



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008152270/04**, **30.12.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2008(45) Опубликовано: **27.09.2010** Бюл. № **27**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 6004454 A**, **21.12.1999**. **EP 145105 B1**,
27.01.1993. **JP 200198471 A**, **24.07.2001**. **RU**
2087523 C1, **20.08.1997**. **RU 2219220 C2**,
20.12.2003.

Адрес для переписки:

**119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
оф.59, ИНСХ РАН, руководителю группы
патентной защиты Г.Ф. Ивановой**

(72) Автор(ы):

**Кадиев Хусаин Магамедович (RU),
Хаджиев Саламбек Наирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) (RU),
Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности и
торговли Российской Федерации
(МИНПРОМТОРГ РОССИИ) (RU)**

**(54) СПОСОБ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ОСТАТКОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нефтехимии, и более конкретно к способам гидрогенизационной переработки высокомолекулярного углеводородного сырья. Изобретение касается способа гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков в присутствии распределенного в сырье молибденсодержащего катализатора, при повышенной температуре и давлении водорода. Сырье предварительно гомогенизируют в смеси с модификатором, в качестве которого используют нефтяные фракции вторичного происхождения, при температуре **80-95°C**, вводят

молибденсодержащий прекурсор катализатора и поверхностно-активное вещество - лецитин, полученную смесь диспергируют до образования устойчивой эмульсии со средним диаметром капель, равным **45-260 нм**, и проводят гидрогенизацию, затем из продуктов реакции выделяют дистиллятные фракции, выкипающие при температуре до **520°C**, и остаток, выкипающий при температуре выше **520°C**, и, возможно, возвращают остаток в рецикл в количестве **5-60% масс.** на стадию диспергирования. Технический результат - увеличение выхода светлых фракций, уменьшение коксообразования. **2 з.п. ф-лы, 2 табл.**

RU 2 400 525 C1

RU 2 400 525 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2008152270/04, 30.12.2008**(24) Effective date for property rights:
30.12.2008(45) Date of publication: **27.09.2010 Bull. 27**

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr., 29, of.59,
INSKh RAN, rukovoditelju gruppy patentnoj
zashchity G.F. Ivanovoj**

(72) Inventor(s):

**Kadiev Khusain Magamedovich (RU),
Khadzhiev Salambek Naibovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Ordena
Trudovogo Krasnogo Znameni Institut
neftkhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva
RAN (INKhS RAN) (RU),
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli Rossijskoj Federatsii (MINPROMTORG
ROSSII) (RU)**

(54) HYDROGENATION REFINING METHOD OF HEAVY OIL RESIDUES

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention refers to hydrogenation refining method of heavy oil residues in presence of molybdenum-containing catalyst distributed in raw material, at increased temperature and hydrogen pressure. Raw material is pre-homogenised in mixture with modifier, and oil fractions of secondary origin are used as the latter, at temperature of 80-95°C; there introduced is molybdenum-containing precursor of catalyst and surface-active substance -

lecitin; the obtained mixture is dispersed till stable emulsion with average diametre of drops, which is equal to 45-260 nm, is formed, and hydrogenation is performed; then distillate fractions boiling at up to 520°C and residue boiling at the temperature of more than 520°C is extracted from reaction products, and the residue is returned to the re-cycle in quantity of 5-60 wt % to dispersion stage.

EFFECT: increasing yield of light fractions, decreasing coke formation.

3 cl, 12 ex, 2 tbl

Предлагаемое изобретение относится к области нефтехимии, и более конкретно к способам гидрогенизационной переработки высокомолекулярного углеводородного сырья, в частности высококипящих остатков переработки нефти, природных битумов, битуминозных песков, угля и др., и может быть использовано в промышленности для переработки углеродсодержащего сырья с получением углеводородного газа, бензиновых и дизельных фракций, вакуумного газойля, других нефтехимических продуктов и полупродуктов.

Гидрогенизационная переработка тяжелого углеводородного сырья - одно из основных направлений эффективного преобразования тяжелых углеводородов в легкие и средние дистилляты, полупродукты и продукты с более низкой температурой кипения.

