



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

263359

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 45/04,

C 10 G 7/00

(22) Prihlášené 19 02 87

(21) PV 1105-87.C

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

HLINŠTÁK KAREL ing., KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc. člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE,
ŠAJMÍR TEODOR ing., TESAŘ ILJA ing. CSc., MAŇAK JIŘÍ ing., BRATISLAVA,
PALKOVÍK MILAN ing., BĀNOVCE nad Ondavou, JANKOVIČ JÚLIUS ing.,
VEĽKÉ KAPUŠANY

(54) Spôsob výroby motorovej nafty

Motorová nafta s obsahom 0,1 až 0,15 % hmot. síry zo strednosírných a vysokosírných rôp sa vyrába atmosférickou alebo atmosféricko-vákuovou destiláciou ropy, pričom sa zníži stredná teplota varu petrolejovej frakcie v rozsahu od 10 do 35 °C v závislosti od hmotnostnej koncentrácie v nej obsaženej síry, ktorá sa zníži na 0,16 až 0,24 %. Ďalej sa odoberá širšia frakcia plynového oleja. Širšia frakcia plynového oleja z tejto alebo inej destilácie sa hydrodesulfurizuje s konverziou síry v plynovom oleji 70 až 98 % a potom sa s užšou petrolejovou frakciou kompaunduje na motorovú naftu. Spôsob vhodný pre rafinérie spracujúce strednosírnú a vysoko-sírnú ropu aj na nízkosírnú motorovú naftu.

Vynález sa týka spôsobu výroby motorovej nafty a tým aj vykurovacej nafty s obsahom 0,1 až 0,15 % hmot. zo strednosírných a vysokosírných rôp, či už atmosférickou alebo atmosféricko-vákuovou destiláciou, s vhodným technologickým usporiadaním spôsobu výroby, prakticky na stávajúcich výrobných zariadeniach s úsporou energií a nových výrobných, zvlášť hydrogenačných zariadení.

Výroba motorovej nafty, či jej získavanie z rôznych nízkosírných rôp je dobre známa, podobne, ako aj z vysokosírných rôp, najmä ak nie je v nej limitovaný obsah síry, resp. zlúčenín síry. Avšak v prípade získavania frakcií vhodných na kompaundovanie motorovej nafty s nízkym obsahom síry je zapotreby ako petrolejovú frakciu, tak aj plynový olej hydrorafinovať, resp. hydrodesulfurizovať /J: A. Kent (Edit.): RiegeIs Handbook of Industrial Chemistry, str. 402 až 414. Van Nostrand Reinhold Company, New York-Cincinnati-Toronto-London-Melbourne (1974); S. K. Ogorodnikov: Spravočnik neftechimika, str. 61-73. Izdatel'stvo "Chimija", Leningrad (1978); L. E. Codd a iní: Materials and Technology, Vol. IV. Petroleum and organic Chemicals. J. H. Longman de Busy, str. 42 až 43. Amsterdam (1972); C. D. Robson (Edit): Modern Petroleum Technology, Part I., str. 388 až 390. John Wiley and Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore (1984)/. Prípadne sa pridávajú, či využívajú na kompaundáciu uhľovodíkové frakcie z hydrokrakovania výkuvových destilátov, ktoré bývajú veľmi hlboko desulfurizované.

Avšak ako použitie produktov hydrokrakovania, tak aj hydrodesulfurizovaných ropných frakcií si vyžaduje osobitné procesy hydrokrakovania alebo hydrorafinácie. Dokonca sa využívajú procesy automatizovaného kompaundovania motorových palív (Hydrocarb. Process 65, No 2, February, str. 75 /1986/), ako motorových benzínov, tak aj motorovej nafty, pričom v tejto sa reguluje nielen obsah síry, viskozita, filtrovateľnosť, teplota zákalu a vznietenia, pričom však v prípadoch spracovávaní sírných rôp súčasťou rafinárskeho zariadenia a procesov spracovania sú odsírovacie jednotky.

