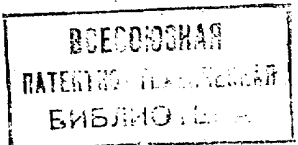




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 4252636/31-04
(22) 28.05.87
(46) 28.02.89. Бюл. № 8
(71) Институт нефтехимических процес-
сов им. акад. Ю.Г. Мамадалиева
(72) М.И. Рустамов, А.Д. Гусейнова,
Н.З. Мурадов и Л.М. Мирзаева
(53) 662.75 (088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 829654, кл. C 10 G 11/00, 1978.
Вопросы атомной науки и техники.
М., 1984, вып. 3 (19), с. 38-39.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И СИНТЕЗ-ГАЗА
(57) Изобретение касается нефтехимии, в частности способа получения
непредельных углеводородов и синтез-
газа, что может быть использовано

при термokatалитической переработке тяжелых нефтяных остатков. Цель - увеличение выхода целевых продуктов. Процесс ведут термokatалитической переработкой гудрона в присутствии катализатора на основе Fe_2O_3 , дополнительно содержащего 1-10% K_2CO_3 и 10-40 мас.% водяного пара при 600-800 °C и объемной скорости подачи сырья $1,25 \text{ ч}^{-1}$. Затем закоксованный катализатор газифицируют водяным паром при 800 °C. Способ позволяет повысить выход олефинсодержащего газа с 31,5-36,3 до 57,92-78,83 мас.%, суммарный выход олефиновых углеводородов с 17,29 до 25,34-30,19 мас.% при увеличении выхода синтез-газа на 4,8-27,1 мас.%. 5 табл.

1

Изобретение относится к способам получения непредельных углеводородов и синтез-газа переработкой нефтяного сырья и может быть использовано при термokatалитической переработке тяжелого углеводородного сырья, в частности гудрона.

Целью изобретения является увеличение выхода олефинсодержащего газа на I стадии каталитического крекинга и синтез-газа на II стадии паровой конверсии закоксованного катализатора.

Пример 1. Процесс проводят в проточном реакторе из кварца диаметром 22 мм, длиной 300 мм в стационарном слое катализатора. Катализатор готовят из порошкообразного ок-

2

сида железа Fe_2O_3 (марки хч) восстановлением в токе водорода при 627 °C до образования Fe_3O_4 с последующей обработкой водяным паром при 727 °C. Затем катализатор пропитывают водным раствором K_2CO_3 заданной концентрации, высушивают при 100 °C, прокаливают при 700 °C, затем формируют в виде гранул диаметром 2-4 мм. Получают катализатор состава, мас. %: Fe_3O_4 99, K_2CO_3 1. Загрузка катализатора в реактор составляет 30 г.

В качестве углеводородного сырья используют гудрон от вакуумной перегонки смеси нефтей элементного состава, мас. %: C 86,27; H 12; S 1,2; N 0,53. Коксуемость по Конрадсону 12 мас.%, молекулярный вес 590, тем-

пература застывания 13°C, температура вспышки 331°C. Содержание смол, парафинов и асфальтенов 19,44; 9,41; 8,04 мас.% соответственно; плотность 963 кг/м³.

Разогретое до 300°C сырье-гудрон подают в реактор с помощью дозатора - шприца со скоростью 0,019 г/с. Воду подают в пароперегреватель, где нагревают до 300°C. Смешение гудрона с водяным паром происходит вверху реактора. I стадию процесса - каталитический крекинг осуществляют при 700°C, массовой скорости подачи сырья 1,25 ч⁻¹, разбавлением водяным паром 10 мас.%.

Материальный баланс процесса и состав олефиносодержащего газа приведены в табл. 1.

Затем при 800°C осуществляют II стадию процесса - газификацию.

Материальный баланс и состав газа паровой конверсии приведены в табл. 2. Продолжительность I и II стадий составляет 30 мин.

Примеры 2-9. Осуществляют аналогично примеру 1, но другим составом катализатора и количеством подаваемого водяного пара на I стадию.