Обычно в процессе используют гетерогенный катализатор, в котором сульфид кобальта, молибдена или никеля нанесен на окись алюминия.

В процессе переработки высокомолекулярные компоненты сырья адсорбируются на поверхности катализатора, блокируя поры и активные центры катализатора, что сопровождается быстрым снижением его активности в реакции гидрогенизации. Асфальтосмолистые вещества и металлоорганические соединения, содержащиеся в тяжелом нефтяном сырье, также, осаждаясь на поверхности катализатора, дезактивируют его. По этим причинам с утяжелением сырья резко сокращается срок службы катализатора. Необходимость поддерживать высокое парциальное давление водорода является характерной особенностью этих процессов.

Известен способ переработки тяжелых углеводородов, описанный в патенте США № 4134825, кл. 208-108, 1979, который осуществляют в присутствии маслорастворимых соединений Mo, V или Cr. В качестве последних используют соли смоляной и нафтеновой кислот, содержащие указанные металлы. Маслорастворимое соединение превращают в катализатор путем предварительного нагрева раствора этого соединения в интервале температур 325-415°C и давлении 3,5-35 МПа в присутствии водородсодержащего газа, в котором содержится 1-90% мол. сероводорода. Затем нефтепродукт с содержащимся внутри него твердым коллоидным катализатором вводят в зону гидроконверсии, осуществляемую при температуре 343-538°C и парциальном давлении водорода 3,5-35 МПа.

Недостатком описанного способа является невысокая активность, необходимость и сложность предварительной подготовки катализатора и, как следствие, его высокая стоимость.

В патенте US №4637870 описан процесс гидропревращения тяжелого нефтяного сырья, в котором в качестве катализатора используют фосфорную кислоту, добавляемую к водному раствору фосфомолибденовой кислоты. Полученную смесь смешивают с углеводородным материалом для формирования концентрата предвестника катализатора.

Раствор предшественника катализатора обезвоживают, сульфидируют, смешивают с исходным сырьем - тяжелой нефтью или мазутом - и подают в реактор для осуществления реакции гидрогенизации.

В патенте упомянуто, что фосфомолибденовая кислота обычно содержит атомное соотношение P/Mo в пределах от 0,08:1 до 0,01:1,1, и если фосфорную кислоту добавляют к фосфомолибденовой кислоте в количестве, достаточном для снижения выхода кокса, то необходимо обеспечить атомное соотношение P/Mo в растворе в пределах от 0,12:1 до 0,45:1.

Недостатком этого способа является низкая активность, высокий уровень

коксования, сложность приготовления и введения катализатора в сырье перед реактором, а также высокая стоимость получаемого катализатора.

В способе предлагается каталитическое гидрирование / Патент США № 4172814, кл. 208-108, 1979/ с использованием металлического катализатора, эффективно диспергированного в реакционной смеси. Согласно этому способу водный раствор катализатора диспергируют в несмешивающемся с ним углеводороде, который затем подвергают гидрогенизации при 400-500°C и давлении 3,5-35,0 МПа. В качестве катализатора используют соли Mo, Ni, Co, Fe, W или их смеси. Количество молибдена составляет 0,01-0,1%. В смешанных катализаторах металлы присутствуют в равном атомном отношении.

Недостатками известного способа является то, что гидрогенизация тяжелых нефтепродуктов по этому способу приводит к повышенному коксообразованию и низкому выходу светлых (легких) фракций, способ технически сложен и неэкономичен.

Наиболее близким техническим решением является способ гидрокрекинга нефти и мазута, описанный в патенте США 6004454. В нем предложен катализатор рассеянного типа для каталитического гидрокрекинга необработанной нефти и мазута, метод подготовки и процесс гидрокрекинга в суспендированном слое предлагаемого катализатора. Катализатор содержит Mo в количестве 2-15% вес., Ni в количестве 0.1-2% вес. и P в количестве 0.1-3% вес.