Obecne sa motorová nafta so zníženým obsahom síry, napr. nad 0,2 % hmot. vyrába buď jej hydrogenáciou, resp. hydrodesulfurizáciou na požadovanú úroveň obsahu síry alebo petrolejový komponent sa nehydrogenuje a kompaunduje sa s hlboko odsíreným plynovým olejom (napr. pod 0,1 % hmot. síry), pričom v závislosti na hĺbke tohto odsírenia a na požadovanom obsahu síry v motorovej nafte, môže sa časť tohto plynového oleja i nehydrogenovať. To sa spravidla využíva napr. na výrobu motorovej nafty s obsahom 0,4 % hmot. síry. Avšak pri teplote výroby motorovej nafty s obsahom síry na 0,15 % hmot. a menej zo strednosírnej a vysokosírnej ropy sa uvedený spôsob nedá využiť. Preto sa vo všeobecnosti hydrogenuje, resp. hydrodesulfurizuje ako petrolejová frakcia, tak aj frakcia plynového oleja. Teda sú potrebné dva procesy hydrodesulfurizácie.

Avšak podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby motorovej nafty s obsahom síry 0,1 až 15 % hmot. zo strednosírnej a/alebo vysokosírnej ropy, atmosférickou a/alebo atmosféricko-vákuovou destiláciou, pri ktorej sa oddeľujú okrem ropných plynov ľahký i ťažký primárny benzín s teplotou varu do 180 ± 20 °C, ďalej petrolejová frakcia, plynový olej, ktorý sa aspoň sčasti hydrodesulfurizuje pri teplote 300 až 450 °C, tlaku 0,1 až 10 MPa, na katalyzátoroch obsahujúcich najmenej jeden kov a/alebo zlúčeniny kovu VI. a/alebo VIII. skupiny periodického systému prvkov, spravidla na nosiči alebo nosičoch, prípadne sa navyše deparafinizuje, vykurovací olej a prípadne ďalšie užšie ropné frakcie a mazut, sa uskutočňuje tak, že sa zníži stredná teplota varu petrolejovej frakcie v rozsahu od 10 do 35 °C v závislosti od hmotnostnej koncentrácie v nej obsaženej síry, ktorá sa zníži na 0,16 až 0,24 % hmot., ďalej sa odoberá širšia frakcia plynového oleja v zvýšenom výťažku, pričom táto frakcia plynového oleja so zníženou koncentráciou síry o 5 až 25 % rel. sa vedie samostatná a/alebo plynový olej z iných destilácií ropy na hydrodesulfurizáciu s konverziou síry v plynovom oleji 70 až 98 % a ďalej sa s užšou petrolejovou frakciou kompaunduje na motorovú naftu s obsahom síry 0,1 až 0,15 % hmot.

Výhodou spôsobu výroby motorovej a tým aj vykurovacej nafty podľa tohto vynálezu

opierajúceho sa o zistenie, že závislosť obsahu síry vyjadrená v % hmot. na ose x, ktorá zahrňuje všetky formy síry a jej zlúčenín, od strednej teploty varu na osi y ropných uhľovodíkov, resp. stredných teplôt varu frakcií rôp hlavne strednosírných a vysokosírných má definovaný poloparabolický tvar.

Exaktné poznanie tejto závislosti umožňuje na štandardnom destilačnom zariadení primárneho spracovania ropy vyrobiť petrolejovú frakciu o nižšom obsahu síry vhodnú na priamu kompaundáciu s hydrorafinovaným plynovým olejom na motorovú naftu s obsahom síry 0,1 až 0,15 % hmot. Ďalší vyšší účinok oproti známemu stavu techniky spočíva v zlepšení podmienok pre hydrorafináciu plynového oleja, čo je vplyvom "ťahania" "ľahšieho" petroleja a tým nižšej koncentrácie síry v plynovom oleji vedenom na hydrodesulfurizáciu. Potom úspora hydrogenačnej kapacity alebo celého technologického stupňa hydrosulfurizácie petroleja. Ďalej je to úspora energií, hlavne tepelnej, zníženie potrieb počtu zásobníkov, zvýšenie výrobnosti motorovej nafty bez nárokov na výstavbu nových zariadení ako aj zvýšenie flexibility výroby motorovej nafty rôznych kvalít a špeciálnych požiadaviek odberateľov.

Spôsobom podľa tohto vynálezu možno spracovávať strednosírne ropy u ktorých závislosť obsahu síry vo frakciách uhľovodíkov stúpa "parabolicky" so strednou teplotou varu, ako napr. zmes romaškinskej ropy so západosibírskejšírnoparafinickými ropami, u ktorých pre závislosť obsahu síry x (v % hmot.) od strednej teploty varu frakcií y (v °C) platí empirický vzťah $y = (310 \pm 25) \sqrt[4]{x}$.

