
728	150-260°C	27%	27%
728	260-390°C	45%	45%
728	>390°C	23%	23%
	Относительный объем катализатора	100%	25%
778	Часовая объемная скорость жидкости	0.47	1.89
738	Получ. N	23	23
738	Темп. кип. продукта		
738	ИВР-150°C	10%	10%
738	150-260°C	35%	35%
738	260-390°C	40%	40%
738	>390°C	16%	16%
738	Отн. NH ₃	100%	58%
	Относительный объем катализатора	100%	66.75%
780	Часовая объемная скорость жидкости	0.61	0.91
780	Температура	390°C	390°C
740	ИВР-150°C	22%	22%
740	150-260°C	24%	24%
740	260-390°C	39%	39%
740	>390°C	15%	15%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гидрообработанного углеводорода из углеводородной смеси, представляющей собой пиролизное масло, каменноугольную смолу или коксовый деготь, полученной в ходе процесса газификации или пиролиза, при этом кислотное число указанной углеводородной смеси составляет более

1,5 мг КОН/г, включающий следующие этапы:

- a) объединение указанной углеводородной смеси с водной кислотой, выбранной из группы, включающей сильные неорганические кислоты или органические кислоты, с образованием смеси;
 - b) перемешивание указанной смеси;
 - c) разделение указанной смеси на содержащую примеси водную фазу и очищенную углеводородную фазу;
 - d) смешивание указанной очищенной углеводородной фазы с газом, богатым водородом, с образованием потока гидроочистки;
 - e) подачу указанного потока гидроочистки на этап гидроочистки с образованием гидрообработанного углеводорода;
- при условии, что способ не включает стадию добавления водной жидкости, содержащей элементы, отличные от С, Н, О, N и S, в концентрации свыше 0,1%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что углеводородная смесь содержит от 0,5 или от 1% до 5, 6 или 10% кислорода.

3. Способ по пп.1 или 2, отличающийся тем, что водная кислота представляет собой лимонную кислоту, щавелевую кислоту или серную кислоту.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что углеводородная смесь имеет кислотное число более 2 мг КОН/г, предпочтительно более 4 мг КОН/г.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что концентрация водной кислоты составляет от 1 или 2% до 5, 10 или 30%.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что отношение углеводородной смеси к кислоте составляет от 20:1, 10:1, 50:1 до 2:1, 1:1 или 1:2.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что температура на этапе b) находится в диапазоне от 20 до 150°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что углеводородная смесь имеет кислотное число менее 7 мг КОН/г, предпочтительно менее 25 мг КОН/г, более предпочтительно менее 150 мг КОН/г.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что указанный этап (e) гидроочистки включает контактирование потока гидроочистки с одним или более каталитически активными материалами, обладающими активностью в отношении одной или более реакций, выбранных из группы гидрогенизации гетероатомных углеводородов, гидрогенизации диолефинов и гидрогенизации металлических гетероатомных углеводородов, при этом каждый из указанных одного или более материалов может присутствовать в одном или более реакторах, причем может использоваться любая последовательность указанных одного или более материалов, и при этом давление, температура и объемная скорость являются такими, что каталитически активные материалы обладают активностью в отношении соответствующих реакций.

10. Способ по пп.1-9, отличающийся тем, что некоторое количество указанного гидрообработанного углеводорода отводят и подают обратно в качестве потока рециркуляции в позиции, расположенной выше по потоку относительно точки отвода, при этом отношение углеводородная смесь:поток рециркуляции составляет от 1:1/2 до 1:3.

11. Способ по пп.1-10, дополнительно включающий этап (f) гидрокрекинга, при необходимости, включающий дополнительный этап гидроочистки и этап (g) разделения, с получением парового продукта и одного или более жидких углеводородных продуктов, при этом рабочая температура на этапе (f) гидрокрекинга составляет 330-420°C, а давление составляет от 1,5, 6 или 10 МПа до 20 МПа, часовая объемная скорость жидкости составляет от 0,2 до 5 ч⁻¹, а отношение водород/углеводород составляет 100-2000 н.м.³/м³.

12. Способ по пп.1-11, дополнительно включающий выше по потоку относительно этапа (a) этап газификации углеродистого материала, с образованием указанного углеводорода с кислотным числом более 1,5 мг КОН/г.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий этап транспортировки промежуточного продукта из одного географического местоположения в другое, при этом указанным промежуточным продуктом является либо указанный углеводород с кислотным числом более 1,5 мг КОН/г, либо указанный гидрообработанный углеводород.

14. Технологическая установка для производства очищенного углеводорода из твердого углеродного топлива способом по любому из пп.1-13, включающая:

a) секцию газификации или пиролиза, имеющую входное отверстие для подачи твердого углеродного топлива, входное отверстие для подачи воды, выходное отверстие для отвода синтез-газа и выходное отверстие для отвода смолы;

b) реактор кислотной промывки, имеющий одно или более входных отверстий, гидравлически соединенных с указанным выходным отверстием для отвода смолы и с выходным отверстием для отвода источника сильной кислоты, и имеющий выходное отверстие;

c) средство для разделения фаз, имеющее входное отверстие, выходное отверстие для отвода водной фазы и выходное отверстие для отвода фазы очищенного углеводорода, причем выходное отверстие указанного реактора кислотной промывки гидравлически соединено с входным отверстием указанного

средства для разделения фаз;

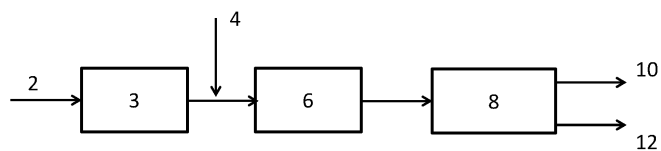
d) секцию гидроочистки, имеющую входное и выходное отверстия, при этом входное отверстие указанной секции гидроочистки гидравлически соединено с выходным отверстием для отвода указанной очищенной углеводородной фазы.

