



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **U** (11) **8776**
(51) **C10G 67/04** (2006.01)
C10G 49/04 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2023/0910.2

(22) 11.09.2023

(45) 12.01.2024, бюл. №2

(72) Искендиоров Болат Жарылкапович; Сагитова Гузалия Фаритовна; Саипов Абдилла Абибуллаевич

(73) Некоммерческое акционерное общество «Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова»

(56) RU 2378322 C1, 10.01.2010

(54) **СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

(57) Полезная модель относится к нефтепереработке для подготовки сырья для процесса гидрооблагораживания с последующим получением моторного топлива высокого качества способом гидроочистки углеводородного сырья.

Целью полезной модели является разработка современных технологий гидрооблагораживания углеводородного сырья, направленной на снижение

энергоёмкости процессов и подобрать оптимальный состав многокомпонентной сырьевой смеси гидрооблагораживания, позволяющий получить целевые продукты высокого качества.

Таким образом, проведенные исследования по выбору оптимального соотношения бензиновой смеси БФППБУ: БАПКН подтвердили, что гидрогенизат, полученный путем гидрооблагораживания смеси бензиновой фракции процесса полукоксования бурого угля Тогусского угольного бассейна и бензина атмосферной перегонки Кумкольской нефти БФППБУ : БАПКН 1: 3 и 1 : 4 при температуре 378°C, давлении – 4,0 МПа, объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ на Al-Ni-Mo катализаторе, может использоваться как сырьё для получения высокооктанового бензина европейского качества путем реформирования с использованием алюмоплатинового катализатора на установке каталитического реформинга.

(19) KZ (13) U (11) 8776

Полезная модель относится к нефтепереработке для подготовки сырья для процесса гидрооблагораживания с последующим получением моторного топлива высокого качества способом гидроочистки углеводородного сырья.

Полезная модель касается способа получения моторного топлива включающего гидрооблагораживанию смеси бензиновой фракций процесса полукоксования бурого угля Тогусского угольного бассейна и бензина атмосферной перегонки Кумкольской нефти на промышленном алюмоникельмолибденовом катализаторе, в оптимальном соотношении 1 : 3, при температуре 378°C, давлении 4,0МПа, объёмной скорости подачи сырья 3,0 ч⁻¹. Полученный гидрогенизат может использоваться как сырьё для получения высокооктанового бензина европейского качества, путем реформирования с использованием алюмоплатинового катализатора на комбинированном комплексе ЛК-бу ТОО «ПКОП» Шымкентского нефтеперерабатывающего завода.

В качестве объектов исследования для гидрооблагораживания были выбраны смеси бензиновых фракций полученного при полукоксовании бурого угля, а также бензиновый дистиллят прямой перегонки высокопарафинистых Кумкольской нефти. В качестве катализатора использованы алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые катализаторы, нашедших широкое применение в промышленности: отечественные – марки ГС-168Ш.

Широкое распространение в качестве сырья для производства компонентов автомобильных бензинов получили продукты каталитического риформинга и крекинга.

Известен способ подготовки сырья для процесса каталитического риформинга, заключающийся в том, что для решения поставленной задачи предлагается способ получения моторного топлива, включающий разделение бензинового дистиллята каталитического крекинга на легкую и тяжелую фракции, гидрооблагораживание тяжелой фракции в

смеси с прямогонной дизельной фракцией, последующее дополнительное гидрооблагораживание выделенной гидроочищенной бензиновой фракции в смеси с прямогонной бензиновой фракцией, то есть выделенную гидроочищенную бензиновую фракцию делят на две части, одну из которых подвергают дополнительному гидрооблагораживанию в смеси с прямогонной бензиновой фракцией, после чего направляют на каталитический риформинг, а другую часть смешивают с легкой фракцией бензинового дистиллята каталитического крекинга и катализатором каталитического риформинга в соотношении, масс. %: 20 : 40 : 40-10 : 30 : 60 соответственно с получением товарного автомобильного бензина [Патент RU 2378322C1, C10G 69/14, C10G 69/08, C10G 69, C10G 65, C10G 63, опубл. 2010.01.10].

К недостаткам данного способа относится невысокий выход моторного топлива, энергоёмкость и трудоёмкость технологических операций.

Целью полезной модели – является разработка современных технологий гидрооблагораживания углеводородного сырья, направленной на снижение энергоёмкости процессов и подобрать оптимальный состав многокомпонентной сырьевой смеси гидрооблагораживания, позволяющий получить целевые продукты высокого качества.

Способ осуществляется следующим образом: в качестве сырья гидрооблагораживания была взята смесь дистиллятных фракций н.к. 160°C полукоксованием бурого угля Тогусского угольного бассейна и бензин прямой гонки (фр.85-180°C) установки атмосферной перегонки высокопарафинистой Кумкольской нефти.

Угольные дистилляты для предотвращения от коррозии ингибировали добавлением 0,01% (масс.) ионола, а также для удаления фенольных соединений экстрагировали 10%-ным и 20%-ным раствором едкого натра.

Таблица 1.