Жидкие продукты, получаемые в процессе переработки гудрона, имеют широкий фракционный состав и подвергаются разгонке:

1. Бензиновые фракции (н.к. -200°C) имеют октановое число 72-74 пункта по моторному методу, содержание непредельных углеводородов 30-40 мас.%, ароматических углеводородов 40-50 мас.%, парафинонафтовых углеводородов 10-20 мас.%. Иодное число по Маргошесу составляет 150-170 г J₂/100 см³. Молекулярный вес порядка 120.

2. Дизельная фракция (200-350°C) - молекулярный вес 270-280; плотность 812,0 кг/м³, содержание непредельных углеводородов 30-40 мас.%, ароматических углеводородов 30-40 мас.%, парафинонафтовых углеводородов 20-30 мас.%.

Примеры 10-19. Методика осуществления способа аналогична примеру 1. Примеры 10-12 отличаются количеством подаваемого водяного пара на I стадию, примеры 13-17 - температурой проведения I стадии, примеры 18 и 19 показывают осуществле-

ние II стадии способа при заданных значениях состава катализатора.

Условия осуществления способа по примерам 10-19 и результаты приведены в табл. 3-5.

Как видно из приведенных примеров, при температуре I стадии 600-800°C, объемной скорости подачи сырья 1,25 ч⁻¹, разбавлении водяным паром 10-14 мас.% и в присутствии катализатора состава, мас. %: K₂CO₃ 1-10, Fe₂O₄ 90-99, выход олефиносодержащего газа составляет 57,92-78,83 мас.%, в то время как по известному способу выход олефиносодержащего газа составляет 31,5-36,3 мас.%.

Соответственно повышается и суммарный выход олефиновых углеводородов от 25,34 до 30,19 мас.%, что на 8,05-12,9 мас.%, выше, чем по известному способу (суммарный выход олефиновых углеводородов по известному способу - 17,29 мас.%). Кроме того, данный способ позволяет на II стадии получить на 4,8-27,1 мас.% выше выход синтез-газа, чем по известному способу (выход синтез-газа по известному способу 28,0 мас.%).

Указанный диапазон соотношения воды к сырью является наиболее оптимальным; так как уменьшение воды ниже 10 мас.% и выше 40 мас.% приводит к уменьшению выхода олефиносодержащего газа (см. табл. 3).

Уменьшение содержания K₂CO₃ менее 1 мас.% не ускоряет газификацию кокса (выход синтез-газа практически на уровне известного способа 29,4 мас.% по примеру 18 против 28 мас.% по известному способу). Повышение концентрации K₂CO₃ выше 10% также нецелесообразно - выход синтез-газа повышается незначительно, поэтому оптимальным является диапазон 1-10 мас.%.

Формула изобретения

Способ получения непредельных углеводородов и синтез-газа термokatалитической переработкой гудрона в присутствии катализатора на основе Fe₂O₄ с последующей газификацией закоксованного катализатора водяным паром, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевых продуктов, термokatалитическую переработку ведут в присутствии 10-40 мас.% водяного пара и катализатора, дополнительно содержащего 1-10% K₂CO₃.

Таблица 1
Материальный баланс переработки гудрона при постоянной температуре
700°C и м.с.п.с. V = 1,25 ч⁻¹

