

(19)



(10) **LT 4124 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4124**

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 45/04**

C10G 45/06

(21) Paraiškos numeris: **96-092**

C10G 45/08

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 06 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 01 27**

(45) Patento paskelbimo data: **1997 03 25**

(31, 32, 33) Prioritetas: **96107189, 1996 04 09, RU**

(72) Išradėjas:

Bronislavas Vainora, LT
Albertas Gimbutas, LT
Kęstutis Ruškys, LT
Michail Vasiljevič Barilčiuk, LT
Sergej Fiodorovič Zujev, LT
Lev Nikolajevič Osipov, LT
Vsevolod Arturovič Chavkin, RU
Vladimir Michailovič Kurganov, RU
Natalja Jakovlevna Vinogradova, RU
Liudmila Večeslavovna Papuša, RU
Dina Michailovna Byčkova, RU
Irina Nikolajevna Losčenkova, RU
Eduard Feliksovič Kaminski, RU

(73) Patento savininkas:

Akcinė bendrovė "Mažeikių nafta", Juodeikiai, 5526 Mažeikių r., LT
Vserosiskij naučno-issledovatel'skij institut po pererabotke nefti (VNIIPN),
ul. Aviamotornaja 6, 111116 Maskva, RU

(74) Patentinis patikėtinis:

Marija Vanda Antanaitienė, 43, Žemynos g. 8-19, 2022 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Dyzelinio kuro gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso dyzelinio kuro gavimo būdai ir gali būti panaudotas naftos perdirbimo pramonėje. Siūlomas dyzelinio kuro gavimo būdas apima naftos pradinės žaliavos hidrinimą trimis stadijomis naudojant skirtingus katalizatorius bendrame vandenilio dujų kontūre, esant 3,0-4,8 MPa vandenilio slėgiui

reakcijos zonoje ir katalizatorių įkrovų santykiui, masės :

hidrinimo katalizatoriai 30,0-65,0;

hidrovalymo katalizatoriai 10,0-25,0;

destruktyvinės dearomatizacijos

katalizatoriai 25,0-45,0.

Naudojant šį būdą, gaunamas ekologiškai švarus kuras.

5 Išradimas priklauso dyzelinio kuro gavimo būdams ir gali būti panaudotas naftos perdirbimo pramonėje.

Žinomas dyzelinio kuro gavimo būdas, kurį sudaro katalizinio krekingo gazolių visiškas hidrinimas panaudojant sulfidintą nikelio-volframo katalizatorių. Hidrinimą atlieka 25-30 MPa slėgyje ir 360-400°C temperatūroje. Dėka to, iš žaliavos, turinčios 1,5 masės % sieros ir 60 masės % sulfoninamų angliavandenilių (sumoje neprisotintų ir aromatinių) gauna produktą, apibūdinamą 0,01-0,02 masės % sieros ir iki 10 % masės aromatinių angliavandenilių kiekiu (neprisotintų angliavandenilių nėra). Minėtas produktas atitinka ekologiškai švaraus dyzelinio kuro technines sąlygas, pagal kurias sieros kiekio norma yra iki 0,05 masės %, o aromatinių angliavandenilių iki 10 masės % (А. Ф. Бабиков, В. А. Хавкин и др., Химия и технология топлива и масел, No 3, 1993, c. 34-35).

Žinomo būdo trūkumas yra tas, kad jį galima realizuoti tik esant 25-30 MPa slėgiui, o tai padidina metalo sąnaudas bei kapitalinės ir eksploatacijos išlaidas.

Žinomas taip pat dyzelinių ir reaktyvinių degalų gamybos būdas, kai naftos distiliatus, kurių virimo temperatūra 150-130°C, hidrina dviem pakopom. Būdo esmė yra ta, kad atlieka pradinės žaliavos išankstinį hidrovalymą iki liekamojo 50-100 ppm kiekio sieros hidrinimo produkte, naudojant iprastinius pramoninius katalizatorius, ir toliau atlieka produkto dearomatizaciją panaudojant platinos (paladžio) katalizatorius.

Procesą vykdo 5-7 MPa slėgyje ir 300-400°C temperatūroje. Technologinę schemą sudaro dvi autonominės pakopos su atskiromis vandenilio dujų cirkuliacinėmis sistemomis.