Характеристика исходного бурого угля Тогусского угольного бассейна

Показатели	Бурый уголь Тогусского угольного бассейна
Характеристика исходного угля, %	
зольность	8,00
рабочая влажность	38,30
выход летучих V ^{daf}	50,00
Элементный состав, %	
C ^{daf}	70,38
H ^{daf}	4,30
Содержание группы фузенина	2

Первоначальной стадией процесса гидрооблагораживания угля является приготовление пасты. Смесь подсушенного угля и катализатора

поступает во вращающуюся барабанную пастовую мельницу. Готовят два типа пасты: густую и

жидкую, содержащие соответственно 50-53 и 40-42% твердых частиц.

В качестве «затирочного» масла используют тяжелое (кипящее выше 350°C) масло, получаемое при жидкофазной гидрогенизации.

Особенностью систем жидкофазной гидрогенизации является работа при высоких давлениях и температурах (температура в реакторах жидкофазной гидрогенизации 470-485°C).

Тяжелое масло смешивают с жидким продуктом, выделенным при центрифугировании шлама и со смолой полукоксования сгущенного шлама. Эта

смесь – так называемое «затирочное масло» – подается на приготовление пасты. Получаемое при дистилляции среднее масло используют в качестве сырья для последующей газофазной гидрогенизации, а бензин направляют на стабилизацию (удаление растворенных газообразных углеводородов) и переработку для товарного высокооктанового бензина.

Физико-химические свойства сырья, используемого для гидрооблагораживания представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Физико-химические свойства смеси бензина прямой гонки Кумкольской нефти (БПГ) и бензина полукоксования угля (БПКУ)

Показатели	Ед. измерений г/см ³	Соотношение бензина прямой гонки (БПГ) и бензина полукоксования угля (БПКУ) в сырье (БПГ : БПКУ).				
		0 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	7 : 1
Плотность		0,7230	0,7160	0,7122	0,7095	0,7022
Коэффициент лучепреломления	n_D^{20}	1,4240	1,4170	1,4150	1,4130	1,4110
Содержание серы	% масс.	0,052	0,023	0,020	0,016	0,016
Содержание азота	% масс.	0,0045	0,0027	0,0026	0,0024	0,0023
Содержание непредельных углеводородов	% масс.	46,14	11,53	10,88	8,85	7,16
Фракционный состав: н.к.		57	58	59	55	55
10%		81	84	86	84	83
50%		126	105	115	116	114
90%		166	154	148	147	145
95%		176	163	150	151	153
98%		185	170	165	161	163
к.к		186	171	172	169	168
Фактические смолы		4,4	1,5	1,0	0,8	0,5
Групповой углеводородный состав:	% масс.					
Н-парафиновые		19,31	30,10	32,89	33,10	35,32
Изопарафиновые		6,68	16,37	17,70	18,00	18,51
Нафтеновые		7,23	23,42	22,40	23,10	24,70
Ароматические		19,01	17,05	16,45	15,71	13,80
Неидентифицированные		1,33	1,53	0,48	1,25	0,51

Из таблицы 2 видно, что все образцы сырья (смесь бензинов прямой гонки и полукоксования угля) имеют различные значения плотности, широкий интервал температур кипения от 55÷59°C до 168÷186°C, содержание серы колеблется от 0,016% масс., в смеси бензинов БПГ : БПКУ (7 : 1) до 0,052% масс., в бензине полукоксования угля, содержание азота от 0,0023 до 0,0045% масс.

Содержание фактических смол колеблется от 0,5 до 4,4% наибольшее содержание их приходится на бензин полукоксования угля.

Содержание непредельных углеводородов с повышением концентрации бензина полукоксования

угля в сырье соответственно увеличивается с 7,16% масс., при соотношении БПГ : БК=7 : 1 до 46,1% масс., в чистом бензине полукоксования угля.

Групповой углеводородный состав сырья показывает, что в бензине полукоксования угля (БК присутствуют в большом количестве непредельные углеводороды 46,14% масс).

Гидроочистка данного сырья имеет ряд особенностей, которые заключаются не только в удалении серы и азотосодержащих соединений, но и в насыщении непредельных углеводородов с последующей их изомеризацией.

Пример 1. Гидрооблагораживание проводили на лабораторной установке проточного типа. Промышленный алюмоникельмолибденовый катализатор загружался в реактор, сушился, а затем подвергался к осернению при температуре 200°C сероводородом.

В таблице 3 представлен материальный баланс гидрооблагораживание бензиновой смеси при различных температурах процесса. Гидрооблагораживание проводилась при температурах 300, 330, 355, 378 и 400°C.

Таблица 3.