Ako hydrogenačné, resp. hydrodesulfurizačné katalyzátory sa využívajú katalyzátory na báze kovov VI. a VIII. skupiny periodického systému, predovšetkým na báze volfrámu, molybdénu, chrómu, kobaltu a niklu, zriedkavejšie tiež platiny. Tie bývajú buď vo forme kovov, častejšie však vo forme oxidov, najmä však kovov alebo oxidov na nosičoch. Vodík má byť čo najčistejší. Prijateľné prímеси v ňom však môžu tvoriť inerty a plynne nasýtené uhľovodíky. Hydrodesulfurizácia plynového oleja môže byť spojená s dealkanizáciou, či už cez intermediárne adukty s močovinou alebo adsorpčnodesorpčným postupom pomocou molekulových sít, prípadne katalytickou deparafinizáciou (selektívnym hydrokrakovaním).

Ako komponent kompaundovanej nafty spôsobom podľa tohto vynálezu možno až do 50 % využiť aj frakcie uhľovodíkov z hydrokrakovania s teplotou varu od 160 do 360 °C, prípadne syntetické alkylbenzény a alkylcyklohexány a iné alkylaromatické a nafténické uhľovodíky.

Spôsob hydrogenácie, resp. hydrodesulfurizácie plynového oleja sa síce môže uskutočňovať pretržite i polopretržite, ale najvhodnejšia je kontinuálna hydrodesulfurizácia. Pritom na kompaundovanie možno pochopiteľne využiť hydrogenovaný, či rafinovaný plynový olej aj z iných jednotiek a rafinérií. Treba však dbať, aby desulfurizácia plynového oleja prebehla s konverziou minimálne 70 %.

Do motorovej a tým aj vykurovacej nafty vyrobenej podľa tohto vynálezu možno pridávať obvyklé aditívy, ako depresanty, antiokorozívne prísady, prísady proti čadivosti ap.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Atmosférickou destiláciou zmesi romaškinskej a západosibírskejších sírno-parafinických rôp sa získava okrem rafinérskych plynov frakcia s t.v. 35 až 180 °C, tvoriaca primárny benzín, v množstve okolo 18 % hmot., ďalej s t.v. 180 až 280 °C ako petrolejová frakcia v množstve okolo 12 % hmot., resp. frakcia o t.v. 240 až 360 °C ako frakcia plynového oleja v množstve okolo 15 %, resp. frakcia vykurovacieho oleja ľahšieho s t.v. nad 320 °C v množstve okolo 7 % hmot. a zvyšok tvorí mazut.

Motorová, resp. vykurovacia nafta s obsahom max. 0,4 % hmot. síry sa vyrába kompaundáciou plynového oleja s obsahom síry 0,9 až 1,0 % hmot. s petrolejovou frakciou s obsahom síry 0,3 až 0,4 % hmot. a s hydrogenovaným plynovým olejom s obsahom síry 0,15 až 0,2 % hmot.

Kvalitnejšia motorová nafta s obsahom síry max. 0,2 % hmot. sa vyrába kompaundáciou petrolejovej frakcie v množstve 35 až 50 % hmot., s obsahom síry 0,32 % hmot. a s hydrogenovaným plynovým olejom v množstve 65 až 50 % hmot. s obsahom síry 0,1 až 0,15 % hmot.

Hydrogenácia, resp. hydrodesulfurizácia plynového oleja s obsahom 0,99 % hmot. síry sa uskutočňuje kontinuálne na kobalt-molybdénovom katalyzátore pri teplote 340 až 380 °C, tlaku 4 až 4,6 MPa, pri pomere suroviny k cirkulačnému vodíku čistoty 80 až 90 % obj. = $1 \text{ m}^3 : 250 \text{ až } 300 \text{ m}_n^3$ a priestorovej rýchlosti suroviny - plynového oleja = $0,5 \text{ h}^{-1}$ (2 m^3 plynového oleja na 1 m^3 katalyzátora za hodinu). Obsah síry v hydrorafinovanom plynovom oleji je 0,1 až 0,15 % hmot., v závislosti od teploty hydrorafinácie, zaťaženia katalyzátora, resp. priestorovej rýchlosti a aktivity, resp. vyčerpanosti katalyzátora. Na dosiahnutie obsahu 0,1 % hmot. síry v hydrogenovanom plynovom oleji je zapotreby spravidla teplota hydrogenácie 370 až 395 °C.

