

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046195**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.15

(21) Номер заявки
202391336

(22) Дата подачи заявки
2023.05.30

(51) Int. Cl. **C10G 47/26** (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ГИДРОКОНВЕРСИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

(43) **2024.02.13**

(96) **2023000096 (RU) 2023.05.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "ТАТНЕФТЬ" ИМЕНИ
В.Д. ШАШИНА; АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "ТАНЕКО" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Маганов Наиль Ульфатович, Ремпель
Рудольф Дитрихович, Нурмиев
Альберт Анварович, Абдрахманов
Рамиль Айдарович, Салахов Илшат
Илгизович, Зурбашев Алексей
Владимирович, Хабибрахманов**

**Ильнур Илдусович, Сулейманов
Ильмир Ринатович, Гильманов
Фарид Салахутдинович, Ряскин
Андрей Викторович, Галиев
Алмаз Агъзамович, Мадьяров
Ренат Рустамович, Габдурафикова
Наталья Николаевна, Кадиев Хусаин
Магамедович (RU)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2017050177
US-A1-2023110405
RU-C1-2652122
EP-A1-1754770
RU-C1-2671813**

(57) Изобретение относится к переработке тяжелых нефтяных остатков и битуминозной нефти с использованием молибденсодержащих катализаторов. Способ гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков и битуминозной нефти с содержанием серы до 6,0 мас.%, включающий соединение водного раствора прекурсора молибденсодержащего катализатора с концентрацией молибдена 5-10 мас.% с частью нефтяного сырья при температуре не менее 95°C для получения эмульсии, смешиваемой с нефтяным сырьем и подаваемой в реактор, где проводят гидрогенизацию водородсодержащим газом, выделение из продуктов реакции дистиллятных фракций с температурой кипения до 250°C и остатка с температурой выше 250°C, который направляют на атмосферную и вакуумную дистилляцию с выделением остатка с температурой кипения выше 520°C. Рисайкл используют при смешивании со смесью нефтяного сырья и водного раствора прекурсора. Предлагаемый способ позволяет использовать битуминозную нефть и тяжелые нефтяные остатки с содержанием серы до 6,0 мас.%, также обеспечивается экономия Мо-содержащего катализатора.

046195 B1

046195 B1

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности, а именно к переработке тяжелых нефтяных остатков и битуминозной нефти с использованием молибденосодержащих катализаторов.

Известен способ гидроконверсии остатка атмосферной дистилляции газового конденсата (патент RU № 2674160, МПК C10G 47/06, C10G 49/04, C10G 7/00, опубл. 05.12.2018 Бюл. № 34), включающий гидроконверсию при повышенной температуре и давлении в присутствии полученного *ex situ* Мо-содержащего ультрадисперсного катализатора, диспергированного в сырье, путем смешения с водородом и гидрогенизации сырья, разделение продуктов реакции на дистиллятные фракции и высококипящий остаток, из которого выделяют металлы и отработанный катализатор, направляемый на регенерацию, отличающийся тем, что перед гидроконверсией сырье смешивают с суспензией ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора с размерами частиц 5-300 нм и концентрацией катализатора 1 мас.% (в пересчете на молибден), предварительно приготовленной путем диспергирования каталитически активного соединения молибдена в остатке атмосферной дистилляции гидрогенизата, с получением гомогенной устойчивой суспензии ультрадисперсного катализатора в сырье, содержащей 0,05-0,2 мас.% катализатора (в пересчете на молибден) на массу сырья, проводят гидроконверсию приготовленной смеси в реакторе с восходящим потоком сырья при температуре 380-450°C и давлении 7-10 МПа, сепарируют продукты гидроконверсии с получением водородсодержащего газа, который возвращают на гидрогенизацию в качестве водорода, дистиллятных фракций с температурой кипения до 350°C, которые выводят как товарные продукты, и остатка атмосферной дистилляции гидрогенизата с температурой кипения выше 350°C, часть которого - поток I - возвращают в процесс гидроконверсии и используют для подготовки суспензии свежего катализатора, часть - поток II - возвращают на смешение с сырьем, часть - поток III - выводят из процесса гидроконверсии для извлечения и регенерации катализатора.

Недостатками данного способа являются узкая область применения из-за качественной работы только с остатками атмосферной дистилляции газового конденсата и настроенного только на получение дистиллятных фракций с температурой кипения до 350°C, большие затраты суспензии ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора с концентрацией катализатора 1 мас.% (в пересчете на молибден - Мо), что требует приготовления водного дисперсного состава с Мо-содержащим катализатором с концентрацией Мо примерно 40 мас.%, сложность смешивания ультрадисперсного Мо-содержащего катализатора с продуктами дистилляции гидрогенизата с температурой кипения выше 350°C из-за кипения воды, вспенивающей суспензию, а также давление не более 10 МПа при гидрогенизации, приводящей к невозможности работы с сернистой нефтью, содержащей серу более 1 мас.%, и снижающего % реагирования Мо-содержащего катализатора на 25-40%.