Материальный баланс гидрооблагораживание бензиновой фракции процесса полукоксования бурого угля Тогусского угольного бассейна и бензина атмосферной перегонки Кумкольской нефти на промышленном алюмоникельмолибденовом катализаторе при различных температурах и давлении 4,0 МПа, объёмная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹

Показатели	Температура, °С				
	300	330	355	378	400
	Количество, % масс.				
Взято:					
1.Бензиновые смеси:					
бензин полукоксования бурого угля и бензин атмосферной перегонки Кумкольской нефти	100	100	100	100	100
2.Водород (100%) на реакцию	1,06	1,08	1,07	1,07	1,08
Итого:	101,06	101,08	101,07	101,07	101,08
Получено:					
Гидрогенизат в т.ч.	98,6	98,5	98,5	98,4	98,2
а) фракция н.к.-85°C	7,0	9,0	10,0	10,0	7,0
б) фракция 85-180°C	91,7	89,5	88,5	88,4	90,2
в) фракция 180°C-к.к.	-	-	-	-	1,0
Углеводородные газы, водород	1,40	1,60	1,60	1,80	1,90
Потери	1,6	0,98	0,97	0,87	0,98
Итого:	101,06	101,08	101,07	101,07	101,08

При гидроочистке, особенно при низких значениях температуры процесса, достигается глубокое насыщение водородом непредельных углеводородов. При температуре 300°C олефиновые углеводороды гидрируются почти полностью, содержание их в гидрогенизате составляет лишь 0,27% масс.

При температуре 378°C получен гидрогенизат с наименьшим содержанием серы 0,001% масс., и азота-0,0001% масс., что вполне соответствует к сырью для получения бензина с высоким октановым числом 93-96 пунктов по исследовательскому методу и отвечает требованиям Евро-3 и Евро-4.

Рассматривая групповой углеводородный состав, можно наблюдать увеличение парафиновых и нафтеновых углеводородов с одновременным уменьшением содержания углеводородов ароматического ряда (до 11,5%), что говорит об интенсивном гидрировании ненасыщенных углеводородов (олефинового и ароматического рядов).

Характеристика и свойства гидроочищенного продукта в зависимости от температуры процесса представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Характеристика свойства гидрогенизата смеси: бензин полукоксования бурого угля и бензина атмосферной перегонки Кумкольской нефти на алюмоникельмолибденовом катализаторе

Показатели	Давление – 4,0 МПа, Объёмная скорость – 1,0ч ⁻¹				
	Температура, °С				
	300	330	355	378	400

Плотность, ρ_{20}^4	0,733	0,733	0,733	0,732	0,736
Фракционный состав, °С					
н.к.	64	67	65	66	63
10%	92	84	85	88	78
50%	122	122	116	118	112
90%	156	160	148	150	156
к.к.	172	182	176	180	182
Групповой углеводородный состав, % масс парафиновые нафтеновые ароматические непредельные	55,85	53,10	53,70	55,0	54,67
	30,71	31,73	33,15	32,90	34,67
	16,17	14,86	12,80	11,50	9,91
	0,27	0,31	0,35	0,43	0,75
Содержание серы, % масс	0,005	0,005	0,003	0,001	0,002
Содержание азота, % масс	0,0008	0,0005	0,0002	0,0001	0,0001

С увеличением давления процесса с 3,0 до 6,0 МПа достигается сравнительная высокая степень гидрооблагораживания бензина от серы, а также достаточно высокая степень гидрирования непредельных углеводородов. Так повышение давления гидроочистки с 3,0 до 6,0 МПа позволило снизить содержание серы в гидрогенизате с 0,009 до 0,002% масс., содержание непредельных углеводородов снижается до 0,2% масс.

С ростом объёмной скорости подачи сырья с 2,0 до 6,0 ч⁻¹ происходит некоторое ухудшение очистки бензина от серы. Содержание серы в гидрогенизате при объёмной скорости – 1,0 ч⁻¹ – 0,0009% масс., а при объёмной скорости 6,0 ч⁻¹ возрастает до 0,008% масс. Это следует объяснить уменьшением степени контакта молекул сырья с активной поверхностью катализатора. При этом происходит интенсивное гидрирование непредельных углеводородов, так как с ростом объёмной скорости в зоне реакции вероятность крекинга углеводородов становится значительно меньше.

Условия процесса гидроочистки поддерживались следующие: температура 378°С, давление 4,0 МПа, объёмная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹. Исследованию подвергали смеси бензинов БФППБУ: БАПКН в соотношениях 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 2,5; 1 : 3; 1 : 3,5; 1 : 4.

Таким образом, проведенные исследования по выбору оптимального соотношения бензиновой

смеси БФППБУ: БАПКН подтвердили, что гидрогенизат, полученный путем гидрооблагораживания смеси бензиновой фракции процесса полукоксования бурого угля Тогусского угольного бассейна и бензина атмосферной перегонки Кумкольской нефти БФППБУ : БАПКН 1: 3 и 1 : 4 при температуре 378°С, давлении – 4,0 МПа, объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹ на Al-Ni-Mo катализаторе, может использоваться как сырьё для получения высокооктанового бензина европейского качества путем реформирования с использованием алюмоплатинового катализатора на установке каталитического риформинга.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ гидроочистки углеводородного сырья, включающий контактирование сырья с алюмоникельмолибденовым катализатором при повышенных температуре и давлении, **отличающийся** тем, что в качестве сырья используют смесь бензиновых фракций процесса полукоксования бурого угля и бензиновых фракций атмосферной перегонки нефти при их соотношении 1:(3-4) соответственно, процесс проводят при температуре 378°С, давлении 4,0 МПа, объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч⁻¹.