Показатели, мас. %	Пример								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание K ₂ CO ₃ в катализаторе*	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0
Разбавление водяным паром	10	10	10	20	20	20	40	40	40
Взято:									
Гудрон	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Вода	10,00	10,00	10,00	20,00	20,00	20,00	40,00	40,00	40,00
Получено:									
Газ I ст.	67,35	68,73	70,40	59,3	61,30	62,28	57,92	58,13	59,13
Состав газа, в т.ч.									
H ₂	3,51	3,28	3,13	4,70	4,31	4,17	4,28	4,20	4,15
CO	14,48	14,57	14,88	13,30	13,56	13,92	13,20	13,60	14,10
CH ₄	14,00	14,07	14,23	14,2	14,30	14,40	14,30	14,38	14,40
C ₂ H ₆	4,37	4,51	4,67	5,20	5,23	5,30	5,00	5,10	5,20
C ₂ H ₄	24,12	24,10	23,84	24,44	23,91	23,53	24,51	24,35	24,06
CO ₂	18,00	18,13	18,44	16,55	16,95	17,10	16,9	17,00	17,19
C ₃ H ₆	12,81	12,73	12,32	13,20	13,10	13,00	13,23	13,18	13,09
C ₃ H ₈	0,72	0,81	0,92	0,70	1,18	1,20	0,7	0,8	0,9
C ₄ H ₁₀	0,30	0,32	0,35	0,30	0,39	0,40	0,92	0,4	0,4
C ₄ H ₈	4,30	4,2	4,10	4,41	4,31	4,20	4,58	4,28	4,01
C ₄ H ₆	2,99	2,88	2,62	2,58	2,36	2,28	2,60	2,31	2,10
H ₂ S	0,4	0,4	0,50	0,4	0,40	0,5	0,4	0,4	0,4
ΣC ₂ -C ₄ в составе газа	44,22	43,91	42,88	44,63	44,00	43,01	44,92	44,12	43,26
ΣC ₂ -C ₄ на сырье	29,78	30,18	30,19	26,46	26,77	26,78	26,02	25,64	25,58
Жидкие продукты, в т.ч.	25,34	24,31	23,60	34,60	33,00	32,8	37,51	37,11	36,82
Фр. н.к. - 200 °C	5,62	5,01	4,87	6,32	6,00	5,87	7,31	7,00	6,58
Фр. 200-350 °C	8,16	7,98	7,51	8,92	8,31	7,96	9,11	8,81	8,37
Фр. > 350 °C	11,58	11,35	11,22	19,36	18,69	18,97	21,09	21,30	20,40
Кокс	8,21	8,0	7,50	7,2	6,80	6,12	5,61	5,0	4,8
Вода	9,1	8,95	8,50	18,90	18,90	18,8	38,96	39,76	39,25
Итого	110,0	110,00	110,00	120,00	120,00	120,00	140,00	140,00	140,00

* Fe₃O₄ - остальное до 100 мас. %.

Таблица 2
Материальный баланс II стадии процесса при 800°C и отношении исходное
сырье (гудрон) : водяной пар 1:1

Показатели,	Пример								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание K ₂ CO ₃ , мас. %	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0	1,0	5,0	10,0
Взято, мас. %:									
Кокс	8,21	8,00	7,50	7,20	6,80	6,12	5,61	5,00	4,8
Вода	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Получено, мас. %:									
Синтез-газ	33,91	41,60	48,70	33,28	40,30	48,12	33,10	39,10	47,86

Показатели,	Пример								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав газа, об. %									
H ₂	75,80	70,31	53,30	74,72	69,08	52,8	73,48	68,01	51,95
CH ₄	3,48	2,73	0,40	3,00	1,12	0,3	2,28	1,00	0,2
CO	6,80	15,21	30,00	7,21	15,00	31,21	8,13	17,23	17,81
CO ₂	13,92	11,75	16,30	15,07	14,00	15,69	16,11	15,76	30,04
Вода	72,50	65,40	57,90	72,72	65,60	57,30	71,51	64,50	56,64
Остаточный кокс	1,8	1,0	0,9	1,2	0,9	0,7	1,0	0,7	0,3
Итого	108,21	108,00	107,50	107,20	106,80	106,12	105,61	105,00	104,8

Примечание. Изменение фазового состава катализатора в балансе не учитывается.