Известен также способ гидроконверсии тяжелых фракций нефти - исходного сырья (патент RU № 2556997, МПК C10G 47/02, C10G 47/36, B82Y 40/00, опубл. 20.07.2015 Бюл. № 20), включающий подачу в реактор исходного сырья, прекурсора катализатора, содержащего водный раствор соли Мо (VI), и водорода, реакции сырья и водорода в присутствии образующегося в реакторе из прекурсора суспендированного наноразмерного молибденового или молибдено-никелевого катализатора, перегонку гидрогенизата, вывод низкокипящей фракции как продукта, возвращение части высококипящей фракции ВКФ на стадию подачи в реактор сырья, прекурсора катализатора - свежего и регенерированного - и водорода, термообработку остальной части ВКФ с получением золошлаковых остатков, которые используют для регенерации прекурсора катализатора и извлечения металлов, отличающийся тем, что способ состоит из нулевой стадии, включающей подачу в реактор исходного сырья, прекурсора катализатора - водного раствора соли Мо (VI) или солей Мо и Ni, и водорода при давлении 4-9 МПа при нормальных условиях, реакцию сырья и водорода при 420-450°C в присутствии образующегося в реакторе из прекурсора суспендированного наноразмерного молибденового или молибдено-никелевого катализатора, затем атмосферную или атмосферно-вакуумную перегонку гидрогенизата, вывод низкокипящей фракции с температурой кипения не выше 500°C как продукта и возвращение ВКФ или ее части на стадию подачи в реактор сырья, прекурсора катализатора - свежего и регенерированного - и водорода, последующих N стадий, включающих подачу в реактор исходного сырья, прекурсора катализатора, возвращенной части ВКФ с предыдущей стадии и водорода, реакцию в указанных условиях, атмосферную или атмосферно-вакуумную перегонку гидрогенизата, вывод низкокипящей фракции с температурой кипения не выше 500°C как продукта, возвращение части ВКФ на стадию подачи в реактор сырья, прекурсора катализатора - свежего и регенерированного - и водорода, сжигание при температуре 1000-1300°C или газификацию остальной части ВКФ, после чего уловленные золошлаковые остатки подвергают дополнительному окислительному обжигу при 800-900°C и полученный зольный продукт, не содержащий углерода, используют для регенерации прекурсора катализатора и производства промышленного концентрата ванадия и никеля, причем количество стадий N определяют по формулам:

$$b^d \cdot (n_n + n_m + 1) = a + \sum_{i=1}^{n_m} b_i + b^f \cdot n_m$$

$N = n_n + n_m + 1$, где n_n - число стадий с рециркуляцией, после которых достигается равновесный выход НКФ; n_m - число стадий с рециркуляцией после достижения равновесного выхода НКФ, обеспечивающее достижение заданного выхода низкокипящих фракций из исходного сырья; b^d - заданный выход низкокипящих фракций, мас.%; a - выход низкокипящих фракций на нулевой стадии, мас.%; b_i - выход низко-

кипящих фракций на i -й стадии до достижения равновесия, мас.%; b^c - выход низкокипящих фракций после достижения равновесия, мас.%, $b^c > b^d$.

Недостатками данного способа являются сложность применения из-за большого количества операций, которые нужно точно контролировать для обеспечения качественной работы, узкая область применения из-за качественной работы только с тяжелыми фракциями нефти, что требует предварительного отделения легких фракций и очистки нефти, большие затраты водного дисперсного состава с Мо-содержащим катализатором с концентрацией Мо примерно 45-48 мас.%, сложность смешивания ультрадисперсного Мо- или Ni-содержащего катализатора с продуктами дистилляции гидрогенизата с температурой кипения выше 350°C, но не выше 500°C, из-за кипения воды, вспенивающего суспензию, а также давление не более 9 МПа при гидрогенизации, приводящее к невозможности работы с сернистой нефтью, содержащей серу более 1 мас.%, и снижающего % реагирования Мо-содержащего катализатора на 25-40%.

Наиболее близким по технической сущности является способ гидроконверсии тяжелой части матричной нефти (патент RU № 2614140, МПК C10G 47/26, опубл. 23.03.2017 Бюл. № 9) с получением жидких углеводородных смесей в присутствии распределенного в сырье молибденсодержащего катализатора при повышенной температуре и давлении водорода, характеризующийся тем, что в сырье - тяжелую часть матричной нефти с температурой кипения выше 350°C - вводят водный раствор прекурсора молибденсодержащего катализатора, полученную смесь диспергируют до образования устойчивой обращенной эмульсии, смешивают с водородом, нагревают до температуры реакции 380-460°C и проводят гидрогенизацию в реакторе с восходящим потоком при указанной температуре и давлении 7-10 МПа в присутствии образующегося из прекурсора катализатора, затем из продуктов реакции выделяют дистиллятные фракции с температурой кипения до 250°C и остаток с температурой выше 250°C и указанный остаток в количестве 20-80% в расчете на содержание фракций выше 520°C в исходной тяжелой части матричной нефти возвращают на стадию подготовки сырья как рисайкл, остальную часть указанного остатка направляют на атмосферно-вакуумную дистилляцию с выделением остатка с температурой кипения выше 520°C, направляемого на стадию извлечения металлов, рисайкл при температуре 60-95°C смешивают с указанной тяжелой частью матричной нефти, вводят в нее водный раствор указанного прекурсора и повторяют последующие стадии.