5 Tuo būdu gauna produktą, turintį mažiau negu 12 masės % aromatinių angliavandenilių ir mažiau negu 0,03 masės % sieros (Е. Д. Радченко, В. А. Хавкин и др., Сборник трудов ВНИИНП, выпуск XXVIII, Москва, 1978, с. 14-17).

10 Šio būdo trūkumai:

- būtinumas naudoti dvi autonomines pakopas su atskiromis vandenilio dujų cirkuliacinėmis sistemomis;

15 - paladžio (platinos) katalizatorių, ypač jautrių sieros junginiams, naudojimas;

20 - būtinumas naudoti 5-7 MPa slėgį, kuris yra šiek tiek didesnis, negu darbinis tipinių hidrovalymo įrenginių slėgis.

Visi anksčiau paminėti būdai iš esmės apsunkina dyzelinio kuro gavimo technologiją.

25 Artimiausias siūlomam išradimui yra dyzelinio kuro gavimo būdas, kai pirminius distiliatus ar jų mišinius su krekingo gazoliais hidrina 5,08-10,15 MPa slėgyje ir 316-329°C temperatūroje, panaudojant nikelio-volframo arba nikelio-molibdeno katalizatorius.

30

Būdas leidžia sumažinti aromatinių angliavandenilių kiekį nuo 19-33 masės % iki 5-18 masės %, žymiai sumažinant sieros kiekį. Pirmoje pakopoje atlieka išankstinį pradinės žaliavos apdirbimą iki liekamojo sieros kiekio 100-200 ppm, naudojant nikelio molibdeno katalizatorius, ir toliau gautą hidrogenizatą hidrogenizuoja, panaudojant nikelio-volframo katalizatorių.

35

Tuo būdu pasiekiamas aromatinių angliavandenilių kiekio sumažėjimas iki 5-15 masės % (Б. Х. Купер, А. Станислаус и др., Нефтегазовые технологии, No 3, 1994, с. 42-45).

5 Būdo trūkumai yra šie:

- būtinumas naudoti dvi autonomines pakopas,
- palyginti didelis slėgis (5,03-10,15 MPa).

10 Dėl šių trūkumų hidrinimo procesas tampa brangus, nes padidėja kapitalinės ir eksploatacinės išlaidos bei su tuo susijusi savikaina.

15 Išradimo uždavinys - pagerinti ekologines ir eksploatacines tikslinio produkto charakteristikas, tuo pačiu sumažinant vandenilio slėgį hidrinimo procese.

20 Ši uždavinį išsprendžia dyzelinio kuro gavimo būdas, kai pradinė žaliava hidrinama trimis stadijomis panaudojant skirtingus katalizatorius bendrame vandenilio dujų kontūre, esant vandenilio slėgiui 3,0-4,8 MPa reakcijos zonoje.

25 Pirmoje stadijoje pradinė žaliava hidrinama; tuo metu vyksta labiau aktyvių policiklinių aromatinių angliavandenilių ir dalies neprisotintų angliavandenilių virsmo reakcijos.

Proceso sąlygos:

30

temperatūra	300-390 °C,
slėgis	3,0-4,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	3-7 h ⁻¹ .

Kaip katalizinę kompoziciją naudoja du nuosekliai įkrautus katalizatorius: aliuminio-kobalto-molibdeno (20% įkrovos) ir aliuminio-nikelio-molibdeno (80% įkro-

vos). Aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatoriaus sudėtis masės %:

kobalto oksidas	3-6,
molibdeno oksidas	16-19,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

5 Aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatoriaus sudėtis masės %:

nikelio oksidas	3-6,
molibdeno oksidas	16-19,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

10 Antrojoje stadijoje atlieka hidrintos žaliavos hidrovalymą; tuo metu vyksta sieros junginių ir neprisotintų angliavandenilių virsmo reakcija.

Proceso sąlygos:

temperatūra	330-400°C,
slėgis	3,0-4,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	2,5-12,0 h ⁻¹ .

