

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к получению каталитической композиции в виде суспензии, пригодной для обработки тяжелой нефти. Такие сорта нефти характеризуются низкими отношениями водорода к углероду и высокими содержаниями углеродистых остатков, асфальтенов, азота, серы и металлов.

### **Уровень техники**

Каталитические композиции в виде суспензии и устройства для их получения известны квалифицированным специалистам в данной области техники. Некоторые примеры рассмотрены ниже.

В патенте США № 4710486 раскрыт способ получения катализатора на основе диспергированного сульфида металла VIB группы для осуществления гидрообработки углеводородного масла. Стадии способа получения включают в себя взаимодействие водного раствора аммиака и соединения металла VIB группы, такого как оксид молибдена или оксид вольфрама, с получением водорастворимого, кислородсодержащего соединения, такого как молибдат или вольфрамат аммония.

В патенте США № 4970190 раскрыт способ получения катализатора на основе диспергированного сульфида металла VIB группы для использования при гидрообработке углеводородного масла. Указанный катализатор промотируют металлом VIII группы. Стадии способа получения включают в себя растворение соединения металла VIB группы, такого как оксид молибдена или оксид вольфрама, при добавлении аммиака для получения водорастворимого соединения, такого как водный молибдат аммония или вольфрамат аммония.

В патентах США № 5164075 и № 5484755 (последний патент включен в качестве ссылки) раскрыты способы получения высокоактивных катализаторов в виде суспензии на основе соединений металлов VIB группы для гидрообработки тяжелых углеводородных масел. Водную смесь соединения металла сульфидизируют так, чтобы на фунт металла VIB группы приходилось от примерно более чем 8 до примерно 14 ст.куб.футов сернистого водорода. В указанных патентах продемонстрирован способ образования предшественника катализатора в виде суспензии и его добавления в подаваемую тяжелую нефть с целью образования активного катализатора. В указанных патентах, однако, не установлено ни критическое значение вязкости нефти при образовании высокоактивной каталитической композиции, ни важность сохраняющейся воды в жидкой фазе на решающей стадии протекания реакции.

В изобретениях, раскрытых в патентах США № 5164075 и № 5484755, неудавшиеся попытки получить нефтяную и водную эмульсию или фазу в виде суспензии привели в результате к неактивному катализатору или катализатору, имеющему низкую активность.

Настоящая заявка на изобретение раскрывает новую каталитическую композицию в виде суспензии, являющуюся высокоактивной композицией. Эта отмеченная активность достигнута в результате получения катализатора при использовании способа, в котором применяют одно углеводородное масло (предпочтительно вакуумный газойль), имеющее подходящий диапазон вязкости при 212°F.

### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение направлено на получение высокоактивной каталитической композиции, которая применима для обработки тяжелых углеводородных масел. Катализатор получают с помощью последовательных стадий, приводящих в результате к каталитической композиции, применимой для гидропереработки тяжелых нефтей, при этом композицию получают с помощью:

(a) смешивания оксида металла VIB группы и водного раствора аммиака с образованием водной смеси соединения металла VI группы;

(b) сульфидирования в первичном реакторе водной смеси со стадии (a) газом, включающим в себя сернистый водород в количестве более чем 8 SCF (ст.куб.футов) сернистого водорода на фунт металла VIB группы, с получением суспензии;

(c) промотирования суспензии соединением металла VIII группы;

(d) смешивания суспензии со стадии (c) с углеводородным маслом, имеющим вязкость по меньшей мере 2 сСт (или 32,8 с Сейболта) при 212°F с образованием смеси X;

(e) объединения смеси X с газообразным водородом во второй реакционной зоне в условиях, при которых сохраняется вода в смеси X в жидкой фазе, таким образом получая активную каталитическую композицию, которую добавляют к жидкому углеводороду; и

(f) извлечения активной каталитической композиции.

Указанная новая высокоактивная каталитическая композиция в виде суспензии может храниться в активном и концентрированном состояниях. Каталитическая композиция может быть непосредственно введена в любую известную тяжелую нефть или мазут, при этом улучшая способы при соблюдении существующих условий протекания указанных способов. Катализатор может улучшить качество наиболее высоковязкого углеродистого и/или высокопарафинистого сырья как без разбавления, так и с разбавлением сырья.

### **Краткое описание фигуры**

На прилагаемой фигуре изображены стадии, осуществляемые при получении каталитической композиции.