Способ подготовки катализатора заключается в растворении окиси или соли соответствующего металла в воде. Процесс представляет собой смешивание необработанной нефти и исходного сырья - мазута с катализатором, нагревание смеси и введение смеси в реактор, проведение реакции гидрокрекинга при 380-460°C под давлением водорода 10-15 МПа, катализатор добавляют в количестве, необходимом для обеспечения содержания активного металла, равного 150-1500 ppm.

Выход дистиллятных фракций в процессе около 70% масс. в основном без коксообразования.

Недостатками предлагаемого процесса являются низкий выход дистиллятных фракций, а также использование дорогостоящего аппаратного оформления, обусловленное применением высокого давления процесса, и увеличение затрат.

Задача изобретения заключается в разработке способа гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющего увеличить выход светлых фракций получаемых полупродуктов и продуктов, уменьшить коксообразование.

Поставленная задача решается тем, что в способе гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков в присутствии распределенного в сырье молибденсодержащего катализатора, при повышенной температуре и давлении водорода сырье предварительно гомогенизируют в смеси с модификатором, в качестве которого используют нефтяные фракции вторичного происхождения, при температуре 80-95°C, вводят молибденсодержащий прекурсор катализатора и поверхностно - активное вещество-лецитин, полученную смесь диспергируют до образования устойчивой эмульсии со средним диаметром капель, равным 45-260 нм, и проводят гидрогенизацию, затем из продуктов реакции выделяют дистиллятные фракции, выкипающие при температуре до 520°C, и остаток, выкипающий при температуре выше 520°C, и, возможно, возвращают остаток в рецикл в количестве 5-60% масс. на стадию диспергирования.

Молибденсодержащий прекурсор катализатора промотируют соединениями кобальта и/или никеля, взятыми в количестве 0,1-1,0 атомов по сумме металлов-промоторов на атом молибдена.

Процесс ведут при температуре 420-460°C и давлении водорода 3-10 МПа, со скоростью подачи водорода в реакционную зону, равной 500-1500 нл (H₂)/л (исходного сырья).

5 Продукты реакции сепарируют от газа с получением по крайней мере 85% дистиллятных фракций с температурой кипения ниже 520°C.

Активация тяжелого нефтяного сырья при химико-механическом воздействии в присутствии модификаторов, обладающих сродством к асфальтенам, приводит к структурным изменениям, связанным с физико-химическими процессами с участием атомов и наночастиц, асфальтенов в дисперсной фазе коллоидной системы. Гомогенизация и диспергирование осуществляют с помощью аппаратов за счет использования гидродинамических эффектов сверхзвуковых парожидкостных течений или виброкавитационных процессов, характеризующихся наличием высоких напряжений и скоростей сдвига, высокочастотных пульсаций потока и любых других способов эффективного смешения.

15 Нижеследующие примеры иллюстрируют предлагаемое изобретение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

Пример 1

20 Гудрон (сырье 1) с характеристиками, представленными в таблице 1, в количестве 1000 г смешивают с 2% водным раствором молибденсодержащего прекурсора катализатора и полученную смесь диспергируют до образований устойчивой эмульсии со средним диаметром капель 663 нм.

25 Затем проводят гидрогенизационную переработку на проточной пилотной установке производительностью до 0,25 кг/час при температуре 450°C, давлении 7,0 МПа, скорости подачи водорода в реакционную зону, равной 900 нл (H₂)/л сырья.

30 Продукты гидрогенизации сепарируют на газ и жидкие фракции гидрогенизации, которые разделяют на дистиллятные фракции, выкипающие до 520°C, и остаток, выкипающий при температуре выше 520°C.

При переработке гудрона предлагаемым способом получают 71,1% фракций, выкипающих до 520°C, коксообразование - 1,32.

Пример 2

35 Гудрон (сырье 1) с характеристиками, представленными в таблице 1, в количестве 900 г смешивают с 100 г (1% масс.) модификатора 1, в качестве которого используют газойль каталитического крекинга (характеристики представлены в таблице 1), и поверхностно-активным веществом (лецитин), гомогенизируют при температуре 80°C, вводят молибденсодержащий прекурсор катализатора из расчета 0,05% масс. молибдена на сырье, диспергируют до образования эмульсии с диаметром капель 60 нм, затем проводят гидрогенизационную переработку в условиях аналогично примеру 1, продукты реакции разделяют на фракции до 520°C и выше 520°C.