15 Katalizatoriumi naudoja šios sudėties kobalto-molibdeno kompoziciją, masės %:

kobalto oksidas	2-5,
molibdeno oksidas	13-20,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

20 Trečiojoje stadijoje atlieka dearomatizaciją. Tuo metu vyksta aromatinių angliavandenilių visiško virsmo reakcija ir parafininių angliavandenilių dalinė destrukcija.

Proceso sąlygos:

temperatūra	320-400°C,
slėgis	3,0-4,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	4,0-12,0 h ⁻¹ .

5 Katalizatoriumi naudoja ceolitinę šios sudėties kompoziciją, masės %:

nikelio oksidas	15-25,
molibdeno oksidas	30-50,
silicio dioksidas	8-15,
retųjų žemės metalų oksidai	5-15,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Katalizatorių įkrovos santykis masės %:

pradinės žaliavos hidrinimo	30-65,
hidrovalymo	10-25,
dearomatizacijos	25-45.

10

Vykstant šiam procesui iš žaliavos pirminių distiliatų arba jų mišinių su antrinės reakcijos gazoliais, turinčiais iki 15 masės % sieros ir iki 30 masės % aromatinių angliavandenilių, gauna dyzelinį kurą, turintį sieros mažiau negu 0,05 masės % ir aromatinių angliavandenilių mažiau negu 20 masės % (kartais net mažiau negu 10 masės %).

15

Toliau pateikiami pavyzdžiai iliustruoja išradimą, neribodami jo apimties.

20

1 pavyzdys

Hidrina pirminę dyzelinę frakciją (1 masės % sieros, 22 masės % aromatinių angliavandenilių).

25

Pirmoje stadijoje (hidrinimas) naudoja nuosekliai iškrautus aliuminio-kobalto-molibdeno ir aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatorius.

5 Aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatoriaus sudėtis masės %:

kobalto oksidas	3,0,
molibdeno oksidas	16,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatoriaus sudėtis masės %:

nikelio oksidas	3,0,
molibdeno oksidas	16,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

10

Proceso sąlygos:

temperatūra	300,
slėgis	3 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	7,0 h ⁻¹ .

15

Antroje stadijoje (hidrovalymas) naudoja kobalto-molibdeno katalizatorių šios sudėties, masės %:

kobalto oksidas	2,0,
molibdeno oksidas	13,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

temperatūra	330°C,
slėgis	3 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	12 h ⁻¹ .

20

Trečioje stadijoje (destrukcinė dearomatizacija) katalizatoriumi naudoja ceolitinę šios sudėties kompoziciją, masės %:

nikelio oksidas	15,0,
molibdeno oksidas	50,0,
silicio dioksidas	8,0,
retųjų žemės metalų oksidai	5,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

5

Proceso sąlygos:

temperatūra	320°C,
slėgis	3 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	12 h ⁻¹ .

Katalizatorių įkrovų santykis masės %:

10

pradinės žaliavos hidrinimo	65,
hidrovalymo	10,
destrukcinės dearomatizacijos	25.

15

Procesui pasibaigus, gaunamas ekologiškai švarus dyzelinis kuras, kuriame yra mažiau negu 0,05 masės % sieros ir mažiau negu 20 masės % aromatinių angliavandenilių.

2 pavyzdys

20

Hidrina pirminės dyzelinės frakcijos ir katalizinio krekingo gazolio mišinį (sieros kiekis 1,3 masės %, aromatinių angliavandenilių - 28 masės %).

25

Pirmojoje stadijoje (hidrinimas) naudoja nuosekliai įkrautus aliuminio-kobalto-molibdeno ir aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatorius.

Aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatoriaus sudėtis, masės %:

kobalto oksidas	4,5,
molibdeno oksidas	18,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatoriaus sudėtis, masės %:

5

nikelio oksidas	4,5,
molibdeno oksidas	18,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

temperatūra	330°C
slėgis	4 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	5,0 h ⁻¹ .

10 Antrojoje stadijoje (hidrovalymas) naudoja kobalto-molibdeno katalizatorių, kurio sudėtis, masės %:

kobalto oksidas	3,5,
molibdeno oksidas	16,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

15

temperatūra	355°C,
slėgis	4 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	5,5 h ⁻¹ .