### **Подробное описание изобретения**

Настоящее изобретение относится к новой высокоактивной каталитической композиции в виде суспензии, образованной в результате объединения суспензии, включающей в себя металлы группы VIB и VIII, и углеводородного масла, имеющей вязкость по меньшей мере 2 сСт (или 32,8 с Сейболта) при

212°F. Предпочтительный диапазон вязкости углеводородного масла находится в пределах по меньшей мере от примерно 2 сСт (или 32,8 с Сейболта) при 212°F до 15 сСт (или 77,9 с Сейболта) при 212°F.

На фигуре изображены стадии, осуществляемые в способе согласно настоящему изобретению. Активную каталитическую композицию в виде суспензии получают смешением потока из технологической линии 5, содержащей оксид металла VIB группы, такой как вольфрам или молибден, и технологической линии 7, содержащей водный раствор аммиака, в зоне смешивания 10. Температура в зоне смешивания находится обычно в диапазоне от примерно 80 до примерно 200°F, предпочтительно от примерно 100 до примерно 150°F и наиболее предпочтительно от примерно 110 до примерно 120°F. Давление в зоне смешивания 10 составляет обычно от примерно атмосферного давления до примерно 100 фунтов на кв.дюйм, предпочтительно от примерно 5 до примерно 35 фунтов на кв.дюйм и наиболее предпочтительно от примерно 10 до примерно 35 фунтов на кв.дюйм. Оксид металла VIB группы растворяют в воде, содержащей аммиак. Количество добавляемого аммиака основывается на значении отношения  $\text{NH}_3$  к оксиду металла VIB группы в фунтах/фунт и обычно находится в диапазоне от 0,1 до примерно 1,0 фунта/фунт, предпочтительно от примерно 0,15 до примерно 0,5 фунта/фунт и наиболее предпочтительно от примерно 0,2 до примерно 0,3 фунта/фунт. Растворенный оксид металла в водном растворе аммиака перемещают по технологической линии 15 к первой реакционной зоне.

Количество сернистого водорода (из технологической линии 9), добавляемого в реакционную зону 20, основывается на значении отношения  $\text{H}_2\text{S}$  к оксиду металла VIB группы в стандартных кубических футах/фунт (SCF/lbs) и обычно находится в диапазоне от 4,0 до примерно 20 SCF/lbs, предпочтительно от примерно 8,0 до примерно 18 SCF/lbs и наиболее предпочтительно от примерно 12 до 14 SCF/lbs. Время протекания реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне примерно от 1 до 10 ч, предпочтительно от 3 до 8 ч и наиболее предпочтительно от примерно 4 до 6 ч на фунт оксида металла VIB группы. Условия протекания реакции включают в себя температуру в диапазоне от 80 к 200°F, предпочтительно в диапазоне от 100 к 180°F и наиболее предпочтительно в диапазоне от 130 к 160°F. Давление находится в диапазоне от 100 до 3000 фунтов/кв.дюйм, предпочтительно в диапазоне от 200 до 1000 фунтов/кв.дюйм и наиболее предпочтительно от 300 до 500 фунтов/кв.дюйм. Полученная в результате суспензия является предшественником катализатора, представляющим собой водную фазу в виде суспензии.

Полученную в результате коллоидную суспензию объединяют с соединением металла VIII группы, таким как никель или кобальт, как раскрыто в патенте США № 5484755. С целью улучшения способности к деазотированию активного катализатора в виде суспензии согласно настоящему изобретению, предпочтительно, чтобы соединение металла VIII группы было добавлено к суспензии перед смешиванием суспензии с подаваемым маслом и газом, содержащим водородом, при повышенных температуре и давлении. В качестве примера таких металлов VIII группы выбраны никель и кобальт. Предпочтительно, что массовое соотношение никеля или кобальта к молибдену находится в диапазоне от примерно 1:100 до примерно 1:2. Более предпочтительно, что массовое соотношение никеля к молибдену находится в диапазоне от примерно 1:25 до 1:10, то есть соотношение промотор/молибден составляет 4-10 мас.%. Металл VIII группы, такой как выбранный в качестве примера никель, обычно добавляют в форме сульфата и предпочтительно добавляют к суспензии после сульфирования при pH примерно 10 или менее и предпочтительно при pH примерно 8 или менее. Нитраты, карбонаты или другие соединения VIII группы также могут быть использованы. Ввиду высокой активности катализатора в виде суспензии согласно настоящему изобретению, очень выгодна дальнейшая активация с помощью соединений металла VIII группы.