45 Выход фракций до 520°C составляет 73,4% масс. Коксообразование - 0,71%.

Пример 3

50 Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 2, но берут рецикл 8,0% масс. от остатка выше 520°C, 2% масс. на сырье модификатора 1 и ПАВ в количестве 0,05% и смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 45 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 81,6% масс. Коксообразование - 0,15%.

Пример 4

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 3, но

берут рецикл 5,0% масс., 3% масс. на сырье модификатора 2 (экстракт селективной очистки масел) и ПАВ в количестве 0,01%, смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 210 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 77,3% масс. Коксообразование - 0,45%.

Пример 5

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 4, но в качестве сырья используют более тяжелые нефтяные остатки, чем гудрон, полученные из высоковязких нефтей, характеристики которых приведены в таблице 1 (графа - сырье 2). Сырье 2 смешивают с 4% масс. на сырье модификатора 1 и ПАВ в количестве 1,0%, смесь гомогенизируют и диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 130 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 76,3% масс. Коксообразование - 0,87%.

Пример 6

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 2, но при температуре в зоне реакции 440°C, берут рецикл 15,0% масс. модификатор 1 в количестве 2% масс, на сырье и ПАВ в количестве 0,001%, смесь гомогенизируют, вводят прекурсор катализатора, содержащий молибден и кобальт из расчета 0,05% масс. суммы металлов на сырье и диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 50 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 79,1% масс. Коксообразование - 0,38%.

Пример 7

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 6, но при температуре в зоне реакции 446°C и берут рецикл 20,0% масс., прекурсор катализатора, содержащий молибден и никель из расчета 0,05% масс. суммы металлов на сырье и диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 76 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 80,3% масс. Коксообразование - 0,35%.

Пример 8

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 3, но берут ПАВ в количестве 0,5% и возвращают на рецикл 10% остатка выше 520°C, смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 85 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 82,2% масс. Коксообразование - 0,33%.

Пример 9

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 8, но берут модификатор 2 в количестве 2% и ПАВ в количестве 0,01% и возвращают на рецикл 25% остатка выше 520°C, смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 180 нм, затем проводят гидрогенизацию. Выход фракций до 520°C составляет 78,8% масс. Коксообразование - 0,38%.

Пример 10

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 8, но берут ПАВ в количестве 0,01% и возвращают на рецикл 50% остатка выше 520°C, смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 260 нм, затем проводят гидрогенизацию. В качестве сырья используют сырье 2.

Выход фракций до 520°C составляет 87,6% масс. Коксообразование - 0,40%.

Пример 11

Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 9, но при давлении 9,0 МПа, берут рецикл 60,0% масс. и смесь диспергируют с получением

эмульсии со средним диаметром капель 220 нм, затем проводят гидрогенизацию. В качестве сырья используют сырье 2.

Выход фракций до 520°C составляет 89,2% масс. Коксообразование - 0,43%.

Пример 12

5 Подготовку сырья и процесс гидрогенизации проводят аналогично примеру 9, но берут 3,5 модификатора 1 и смесь диспергируют с получением эмульсии со средним диаметром капель 120 нм, затем проводят гидрогенизацию. В качестве сырья используют сырье 2.

10 Выход фракций до 520°C составляет 78,7% масс. Коксообразование - 0,28%.

Таким образом, предложенный способ гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков позволяет увеличить выход светлых фракций до 89,2% по сравнению с 70% по способу-прототипу и снизить коксообразование до 0,15% по сравнению с 1,32% по способу-прототипу.

15 Способ применим к такому сырью как асфальтиты, вакуумные и атмосферные остатки перегонки нефти, тяжелые остатки термокаталитических процессов.

