

(19)



(10)

LT 4489 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4489**

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 45/02**

(21) Paraiškos numeris: **97-139**

(22) Paraiškos padavimo data: **1997 08 12**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 12 28**

(45) Patent paskelbimo data: **1999 04 26**

(31, 32, 33) Prioritetas: **97-109332, 1997 06 20, RU**

(72) Išradėjas:

**Albertas Gimbutas, LT
Piotr Timofejevič Ranko, LT
Viktoras Vasilavičius, LT
Michail Vasiljevič Barilčiuk, LT
Lev Nikolajevič Osipov, RU
Natalja Jakovlevna Vinogradova, RU
Aleksandr Jakovlevič Černek, RU
Vladimir Michailovič Kurganov, RU
Kęstutis Ruškys, LT**

(73) Patent savininkas:

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

(74) Patentinis patikėtinis:

Marija Vanda Antanaitienė, 43, a/d 3197, 2022 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Angliavandenilinės žaliavos hidrovalymo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas naftos perdirbimo sričiai ir gali būti panaudotas angliavandenilinės žaliavos, tokios kaip visbrekingo arba krekingo benzinai, hidrovalymui.

Siūlomas būdas apima benzino sumaišymą su dyzeliniu kuru arba vakuuminiu gazoliu ir kontaktavimą su vandenilinėmis dujomis, naudojant aliuminio- nikelio (kobalto) - molibdeno katalizatorių. Prieš sumaišymą benzina, kurio kiekis 2-50 % bendro mišinio kiekio, pakaitina iki 150-200 °C temperatūros, o dyzelinį kurą arba vakuuminį gazolį - iki 340-400 °C temperatūros. Siūlomas būdas leidžia gauti benzina, atitinkantį ekologines normas ir turintį ne daugiau 0,04 masės % sieros, ekologiškai švarų dyzelinį kurą, turintį ne daugiau kaip 0,04

masės % sieros arba vakuuminį gazolį, turintį ne daugiau kaip 0,35 masės % sieros. Siūlomas būdas leidžia pašalinti kaitinimo aparatūros ir katalizatoriaus paviršių užsikopsavimą.

Išradimas priskiriamas naftos perdirbimo sričiai ir gali būti panaudotas angliavandenilinės žaliavos, tokios kaip visbrekingo arba krekingo benzino hidrovalymui.

Žinomas krekingo benzino hidrovalymo būdas sumaišant jį su dyzeliniu kuru arba vakuuminiu distiliatu naudojant aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatorių 360-400°C temperatūroje, bendrame 30-50 atm. slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 1-3 val⁻¹, vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 500 nm³/m³. Benzino išskyrimą iš hidrovalyto produkto atlieka žinomu būdu. Sieros kiekis hidrovalytame benzine sudaro 0,1-0,2 masės % (žiūr. TSRS aut. liud. Nr. 336994).

Žinomo būdo trūkumas - kokso nuosėdos ant katalizatoriaus ir kaitinimo aparatūros paviršių. Tai sumažina hidrovalymo proceso efektyvumą, padidina šilumokaičių ir kaitintuvo užsikoksavimo galimybę.

Sieros kiekis išvalytame benzine sudaro $\geq 0,1$ masės %. Tai viršija leistiną normą ekologiškai švariai produkcijai (0,05 masės %).

Artimiausias siūlomam išradimui yra krekingo benzino valymo nuo sieros ir neprisotintų junginių būdas, kai krekingo benzina sumaišo su dyzeliniu kuru, po to atlieka katalizinį hidrovalymą naudojant aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatorius 360-410°C temperatūroje, 30-50 atm. slėgyje. Katalizatorių užsikoksavimui sumažinti į krekingo benzino ir dyzelinio kuro mišinį prideda katalizinio krekingo arba sulėtinto koksavimo (170-360°C frakcija) lengvųjų gazolių, sudarančių 5-15% žaliavos kiekio. Tuo būdu gauna benzina, turintį 0,02-0,05 masės % sieros (NK - 180°C frakcija) ir jodo skaičių 2-4 g J₂/100 g, ir dyzelinį kurą, turintį 0,05-0,23 masės % sieros (žiūr. TSRS aut. liud. Nr. 1549986).

Šio būdo trūkumas - kaitintuvo ir šilumokaičių paviršių užsikoksavimas dėl vykstančių polimerizacijos reakcijų ir neprisotintųjų angliavandenilių, esančių žaliavoje, kondensacijos.