Pre potreby ďalšieho zníženia obsahu síry v motorovej nafte na hodnotu max. 0,15 % hmot. je zapotreby kompaundovať 55 % hmot. hydrogenovaného plynového oleja s obsahom 0,1 % hmot. síry, 20 % hmot. hydrogenovaného petroleja s obsahom síry 0,05 % hmot. a 25 % hmot. nehydrogenovaného petroleja s obsahom 0,32 % hmot. síry. Takáto motorová nafta má obsah síry 0,145 % hmot. Na jej výrobu je zapotreby okrem hydrogenácie plynového oleja aj hydrogenácia petroleja.

Destiláciou zmesi romaškinskej a západosibírskej sírno-parafinických rôp sa získava "poloparabolická" závislosť "x" obsahu síry v ropnej frakcii (v % hmot. síry) so stúpajúcou strednou teplotou varu "y" frakcie (v °C), znázornená na obr. 1. Tak pre závislosť strednej teploty varu frakcie y (v °C) od obsahu síry x (v % hmot.) platí empirická rovnica $y = (308 \pm 12) \sqrt{x}$.

Znamená to, že výrazný vzrast obsahu síry je zrejmy pri pomerne malom zvyšovaní teploty varu frakcií a naopak.

Tak sa petrolejová frakcia jíma od t.v. 180 °C len po 265 °C tak, že obsah síry v nej je 0,22 % hmot. Získa sa tak o znížené množstvo petroleja viac plynového oleja, ale obsah síry v ňom je tiež nižší. Tento sa vedie na hydrodesulfurizáciu za uvedených podmienok a získa sa hydrogenovaný plynový olej s obsahom síry 0,1 % hmot.

Schématické znázornenie hydrogenácie, resp. hydrodesulfurizácie plynového oleja je znázornené na obr. 2.

Plynový olej zo zásobníka 1 sa vedie príivodom 2 na sanie nástrekového čerpadla 3 a z neho výtlakom cez výmenník (utizátor) tepla 4 cez ohrevnú pec 5, v ktorej sa predohreje na teplotu 340 až 380 °C príivodom 6 do reaktora 7 s obsahom kobaltmolybdénového alebo nikel-molybdénového katalyzátora. Z reaktora 7, pracujúcom pri tlaku 4,1 MPa sa odvádza surový dehydrogenát odvodom 8 cez výmenník (utilizátor) tepla 4 a z neho odvodom 9 cez chladič 10 do separátora 11, z ktorého pri teplote 45 °C a tlaku 3,6 MPa oddelený plyn - v podstate vodík sa odvádza potrubím 12 do cirkulačného kompresora 13 a z neho do príivodu 2 plynového oleja. Čerstvý vodík sa privádza príivodom 14. Kvapalný podiel sa zo separátora 11 vedie trasou 15 cez výmenník tepla 16 do stripovacej kolony 17, do ktorej sa z vyvarovacej, resp. "reboilovacej" pece 18 privádza predohriaty hydrogenovaný plynový olej, pričom hlavou stripovacej kolony 17 sa odvádza potrubím 19 sírovodík a ľahké uhľovodíky a spodom, potrubím 20 cez výmenník tepla 16 a chladič 21, odvodom 20 hydrogenovaný plynový olej.

Kompaundáciou takto získaného petroleja v množstve 37 % hmot. a s obsahom síry 0,22 %

hmot. s hydrogenovaným plynovým olejom v množstve 63 % hmot. a obsahom síry 0,1 % hmot. sa získa motorová nafta s obsahom síry 0,144 % hmot., splňujúca tiež všetky ostatné kvalitatívne parametre podľa ČSN 65 6506.