Trečiojoje stadijoje (destrukcinė dearomatizacija) naudoja ceolitini, nikelio-molibdeno katalizatorių, kurio sudėtis, masės %:

20

nikelio oksidas	20,
molibdeno oksidas	40,

silicio dioksidas	10,
retųjų žemės metalų oksidai	10,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

temperatūra	340°C,
slėgis	4 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	7 h ⁻¹ .

5 Katalizatorių įkrovų santykis masės %:

pradinės žaliavos hidrinimo	50,
hidrovalymo	15,
destrukcinės dearomatizacijos	35.

10 Proceso pabaigoje gaunamas ekologiškai švarus dyzelinis kuras, turintis mažiau negu 0,05 masės % sieros ir mažiau negu 20 masės % aromatinių angliavandenilių.

3 pavyzdys

15 Hidrina pirminės dyzelinės frakcijos ir terminio krekingo gazolio mišinį (sieros kiekis - 1,7 masės %, aromatinių angliavandenilių - 31 masės %).

20 Pirmoje stadijoje (hidrinimas) naudoja nuosekliai įkrautus aliuminio-kobalto-molibdeno ir aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatorius. Aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatoriaus sudėtis, masės %:

kobalto oksidas	6,0,
molibdeno oksidas	19,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

temperatūra	390°C,
slėgis	4,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	3 h ⁻¹ .

5 Antrojoje stadijoje (hidrovalymas) naudoja aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatorių, kurio sudėtis, masės %:

kobalto oksidas	5,0,
molibdeno oksidas	20,0,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

Proceso sąlygos:

temperatūra	400°C,
slėgis	3,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	2,5 h ⁻¹ .

10

Trečiojoje stadijoje (destruktyvinė dearomatizacija) naudoja nikelio-molibdeno katalizatorių, kurio sudėtis masės %:

nikelio oksidas	25,
molibdeno oksidas	30,
silicio dioksidas	15,
retųjų žemės metalų oksidai	15,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

15

Proceso sąlygos:

temperatūra	400°C,
slėgis	4,8 MPa,
tūrinis žaliavos padavimo greitis	4 h ⁻¹ .

Katalizatorių įkrovų santykis masės %:

20

hidrinimo	30,
hidrovalymo	25,
destrukcinės dearomatizacijos	45.

Siūlomas būdas leidžia gauti ekologiškai švarų dyzelinį
kūrą esant vidutiniam vandenilio slėgiui ir naudojant
5 pakankamai paprastą technologinę schemą.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Dyzelinio kuro gavimo būdas, kai naftos žaliavą hidrina padidintoje temperatūroje ir slėgyje, daly-
 5 vaujant katalizatoriams, b e s i s k i r i a n t i s
 tuo, kad po pradinės žaliavos hidrinimo atlieka jos hidrovalymą su tolesne destruktvyvine dearomatizacija, ir procesas vyksta esant 3,0-4,8 MPa slėgiui ir katalizatorių įkrovų santykiui, masės %:

10

hidrinimo katalizatorius	30,0-65,0;
hidrovalymo katalizatorius	10,0-25,0;
destruktyvinės dearomatizacijos katalizatorius	25,0-45,0.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
 tuo, kad hidrovalymą atlieka 330-400°C temperatūroje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 2,5-12,0 h⁻¹,
 15 panaudojant šios sudėties katalizatorių, masės %:

kobalto oksidas	2-5,
molibdeno oksidas	13-20,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
 tuo, kad destruktinę dearomatozaciją atlieka 320-400°C
 20 temperatūroje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 4,0-12,0 h⁻¹, panaudojant šios sudėties katalizatorių, masės %:

nikelio oksidas	15-25,
molibdeno oksidas	30-50,
silicio dioksidas	8-15,
retųjų žemės metalų oksidai	5-15,
aliuminio oksidas	likusi dalis.

4. Būdas pagal 1 punktą b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad hidrinimą atlieka 300-390°C temperatūroje, esant
tūriniam žaliavos padavimo greičiui 3,0-7,0 h⁻¹,
dalyvaujant aliuminio-kobalto-molibdeno ir aliuminio-
5 nikelio-molibdeno katalizatoriams.