5

Dėl šių priežasčių hidrovalymas susijęs su didelėmis kapitalinėmis ir eksploatacinėmis sąnaudomis, kurios didina proceso savikainą, mažina jo efektyvumą, trumpina katalizatorių ir įrangos naudingo veikimo laiką, didina tarpremontinį ciklą ir energetinių resursų išėigą. Siūlomo išradimo tikslas yra pagerinti produkto kokybę, geriau išvalant žaliavą, ir pašalinti kaitinimo aparatūros bei katalizatoriaus paviršių užsikoksavimą.

10

15 Tikslas pasiekiamas dėka to, kad siūlomame angliavandenilinės žaliavos hidrovalymo būde, kuriame benzina sumaišo su dyzeliniu kuru arba vakuuminiu distiliatu ir mišinį kontaktuoja su vandenilinėmis dujomis naudojant aliuminio-nikelio (kobalto)-molibdeno katalizatorius padidintoje temperatūroje ir slėgyje, prieš sumaišymą visbrekingo arba krekingo benzina kaitina iki 150-200°C temperatūros, dyzelinį kurą arba vakuuminį distiliatą - iki 340-410°C temperatūros, ir benzino kiekis sudaro 2-50 % bendro mišinio kiekio. Benzino kaitinimą atlieka sumaišydami jį su karštomis vandenilinėmis dujomis. 25 Mišinio hidrovalymą atlieka 300-400°C temperatūroje, bendrame 2,5-4,5 MPa slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 0,5-4,0 val⁻¹, vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 200-500 nm³/m³. Katalizatoriumi 30 naudoja aliuminio-nikelio-molibdeno arba aliuminio-kobalto-molibdeno kompozicijas.

25

20

30

35

Iš pirminės žaliavos gauna hidrovalytą benzina, turintį ne daugiau 0,02-0,04 masės % sieros, jodo sk. 1-2 g J₂/100 g ir dyzelinį kurą, turintį ne daugiau 0,04 masės % sieros arba vakuuminį gazolį, turintį ne daugiau 0,2-0,35 masės % sieros.

Benzino frakcijos gali būti panaudotos kaip žaliava katalizinio riformingo (naftos rafinavimo) įrenginiuose arba kaip prekinio automobilių benzino komponentas. Dyzelinį kurą naudoja kaip prekinį produktą, o vakuuminį gazolį -
5 kaip žaliavą kataliziniam krekingui.

Toliau pateikiami konkretūs siūlomo išradimo pavyzdžiai, kurie paaiškina jį, bet jokia būdu neriboja jo apimtys.

10 1 pavyzdys

Vakarų Sibiro naftos gudrono visbrekingo benzina (50-180°C frakcija), turintį 0,8 masės % sieros ir jodo skaičių 73 g $J_2/100$ g produkto, pakaitina iki 200°C temperatūros ir
15 sumaišo su vakuuminiu gazoliu, pakaitintu iki 360°C (350-560°C frakcija, sieros kiekis 1,5 masės %). Benzino kiekis mišinyje sudaro 2,0% bendro mišinio kiekio.

Atlieka mišinio, turinčio 1,4 masės % sieros ir jodo
20 skaičių 16,3 g $J_2/100$ g produkto, hidrovalymą naudojant aliuminio-nikelio-molibdeno katalizatorių 370°C temperatūroje, 4,5 MPa slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 1,0 val⁻¹, vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 500 nm³/m³. Gauna hidrovalytą produktą, iš kurio žinomu
25 būdu išskiria benzina, turintį 0,03 masės % sieros, jodo skaičių 2 g $J_2/100$ g produkto dyzelinį kurą, turintį 0,04 masės % sieros ir vakuuminį gazolį, turintį 0,35 masės % sieros.

30 2 pavyzdys

Terminio krekingo benzina (NK - 200°C frakcija), turintį 1,1 masės % sieros ir jodo skaičių 90 g $J_2/100$ g produkto pakaitina iki 170°C temperatūros ir sumaišo su dyzeliniu
35 kuru, turinčiu 0,7 masės % sieros ir pakaitintu iki 340°C temperatūros. Benzino kiekis mišinyje sudaro 50% bendro kiekio.

Atlieka mišinio, turinčio 0,9 masės % sieros ir jodo skaičių 50 g $J_2/100$ g produkto, hidrovalymą naudojant aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatorių 300°C temperatūroje, 3,5 MPa slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 3,0 val⁻¹, vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 300 nm³/m³.

Gauna hidrovalytą produktą iš kurio žinomu būdu išskiria benzina, turintį 0,02 masės % sieros ir jodo skaičių 1,0 g $J_2/100$ g produkto ir dyzelinį kurą, turintį 0,04 masės % sieros.

3 pavyzdys

Visbrekingo benzina, turintį 0,8 masės % sieros ir jodo skaičių 73 g $J_2/100$ g produkto, pakaitina iki 150°C temperatūros ir sumaišo su dyzeliniu kuru, turinčiu 0,7 masės % sieros ir pakaitintu iki 355°C temperatūros. Benzino kiekis mišinyje sudaro 25% bendro kiekio.