Коллоидную суспензию, содержащую металл VIII группы в качестве активатора, перемещают посредством технологической линии 25 в зону смешивания 30. В зоне смешивания 30 используется инертная атмосфера, которая может включать в себя азот, газ нефтеперегонного завода, или любой другой газ с небольшим содержанием кислорода, или газ, не содержащий кислород. Коллоидную суспензию и углеводородное масло (из технологической линии 11), такое как VGO, непрерывно смешивают в условиях высоких сдвиговых усилий для сохранения гомогенной суспензии в смесителе 30. Смешивание в условиях высоких сдвиговых усилий охватывает диапазон от 100 до 1600 об./мин. Предпочтительно скорость смешивания составляет более чем 500 об./мин и наиболее предпочтительно более чем 1500 об./мин.

Углеводородное масло имеет кинетическую вязкость по меньшей мере 2 сСт (или 32,8 с Сейболта) при 212°F. Кинетическая вязкость может обычно располагаться в диапазоне от примерно 2 сСт (32,8 с Сейболта) при 212°F до примерно 15 сСт (77,9 с Сейболта) при 212°F, предпочтительно от примерно 4 сСт (39,5 с Сейболта) при 212°F до примерно 10 сСт (59,2 с Сейболта) при 212°F и наиболее предпочтительно от примерно 5 сСт (42,7 с Сейболта) при 212°F до примерно 8 сСт (52,4 с Сейболта) при 212°F. Углеводородное масло приводит к первичной трансформации предшественника катализатора, имеющего водную основу, в предшественник катализатора на масляной основе. Отношение оксида металла VIB группы к маслу составляет по меньшей мере менее чем 1,0, предпочтительно менее чем 0,5 и более предпочтительно менее чем 0,1. Если кинетическая вязкость масла меньше примерно 2 сСт (32,8 с Сейболта) при 212°F или больше примерно 15 сСт (77,9 с Сейболта) при 212°F, то первичная трансформация предшественника катализатора в результате приведет к агломерации частиц катализатора или, в противоположном случае, к отсутствию смешивания. Указанная смесь обозначена в формуле изобретения в качестве смеси X.

Вещество из зоны смешивания 30 (смесь X) перемещается в реакционную зону 40 по технологической линии 35. Водород непрерывно добавляется в зоне перемешивания реакционной смеси 40, и высокоинтенсивное сдвиговое перемешивание используют в реакционной зоне 40 для сохранения гомогенной суспензии. Водород добавляется под низким давлением перед поступлением (смеси) в реактор 40 и под высоким давлением после выхода (смеси) из реактора 40. Это сделано с целью сохранения воды в жидкой фазе в реакторе 40, превращение воды в паровую фазу осуществляют после выхода (смеси) из реактора 40 с целью испарения воды. Когда используется низкая скорость поступления  $H_2$  в реакторе 40, вода все еще находится в жидкой фазе. После выхода из реактора 40 добавляют большие количества  $H_2$ , так что вода превращается в паровую фазу, что позволяет ее отделять от масляной суспензии в сепараторе высокого давления. Технологические условия протекания реакции в реакторе 40 являются особенно важными для образования катализатора на заключительной стадии. В жидкой фазе вода в смеси должна быть сохранена.

Температура в реакционной зоне 40 обычно находится в диапазоне от примерно 300 до 600°F, предпочтительно от примерно 350 до примерно 500°F и наиболее предпочтительно от примерно 350 до примерно 450°F. Давление в реакционной зоне 40 обычно находится в диапазоне от примерно 100 до примерно 3000 фунтов/кв.дюйм, предпочтительно от примерно 200 до примерно 1000 фунтов/кв.дюйм и наиболее предпочтительно от примерно 300 до примерно 500 фунтов/кв.дюйм. Поток водорода в реакционную зону 40 обычно находится в диапазоне от примерно 300 SCFB (стандартных кубических футов на баррель) до примерно 2000 SCFB, предпочтительно от примерно 300 до примерно 1000 SCFB и наиболее предпочтительно от примерно 300 до примерно 500 SCFB. Время протекания реакции в реакционной зоне 40 находится в области от примерно 10 мин до 5 ч, предпочтительно от 30 мин до 3 ч и наиболее предпочтительно примерно от 1 до 1,5 ч. Полученная в результате коллоидная суспензия представляет собой активную каталитическую композицию в смеси с углеводородным маслом.

