



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 087 523** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 10 G 45/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93018181/04, 09.04.1993

(46) Дата публикации: 20.08.1997

(56) Ссылки: 1. Патент США N 4134825, кл. 208 - 108, 1979. 2. Патент США N 4196072, кл. 208 - 10, 1979. 3. Патент США N 4172814, кл. 208 - 108, 1979.

(71) Заявитель:

Грозненский нефтяной  
научно-исследовательский институт

(72) Изобретатель: Суворов Ю.П.,

Хаджиев С.Н., Имаров А.К., Заманов В.В.

(73) Патентообладатель:

Грозненский нефтяной  
научно-исследовательский институт

(54) СПОСОБ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОСТАТОЧНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность: гидрогенизационную переработку остаточных нефтепродуктов проводят в присутствии молибденсодержащего катализатора, промотированного соединениями марганца, кобальта и никеля при использовании последних в соотношении 0,1-1,0 атомов

металла на атом молибдена в присутствии неорганических кислот - фосфорной, азотной и других. Предпочтительно фосфорную кислоту используют в соотношении 0,05-0,5 атомов фосфора на атом молибдена и азотную кислоту в количестве 0,007-0,07 мас.% от водного раствора катализатора. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 0 8 7 5 2 3 C 1

RU 2 0 8 7 5 2 3 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 087 523** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 10 G 45/08**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93018181/04, 09.04.1993

(46) Date of publication: 20.08.1997

(71) Applicant:  
Groznskij neftjanoj  
nauchno-issledovatel'skij institut

(72) Inventor: Suvorov Ju.P.,  
Khadzhiev S.N., Imarov A.K., Zamanov V.V.

(73) Proprietor:  
Groznskij neftjanoj  
nauchno-issledovatel'skij institut

(54) **METHOD OF HYDROGENATION PROCESSING OF RESIDUAL PETROLEUM DERIVATIVES**

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical processes.  
SUBSTANCE: hydrogenation processing is carried out in presence of molybdenum-containing catalyst promoted with manganese, cobalt, and nickel compounds at the rate of 0.1-1.0 metal atom per 1 molybdenum atom in presence of phosphoric,

nitric, and other inorganic acids. Advantageously, phosphoric acid is utilized in amount 0.05-0.5 phosphorus atoms per 1 molybdenum atom, and phosphoric acid in amount 0.007-0.07% based on catalyst solution weight. EFFECT: increased catalyst efficiency. 3 cl, 1 tbl

RU 2 087 523 C1

RU 2 087 523 C1

Изобретение относится к нефтепереработке и может быть использовано при углубленной переработке остаточных нефтепродуктов.

Известен способ гидроконверсии тяжелых углеводородов /1/ в присутствии маслорастворимых соединений Mo, V или Cr. В качестве последних используются соли смоляной и нафтеновой кислот, содержащие указанные металлы. Маслорастворимое соединение превращается в катализатор путем предварительного нагрева раствора этого соединения в интервале температур 325-415°C и давлении 3,5-35 МПа в присутствии водородосодержащего газа, в котором содержится 1-90% мол. сероводорода. Затем нефтепродукт с содержащимся внутри него твердым коллоидным катализатором вводится в зону гидроконверсии, осуществляемую при температуре 343-538°C и парциальном давлении водорода 3,5-35 МПа.

Недостатком описанного способа является сложность и высокая стоимость катализатора и необходимость предварительной подготовки последнего.

Известен способ гидроконверсии карбонатного материала /2/, в котором предшественниками катализатора являются фосфорная кислота и изопольная кислота (или поликислота), содержащая металлический компонент из группы Mo или W. Приготовленный водный раствор смеси изопольной и фосфорной кислот смешивают с сырьем и на стадии предобработки в присутствии ВСГ при температуре 325-415°C и давлении 3,5-35 МПа в течение 10-60 мин. получают твердый Mo- и P-содержащий катализатор, распределенный в сырье. Затем смесь сырья с катализатором подвергается гидроконверсии при 428-468°C и давлении 7-21 МПа. Фосфорная кислота добавляется к поликислоте в количестве, достаточном для обеспечения соотношения 0,5-3,5 атома фосфора на один атом металла. Полученный раствор смешивают с сырьем из расчета 10-950 ppm Mo, W или их смеси на сырье.