Atlieka mišinio, turinčio 0,7 masės % sieros ir jodo skaičių 20 g $J_2/100$ g produkto, hidrovalymą naudojant aliuminio-kobalto-nikelio katalizatorių 390°C temperatūroje ir 2,5 MPa slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 4,0 val⁻¹ ir vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 200 nm³/m³.

Gauna hidrovalytą produktą, iš kurio žinomu būdu išskiria benzina, turintį 0,04 masės % sieros ir jodo skaičių 1,0 g $J_2/100$ g produkto, ir dyzelinį kurą, turintį 0,04 masės % sieros.

4 pavyzdys

Visbrekingo benzina, turintį 0,8 masės % sieros ir jodo skaičių 73 g $J_2/100$ g produkto, pakaitina iki 175°C temperatūros ir sumaišo su vakuuminiu gazoliu, turinčiu 1,5 masės % sieros ir pakaitintu iki 380°C temperatūros (virimo ribos 350-560°C). Benzino kiekis mišinyje sudaro 15% bendro kiekio.

5 Atlieka mišinio, turinčio 1,4 masės % sieros ir jodo skaičių 24 g $J_2/100$ g produkto hidrovalymą bendrame 4 MPa slėgyje, 400°C temperatūroje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 0,5 val⁻¹, vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui - 400 nm³/m³.

10 Gauna hidrovalytą produktą, iš kurio žinomu būdu išskiria benzina, turintį 0,02 masės % sieros ir jodo skaičių 1,0 g $J_2/100$ g produkto, dyzelinį kūrą, turintį 0,04 masės % sieros ir vakuuminį gazolį, turintį 0,2 masės % sieros.

5 pavyzdys

15 Termino krekingo benzina (NK.- 200°C frakcija) turintį 1,1 masės % sieros ir jodo skaičių 90 g produkto pakaitina iki 160°C temperatūros ir sumaišo su dyzeliniu kuru, turinčiu 0,7 masės % sieros ir pakaitintu iki 410°C temperatūros. Benzino kiekis mišinyje sudaro 10 % bendro kiekio.

20

Atlieka mišinio, turinčio 0,7 masės % sieros ir jodo skaičių 10 g $J_2/100$ g produkto, hidrovalymą naudojant aliuminio-kobalto-molibdeno katalizatorių 385°C temperatūroje, 3,8 MPa slėgyje, esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 3,5 val⁻¹, ir vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui 350 nm³/m³.

25

30 Gauna hidrovalytą produktą iš kurio žinomu būdu išskiria benzina, turintį 0,02 masės % sieros ir jodo skaičių 1,0 g $J_2/100$ g produkto ir dyzelinį kūrą, turintį 0,04 masės % sieros.

35 Siūlomas būdas leidžia gauti benzina, atitinkanti ekologines normas ir turinti ne daugiau 0,04 masės % sieros, ekologiškai švarų dyzelinį kūrą, turintį 0,04 masės % sieros arba vakuuminį gazolį, turintį 0,35 masės % sieros, kuris, panaudotas kaip žaliava katalizinio krekingo įrenginiuose, leidžia pagaminti automobilių

benzino komponentus, turinčius ne daugiau kaip 0,04 masės % sieros.

- 5 Dar vienas siūlomo angliavandenilinės žaliavos hidrovalymo būdo privalumas yra tas, kad pašalinamas kaitinimo aparatūros sienelių bei katalizatoriaus sluoksnio užsikoksavimas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Angliavandenilinės žaliavos hidrovalymo būdas, kai
benziną sumaišo su dyzeliniu kuru arba vakuuminiu gazoliu
5 ir kontaktuoja su vandenilinėmis dujomis, naudojant aliu-
minio-nikelio(kobalto)-molibdeno katalizatorių padidin-
toje temperatūroje ir slėgyje, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad prieš sumaišymą benzina pakaitina iki 150-200°C
temperatūros, dyzelinį kurą arba vakuuminį gazolį - iki
10 340-410°C temperatūros, ir benzino kiekis mišinyje sudaro
2-50% bendro mišinio kiekio.

2. Būdas pagal 1 punktą b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad naudoja visbrekingo arba krekingo benzina.

15 3. Būdas pagal 1 arba 2 punktą b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad angliavandenilinės žaliavos hidrovalymą atlieka
bendrame 2,5-4,5 MPa slėgyje, 330-400°C temperatūroje,
esant tūriniam žaliavos padavimo greičiui 0,5-4,0 val⁻¹,
20 vandenilinių dujų ir žaliavos santykiui 200-500 nm³/m³.