Таблица 1

Состав и свойства сырья и модифицирующих добавок

Наименование показателя	Ед. изм.	Сырье 1	Сырье 2	модификатор 1	модификатор 2
Плотность при 20°C	кг/см ³	997,3	1,013	0,980	993,8
Молекулярный вес	един.	790	812	312	230
Содержание серы	% масс.	2,4	4,06	2,31	1,87
Коксуемость по Конрадсону	% масс.	17,3	26,2	-	1,5
Температура застывания	°C	+31	39	+11	+16
Содержание фракций до 520°C	% масс.	2,0	17,2	98	98,0
Вязкость кинематическая при 80°C	мм ² /сек	931	1240	3,2	4,4
Углеводородный состав:	%				
Парафинонафthenовые	масс.	10,2	16,7	20,4	29,8
Ароматические		53,5	30,3	75,2	69,3
Смоли		23,4	36	4,2	0,9
Асфальтены		8,1	17,0	0,1	

Таблица 2

Примеры гидрогенизационной переработки.

№	Параметры режима, наименование продуктов и показатели процесса	Номера примеров											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Сырье	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	2	2
2	Температура, °C	450	450	450	450	450	440	446	450	450	450	450	450
3	Давление, МПа	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	9,0	9,0
4	Подача водорода, нл (Н ₂)/л (сырья)	900	900	800	900	900	900	900	1000	1000	1000	1000	1000
5	Тяжелые нефтяные остатки (Сырье 1 или 2), % масс.	100,0	99,0	98,0	97,0	96,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	98,0	96,5
6	Рецикл остаток >520°C, % масс. от выхода остатка	-	-	8,0	5,0	5,0	15,0	20,0	10,0	25,0	50	60	-
6	Модификатор 1, % масс.	-	1,0	2,0	-	4,0	2,0	2,0	2,0	-	2,0	-	3,5
7	Модификатор 2, % масс.	-	-	-	3,0	-	-	-	-	2,0	-	2,0	
8	ПАВ лецитин, %масс.	-	0,01	0,05	0,01	1,0	0,001	0,001	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01
9	Прекурсор катализатора, %	2% масс. из расчета Мо - 0,05% масс. на сырье					Мо	Мо	2% масс из расчета Мо - 0,05% масс. на сырье				
							Со*	Ni**					

Продолжение таблицы 2

10	Средний диаметр частиц эмульсии, нм	663	60	45	210	130	50	70	85	180	260	220	120
----	-------------------------------------	-----	----	----	-----	-----	----	----	----	-----	-----	-----	-----

Результаты гидрогенизационной переработки													
11	Выход фракций до 520°C, %	71,1	73,4	81,6	77,3	76,8	79,1	80,3	82,2	78,8	87,6	89,2	78,7
12	Коксообразование, % масс.	1,32	0,71	0,15	0,45	0,87	0,38	0,35	0,33	0,38	0,40	0,43	0,28
* В примере 6 прекурсор катализатора содержит молибден (0,025% масс.) и кобальт (0,025% масс.) из расчета 0,05% масс. суммы металлов на сырье													
** В примере 7 прекурсор катализатора содержит молибден (0,025% масс.) и никель (0,025% масс.) из расчета 0,05% масс. суммы металлов на сырье													

Формула изобретения

1. Способ гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков в присутствии распределенного в сырье молибденсодержащего катализатора, при повышенной температуре и давлении водорода, отличающийся тем, что сырье предварительно гомогенизируют в смеси с модификатором, в качестве которого используют нефтяные фракции вторичного происхождения, при температуре 80-95°C, вводят молибденсодержащий прекурсор катализатора и поверхностно-активное вещество-лецитин, полученную смесь диспергируют до образования устойчивой эмульсии со средним диаметром капель, равным 45-260 нм и проводят гидрогенизацию, затем из продуктов реакции выделяют дистиллятные фракции, выкипающие при температуре до 520°C и остаток, выкипающий при температуре выше 520°C и, возможно, возвращают остаток в рецикл в количестве 5-60 мас.% на стадию диспергирования.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что прекурсор катализатора промотируют соединениями кобальта и/или никеля, взятыми в количестве 0,1-1,0 атомов по сумме металлов-промоторов на атом молибдена.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 420-460°C и давлении водорода 3-10 МПа, со скоростью подачи водорода в реакционную зону равной 500-1500 нл (Н₂)/л (исходного сырья).