Смесь в виде суспензии передается через технологическую линию 55 на сепаратор высокого давления 50. Большее количество водорода добавляют на технологической линии 55, так что вода превращается в паровую фазу. Паровая фаза затем может быть отделена от масляной суспензии в сепараторе высокого давления.

Сепаратор высокого давления работает в диапазоне от 300 до 700°F. Газы и воду удаляют сверху через технологическую линию 45 и пропускают через трехфазный сепаратор. Активная каталитическая композиция передается через технологическую линию 65 в резервуар-хранилище 60. Активную каталитическую композицию непрерывно перемешивают в резервуаре-хранилище 60 для поддержания гомогенной суспензии в атмосфере водорода с небольшим содержанием кислорода или атмосфере, не содержащей кислород. Таким образом, поддерживаются активность и стабильность катализатора.

Каталитическая композиция применима для улучшения качества углеродсодержащего сырья подачи, которое включает в себя атмосферные газойли, вакуумные газойли, деасфальтированные нефти, олефины, нефти, полученные из битуминозного песка или асфальта, нефти, полученные из каменугольных, тяжелых сырых нефтей, синтетические нефти, полученные по технологии Фишера-Тропша, и нефти, полученные из переработанных нефтяных отходов и полимеров. Каталитическая композиция применима, но не ограничена усовершенствованием гидрогенизационных технологий, таких как термический гидрокрекинг, гидроочистка, гидродесульфуризация, гидроденитрация и гидродеметаллизация.

### Примеры

Пример 1. Приготовление катализатора.

540 г  $MoO_3$  смешивают с 79 г  $NH_3$  и 2381 г  $H_2O$  с образованием раствора общей массой 3000 г. Затем раствор вступает в реакцию взаимодействия с 10,71 SCF  $H_2S$  с помощью пропускания газовой смеси 20%  $H_2S$  в  $H_2$  в растворе при сильном перемешивании. Температура реактора равна 150°F, и общее давление составляет 400 фунтов/кв.дюйм при времени протекания реакции 4 ч. После окончания реакции 460 г раствора  $NiSO_4$ , который содержит 36 г никеля, добавляют к полученной выше суспензии. Полученную смесь суспензии затем смешивают с 8000 г вакуумного газойля при 100°F. Вязкость VGO составляла 5 сСт при 212°F. Полученную в результате смесь затем закачивают непрерывно в проточный корпусной реактор непрерывного действия (в полностью перемешивающий проточный реактор) совместно с  $H_2$ . Скорость поступления газа  $H_2$  составляет 300 SCF/B. Давление в реакторе равно 400 фунтов/кв.дюйм, и температура реактора равна 400°F, а полное время реакции - 1 ч. Продукты реакции смешивают с большим количеством  $H_2$ , поступающим со скоростью 1500 SCF/B, и затем направляют в сепаратор, работающий в условиях высоких температур и давления, в котором поддерживают давление 400 фунтов/кв.дюйм, а температуру 500°F для отделения газа и жидкой суспензии. Полученная жидкая коллоидная суспензия содержит высокоактивный каталитический компонент.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая композиция, подходящая для гидропереработки тяжелой нефти, которую получают с помощью:

(а) смешивания оксида металла VIB группы и водного раствора аммиака с образованием водной смеси соединения металла VI группы;

(b) сульфидирования в первичном реакторе водной смеси со стадии (а) газом, включающим в себя сернистый водород в количестве более чем 8 SCF сернистого водорода на фунт металла VIB группы, с формированием суспензии;

(c) прототирования суспензии соединением металла VIII группы;

(d) смешивания суспензии со стадии (с) с углеводородным маслом, имеющим вязкость по меньшей мере 2 сСт при 212°F, с образованием смеси X;

(e) объединения смеси X с газообразным водородом во второй реакционной зоне в условиях, при которых сохраняется вода в смеси X в жидкой фазе, таким образом формируя активную каталитическую композицию, которую добавляют к углеводородному маслу со стадии (d); и

(f) отделения активной каталитической композиции.