Таблица 3

Показатели процесса переработки гудрона при различном разбавлении водяным паром (T=700 °C
V = 1,25 ч⁻¹, K₂CO₃ = 5 мас.%)

Показатели	Разбавление водяным паром, мас. %		
	5	50	100
Пример	10	11	12
Взято, мас. %			
Гудрон	100,00	100,00	100,00
Вода	5,00	50,00	100,00
Получено, мас. %			
Газ I стадии	39,70	32,60	30,81
Состав газа, в т.ч.			
H ₂	3,11	3,80	4,12
CO	13,62	13,82	13,92
CH ₄	17,15	10,12	7,57
C ₂ H ₆	6,70	6,75	6,93
C ₂ H ₄	22,02	24,00	25,00
CO ₂	16,50	16,61	17,10
C ₃ H ₆	11,31	14,90	15,31
C ₃ H ₈	2,72	2,10	2,00
Σ C ₄ H ₁₀	0,30	0,30	0,4
Σ C ₂ H ₄	3,80	4,80	5,10
C ₄ H ₆	2,37	2,30	2,50
H ₂ S	0,4	0,5	0,50
Σ C ₂ -C ₄ в составе газа	40,10	45,80	47,72
Σ C ₂ -C ₄ на сырье	15,92	14,93	14,70
Жидкие продукты	52,10	62,60	64,69
Кокс	8,30	5,00	4,70
Вода	4,90	49,80	99,80
Итого	105,00	150,00	200,00

Т а б л и ц а 4

Влияние температуры на показатели процесса переработки гудрона при $V = 1,25 \text{ ч}^{-1}$ и составе катализатора 5% K_2CO_3 - 95% Fe_3O_4 при постоянном разбавлении 10 мас.%

Показатели, мас.%	Пример				
	13	14	15	16	17
Температура, °C	500	600	700	800	900
Взято, мас.%					
Гудрон	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Вода	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Получено, мас.%:					
Газ I стадии	30,82	58,91	68,73	73,83	75,19
Состав газа, в т.ч.					
H_2	2,16	2,91	3,28	3,82	4,12
CO	10,24	11,36	14,57	14,81	15,11
CH_4	13,28	13,87	14,10	15,31	16,19
C_2H_6	16,03	10,87	4,51	2,08	5,76
C_2H_4	22,50	23,36	24,10	24,23	21,18
CO_2	15,10	16,71	18,10	18,28	18,69
C_3H_6	11,18	11,82	12,73	12,75	10,60
C_3H_8	1,46	1,20	0,81	0,70	1,00
$\Sigma \text{C}_4\text{H}_{10}$	0,42	0,38	0,32	0,29	0,40
$\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$	4,68	4,42	4,20	4,22	3,55
C_4H_6	2,55	2,70	2,88	2,91	2,90
H_2S	0,4	0,4	0,40	0,5	0,5
$\Sigma \text{C}_2\text{-C}_4$ в составе газа	40,91	42,30	43,91	44,12	38,23
$\Sigma \text{C}_2\text{-C}_4$ на сырье	12,61	24,92	30,18	32,57	28,75
Жидкие продукты, в т.ч.	62,10	33,91	24,31	18,87	16,9
фр. н.к. -					
200 °C	3,11	5,8	6,2	3,1	3,0
фр. 200-350 °C	4,8	6,0	8,3	4,2	4,1
фр. > 350 °C	54,2	22,11	9,81	11,57	9,8
Кокс	7,1	7,5	8,00	8,4	9,11
Вода	9,98	9,68	8,96	8,9	8,8
Итого	110,00	110,00	110,00	110,00	110,00

Т а б л и ц а 5

Выход синтез-газа при предельных значениях K_2CO_3 в составе катализатора при постоянном разбавлении 20 мас. % ($T = 800 \text{ °C}$)

Показатели	Пример	
	18	19
Содержание K_2CO_3 , мас.%	0,5	12,0
Выход газа		

Продолжение табл.5

Показатели	Пример	
	18	19
II стадии, мас.%	29,40	48,92
Состав газа, об.%		
H_2	75,20	50,2
CH_4	4,30	2,48
CO	6,20	29,07
CO_2	14,30	18,25