15. Технологическая установка по п.14, отличающаяся тем, что устройство для разделения фаз выбрано из группы, включающей центрифуги, электростатические сепараторы, гравитационные сепараторы.

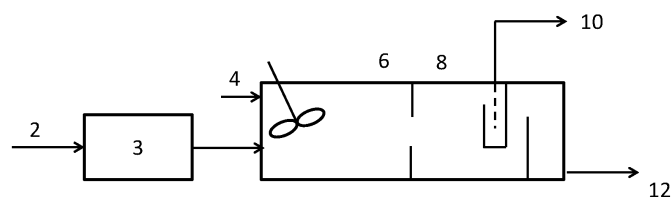
16. Технологическая установка по п.14 или 15, причем указанная секция газификации или пиролиза дополнительно имеет входное отверстие для подачи окислителя.

17. Технологическая установка по любому из пп.14-16, дополнительно содержащая секцию гидрокрекинга, имеющую входное и выходное отверстия, при этом входное отверстие указанной секции гидрокрекинга гидравлически соединено с выходным отверстием указанной секции гидроочистки.

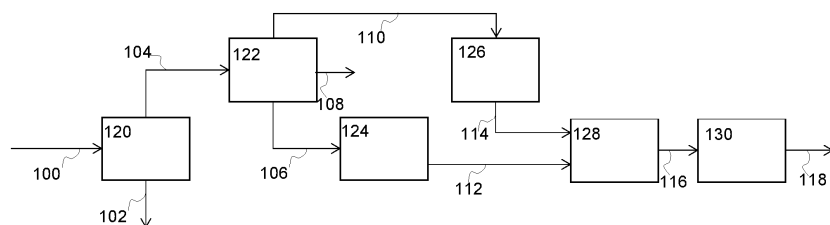
18. Технологическая установка по любому из пп.14-17, дополнительно содержащая секцию очистки газа, имеющую входное отверстие, выходное отверстие для отвода десульфуризованного синтез-газа и выходное отверстие для отвода серного газа, при этом указанное входное отверстие секции очистки газа гидравлически соединено с указанным выходным отверстием для отвода синтез-газа, и секция для производства серной кислоты, имеющую входное отверстие для подачи источника серы и выходное отверстие для отвода серной кислоты, при этом указанное выходное отверстие для отвода серного газа гидравлически соединено с указанным входным отверстием для подачи источника серы.



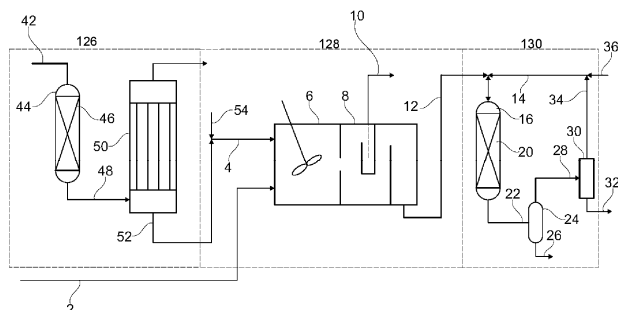
Фиг. 1



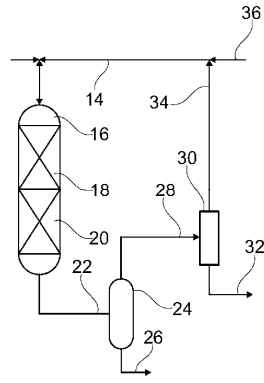
Фиг. 2



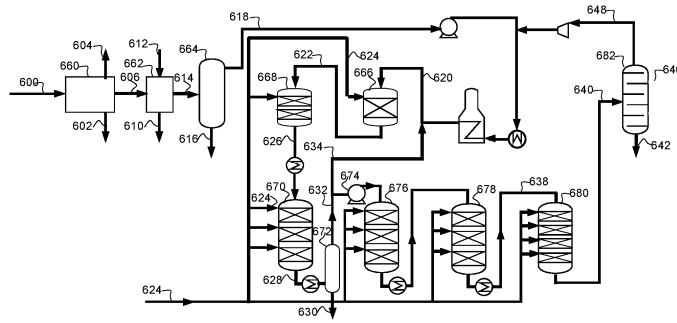
Фиг. 3



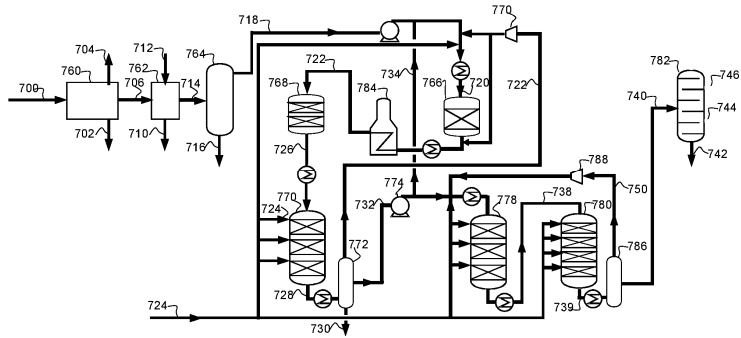
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