2. Каталитическая композиция по п.1, в которой условия протекания реакции в первой реакционной зоне включают в себя температуру в диапазоне по меньшей мере от 80 до примерно 200°F, а давление в диапазоне по меньшей мере от примерно 100 до примерно 3000 фунтов/кв.дюйм.

3. Каталитическая композиция по п.2, в которой условия протекания реакции в первой реакционной зоне включают в себя температуру в диапазоне по меньшей мере от 100 до примерно 180°F, а давление в диапазоне по меньшей мере от примерно 200 до примерно 1000 фунтов/кв.дюйм.

4. Каталитическая композиция по п.3, в которой условия протекания реакции в первой реакционной зоне включают в себя температуру в диапазоне по меньшей мере от 130 до примерно 160°F, а давление в диапазоне по меньшей мере от примерно 300 до примерно 500 фунтов/кв.дюйм.

5. Каталитическая композиция по п.1, в которой вязкость углеводородного масла находится в диапазоне от по меньшей мере примерно от 2 сСт при 212°F до примерно 15 сСт при 212°F.

6. Каталитическая композиция по п.1, в которой соединение металла VIII группы со стадии (с) выбрано из группы, состоящей из сульфатов никеля и сульфатов кобальта.

7. Каталитическая композиция по п.1, в которой смешивание компонентов происходит в условиях высоких сдвиговых усилий в диапазоне от 100 до 1600 об./мин.

8. Каталитическая композиция по п.6, в которой массовое соотношение никеля или кобальта к молибдену находится в диапазоне от 1:100 до примерно 1:2.

9. Каталитическая композиция по п.1, в которой отношение оксида металла VIB группы к маслу составляет по меньшей мере менее чем 1,0, предпочтительно менее чем 0,5 и более предпочтительно менее чем 0,1.

10. Каталитическая композиция по п.1, в которой углеводородное масло является вакуумным газойлем.

11. Каталитическая композиция по п.1, в которой условия протекания реакции во второй реакционной зоне включают в себя температуру в диапазоне по меньшей мере от 350 до примерно 600°F, а давление в диапазоне по меньшей мере от примерно 100 до примерно 3000 фунтов/кв.дюйм.

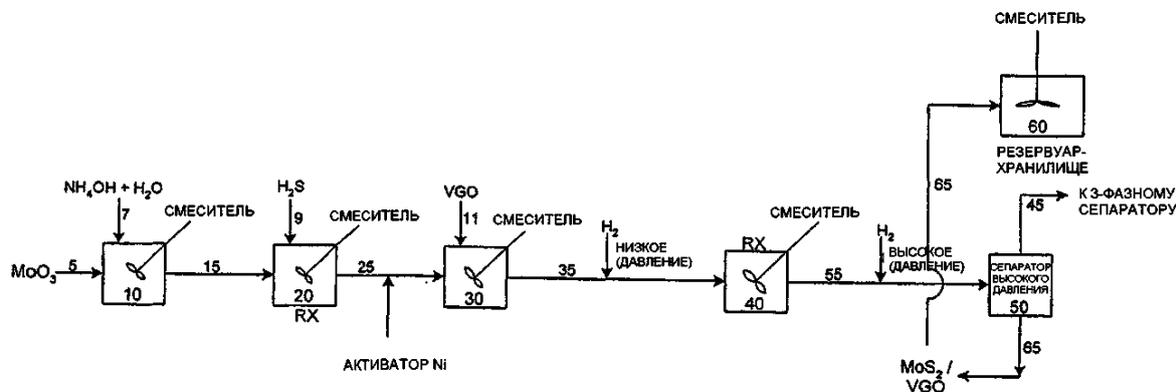
12. Каталитическая композиция по п.11, в которой условия протекания реакции во второй реакционной зоне включают в себя температуру в диапазоне по меньшей мере от 350 до примерно 600°F, а давление в диапазоне по меньшей мере от примерно 200 до примерно 1000 фунтов/кв.дюйм.

13. Композиция по п.12, в которой водород непрерывно добавляют во вторую реакционную зону, а смешивание в условиях высоких сдвиговых усилий используют для сохранения гомогенной суспензии.

14. Каталитическая композиция по п.1, которую извлекают с помощью сепаратора высокого давления.

15. Каталитическая композиция по п.1, которую сохраняют в активном и концентрированном состояниях.

16. Каталитическая композиция по п.14, которую непрерывно перемешивают в резервуаре-хранилище для сохранения гомогенной суспензии.



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2