Недостатком является применение дополнительной стадии предобработки для получения катализатора, а также невозможность переработки утяжеленного сырья с высокой коксуемостью.

Наиболее близким к предполагаемому изобретению техническим решением, выбранным за прототип, является способ каталитического гидрирования /3/ с использованием металлического катализатора, эффективно диспергированного в реакционной смеси. Согласно этому способу водный раствор катализатора диспергируют в несмешивающимся с ним водороде, 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: возможность использования только для переработки угля; использование при гидрогенизации тяжелых нефтепродуктов приводит к увеличению коксообразования и низкому выходу светлых (легких) фракций;

технически сложен и неэкономичен.

Цель изобретения состояла в разработке такого способа гидрогенизационной переработки остаточных нефтепродуктов, который позволил бы увеличить выход светлых (легких) фракций и снизить уровень коксообразования за счет повышения активности катализатора, а также повысить надежность и упростить технологию процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве металлического катализатора используют молибденсодержащий катализатор который промотируют соединениями Co, Ni и Mn, водорастворимые соли которых берут в строго определенном количестве и процесс гидрогенизации проводят в присутствии неорганических кислот, например азотной и фосфорной, причем водорастворимые соли Co, Ni и Mn, в качестве которых используют их нитраты, добавляют к соли молибдена в соотношении 0,1-1,0 атомов металла на атом Mo, при этом фосфорную кислоту добавляют в соотношении 0,05-0,5 атомов P на атом Mo, а азотную кислоту к водному раствору катализатора в количестве 0,007-0,07% мас.

Сопоставительный анализ заявляемого технического решения с прототипом показывает, что заявляемый способ отличается от известного соотношением и набором компонентов катализатора, что соответствует критерию "новизна".

Сущность изобретения заключается в следующем. Готовят водные растворы изопольной кислоты, например, парамолибдата аммония и азотнокислых солей Ni, Co и Mn. Смешивают их в строго определенном атомном соотношении: Mn/Mo=0,2-0,5; Ni/Mo=0,5-0,7; Co/Mo=0,6-0,8. Добавляют к полученной смеси неорганические кислоты типа азотной и фосфорной в соотношении 0,05-0,5 атомов P или N на атом Mo.

Полученный раствор каталитической добавки смешивают с нефтяными остатками, диспергируют для получения однородной эмульсии и подвергают гидрогенизации при температуре 400-500°C и давлении 5-20 МПа.

Снижение коксообразования и повышение выхода легких фракций происходит за счет промотирования молибденового катализатора соединениями Mn, Ni и Co. Добавка небольших количеств неорганических кислот способствует получению стойкой эмульсии водного раствора предшественника катализатора в остаточном нефтепродукте.

Попадая в зону гидроконверсии, каталитическая добавка подвергается термохимическим превращениям с образованием частиц твердого Mo- и P-содержащего катализатора, одновременно являющегося ингибитором коксообразования. Кроме того, наличие кислой среды облегчат условия крекинга углеводорода, что приводит к повышенному выходу светлых фракций.

Способ проведен в условиях пилотной установки ГрозНИИ и иллюстрируется примерами, результаты которых приведены в таблице.

Пример 1. Гудрон, представляющий собой атмосферно-вакуумный остаток западносибирской нефти, содержащий 3% мас. фракций, выкипающих до 500°C, 10,0% асфальтенов, характеризующийся коксуемостью 17,1% мас. плотностью 987

кг/м<sup>3</sup> содержанием серы 2,3% мас. подвергают гидрогенизации при 400-450°C и давлении 6-7 МПа в присутствии диспергированного в сырье водного раствора парамолибдата аммония, взятого из расчета 2,3% мас. на сырье (содержание молибдена 0,05% мас.).