P r í k l a d 2

Postupuje sa s menšími odchýlkami v technologických parametroch podobne ako v príklade 1. Pre kompaundáciu motorovej nafty na obsah 0,2 % hmot. síry sa jímá petrolejová frakcia so začiatkom destilácie 169 °C, pričom do teploty 189 °C vydestiluje 10 % obj., do teploty 217 °C už 50 % obj., do teploty 255 °C 90 % obj. petroleja, s koncovou teplotou destilácie 291 °C. Hustota petroleja je 89 kg.m⁻³ a obsah síry v ňom 0,29 % hmot.

Plynový olej je so začiatkom destilácie 203 °C, pričom 10 % obj. vydestiluje do teploty 248 °C, 50 % obj. do teploty 294 °C, 90 % obj. do teploty 348 °C a koniec destilácie 360 °C/93 %. Hustota plynového oleja je 851 kg.m⁻³ a obsah síry v ňom 0,92 % hmot. Jeho hydrogenácia, resp. hydrodesulfurizácia sa uskutočňuje pri teplote 380 °C, tlaku 4,1 MPa, za použitia vodíka čistoty 87 %, pri pomere nastrekovaného plynového oleja k cirkulačnému plynu 1 m³:250 m_n³ a priestorovej rýchlosti 0,1 h⁻¹. Obsah síry v hydrogenovanom plynovom oleji je 0,1 % hmot.

Pre kompaundovanie motorovej nafty s obsahom síry do 0,15 % hmot. sa jímá petrolejová frakcia so začiatkom teploty destilácie 166 °C, pričom 10 % obj. vydestiluje do t.v. 189 °C, 50 % obj. do t.v. 209 °C, 90 % obj. do t.v. 247 °C s koncom destilácie 275 °C. Hustota získaného petroleja = 804 kg.m⁻³ a obsah síry = 0,22 % hmot.

Plynový olej je so začiatkom destilácie 196 °C, pričom 10 % obj. sa vydestiluje do teploty 231 °C, 50 % obj. do teploty 283 °C, 90 % obj. do teploty 341 °C, s koncom destilácie pri 360 °C/97 %. Hustota plynového oleja = 846 kg.m⁻³ a obsah síry = 0,81 % hmot.

Jeho hydrogenáciou pri teplote 380 °C, tlaku 4,1 MPa a priestorovej rýchlosti 0,5 h⁻¹ sa získa hydrodesulfurizovaný plynový olej s obsahom síry 0,080 % hmot. síry.

Kompaundovaním 40 % hmot. petroleja s 0,22 % hmot. síry so 60 % hmot. hydrogenovaného plynového oleja s 0,08 % hmot. síry sa dostane kvalitná motorová nafta s obsahom 0,130 % hmot. síry. Kompaundovaním s 35 % hmot. petroleja a 65 % hmot. hydrogenovaného plynového oleja sa dostáva motorová nafta s 0,129 % hmot. síry.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby motorovej nafty s obsahom síry 0,1 až 15 % hmot. zo strednosírnej a/alebo vysokosírnej ropy, atmosférickou a/alebo atmosféricko-vákuovou destiláciou, pri ktorej sa oddeľujú okrem ropných plynov ľahký a ťažký primárny benzín s teplotou varu do 180 ± 20 °C, ďalej petrolejová frakcia, plynový olej, ktorý sa aspoň sčasti hydrodesulfurizuje pri teplote 300 až 450 °C, tlaku 0,1 až 10 MPa, na katalyzátoroch obsahujúcich najmenej jeden kov a/alebo zlúčeniny kovu VI. a/alebo VIII. skupiny periodického systému prvkov, spravidla na nosiči alebo nosičoch, prípadne sa navyše deparafinizuje, vykurovací olej a prípadne ďalšie užšie ropné frakcie a mazut, vyznačený tým, že sa zníži stredná teplota varu petrolejovej frakcie v rozsahu od 10 do 35 °C v závislosti od hmotnostnej koncentrácie v nej obsaženej síry, ktorá sa zníži na 0,16 až 0,24 % hmot., ďalej sa odoberá širšia frakcia plynového oleja v zvýšenom výťažku, pričom táto frakcia plynového oleja so zníženou koncentráciou síry o 5 až 25 % rel. sa vedie samotná a/alebo plynový olej z iných destilácií ropy na hydrodesulfurizáciu s konverziou síry v plynovom oleji 70 až 98 % a ďalej sa s užšou petrolejovou frakciou kompaunduje na motorovú naftu s obsahom síry 0,1 až 0,15 % hmot.