Активность катализатора оценивают по выходу кокса и фракций, выкипающих до 359 °С, при конверсии гудрона 90%

В проведенных исследованиях (примеры 2-21) использовали тот же гудрон, что и в опыте по примеру 1, условия проведения которых и их результаты приведены в таблице.

Анализируя результаты проведенных исследований становится очевидным, что увеличение отношения Me/Mo более 0,8 нецелесообразно, т.к. выход светлых фракций изменяется незначительно, а коксообразование увеличивается.

С уменьшением указанного соотношения менее 0,1 снижается глубина превращения и, как следствие, выход светлых (легких) фракций.

Таким образом, оптимальным отношением является 0,1-1,0.

Добавка кислот способствует получению стойкой эмульсии водного раствора каталитической добавки. Образующийся в процессе гидрогенизации Р/Мо новый катализатор препятствует протеканию реакций уплотнения. Увеличение атомного

отношения Р/Мо более 0,5 нецелесообразно ввиду незначительного снижения коксообразования.

Эффект от использования предлагаемого способа в сравнении с известным заключается в увеличении светлых (легких) нефтепродуктов, снижении коксообразования, а также в повышении надежности и упрощении технологического процесса.

#### Формула изобретения:

1. Способ гидрогенизационной переработки остаточных нефтепродуктов в присутствии металлического катализатора в виде водного раствора солей металлов VI VIII групп, диспергированного в сырье, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют молибденсодержащий катализатор, промотированный соединениями марганца, кобальта и никеля при использовании последних в соотношении 0,1 1,0 атомов металла на атом молибдена и процесс проводят в присутствии неорганических кислот, таких как фосфорной, азотной и других.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что фосфорную кислоту используют в соотношении 0,05 0,5 атомов фосфора на атом молибдена.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что азотную кислоту используют в количестве 0,007 0,07 мас. от водного раствора катализатора.

Таблица

№№ примеров	Компоненты каталитической добавки	Атомное отношение компонентов	Выход фракции до 350°C мас. %	Выход кокса мас. %
1	2	3	4	5
1.	ПМА	-	25,0	1,3
2.	ПМА, $Mn(NO_3)_2$	$Mn/Mo=0,1$	28,7	1,05
3.	---	$=0,2$	29,5	0,95
4.	---	$=0,5$	30,3	0,93
5.	---	$=0,6$	29,2	0,97
6.	ПМА, $Ni(NO_3)_2$	$Ni/Mo=0,4$	29,5	0,98
7.	---	$=0,5$	30,3	0,93
8.	---	$=0,7$	31,2	0,91
9.	---	$=0,9$	27,3	0,98
10.	ПМА, $Co(NO_3)_2$	$Co/Mo=0,5$	28,3	0,97
11.	---	$=0,6$	31,0	0,93
12.	---	$=0,8$	31,6	0,98
13.	---	$=0,1$	31,0	1,03
14.	ПМА, $H_3PO_4$	$P/Mo=0,04$	28,0	1,12
15.	---	$=0,05$	28,3	1,1
16.	---	$=0,2$	35,8	0,92
17.	---	$=0,5$	32,3	0,91
18.	ПМА, $HNO_3$ $(NO_3)_2$	$Ni/Mo=0,05$ $HNO_3 - 0,007\%$	28,8	1,1
19.	ПМА, $HNO_3$ $(NO_3)_2$	$Ni/Mo=0,5$ $HNO_3 - 0,007$	30,8	1,05
20.	МПА, $HNO_3$ $Ni(NO_3)_2$	$Ni/Mo=0,5$ $HNO_3 - 0,02$	33,2	0,94
21.	ПМА, $HNO_3$ $Ni(NO_3)_2$	$Ni/Mo=0,5$ $HNO_3 - 0,07$	34,1	1,02

RU 2087523 C1

RU 2087523 C1