Недостатками данного способа являются узкая область применения из-за качественной работы только с тяжелыми частями матричной нефти, что требует предварительного отделения легких фракций и очистки нефти, большие затраты водного дисперсного состава с Мо-содержащим катализатором с концентрацией Мо примерно 20-60 мас.%, сложность смешивания ультрадисперсного Мо- или Ni-содержащего катализатора с продуктами дистилляции гидрогенизата с температурой кипения выше 350°C, из-за кипения воды, вспенивающего суспензию, а также давление не более 10 МПа при гидрогенизации, приводящей к невозможности работы с сернистой нефтью, содержащей серу более 1 мас.%, и снижающего % реагирования Мо-содержащего катализатора на 25-40%.

Техническим результатом предполагаемого изобретения является создание способа гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков и битуминозной нефти, позволяющего расширить область применения за счет использования в качестве сырья для реализации способа добываемой битуминозной нефти с содержанием серы до 5,5 мас.%, а также тяжелых нефтяных остатков с содержанием серы до 6,0 мас.%, экономии Мо-содержащего катализатора без ухудшения свойств получаемого продукта за счет применения водного раствора прекурсора молибденсодержащего катализатора с концентрацией Мо 5-10 мас.%, соединяемого для получения суспензии с нефтяным сырьем при температуре, не превышающей температуру кипения воды, возврат кубового остатка (рисайкла) с непрореагировавшим Мо-содержащим катализатором после вакуумной дистилляции и повышение давления выше 10 МПа до 14,3 МПа при гидрогенизации, позволяющего также более полно среагировать и вывести серосодержащие соединения из нефти.

Технический результат помогает достичь способ гидроконверсии нефтяного сырья, включающий соединение водного раствора прекурсора молибденсодержащего катализатора с частью нефтяного сырья при температуре не менее 95°C для получения смеси, которую диспергируют до образования устойчивой эмульсии, смешиваемой с нефтяным сырьем, подаваемым в реактор, где при температуре 400-450°C и необходимом давлении проводят гидрогенизацию в восходящем потоке при смешении с приточным водородсодержащим газом с содержанием водорода не менее 80 мас.%, выделение из продуктов реакции дистиллятных фракций с температурой кипения до 250°C и остатка с температурой выше 250°C, который направляют на атмосферную и вакуумную дистилляцию с выделением остатка с температурой кипения выше 520°C, а рисайкл используют при смешивании со смесью нефтяного сырья и водного раствора прекурсора.

Новым является то, что в качестве нефтяного сырья применяют тяжелые нефтяные остатки и битуминозную нефть с содержанием серы до 6,0 мас.%, водный раствор прекурсора готовят с концентрацией молибдена 5-10 мас.%, который соединяют с частью нефтяного сырья при температуре до температуры кипения воды, а после вакуумной дистилляции остаток с непрореагировавшим молибденсодержащим катализатором - рисайкл направляют для смешения с нефтяным сырьем, полученной эмульсией и водородсодержащим газом перед нагревом в реактор, работающий при необходимом давлении выше 10 МПа

до 14,3 МПа, причем продукты реакции дистиллятных фракций с температурой кипения до 250°C и остаток с температурой выше 250°C дополнительно сепарируют от водородсодержащего газа, который после аминовой очистки и смешения с подпиточным водородом возвращается в реактор, а насыщенный амин, кислую воду и кислый газ выводят из дальнейшей обработки.

Новым также является то, что при снижении содержания серы в нефтяном сырье ниже 1,8 мас.% в него добавляют дополнительно сульфидирующий агент - диметилдисульфид до увеличения содержания серы в нефтяном сырье не ниже 2,5 мас.%.

На чертеже изображена схема реализации способа.

Способ реализуется в следующей последовательности.

Тяжелые нефтяные остатки с установок фракционирования и/или дистилляции (не показаны) с температурой 160-180°C и содержанием серы до 6,0 мас.% и/или битуминозную нефть с температурой 60-95°C и содержанием серы до 5,5 мас.% по трубопроводу 1 подают на установку гидроконверсии, осуществляющую способ. При этом молибденсодержащий катализатор (Мо-катализатор, например, парамolibдат аммония) и обессоленную воду направляют по соответствующим трубопроводам 2 и 3 в смеситель 4 для получения водного раствора прекурсора с концентрацией молибдена (Мо) 5-10 мас.%, который направляют по линии 5 вместе с частью нефтяного сырья, охлаждаемой или нагреваемой (теплообменное оборудование не показано) до температуры выше 95°C, но не выше температуры кипения воды, по линии 6 в смеситель 7 для получения стабильной эмульсии. Температура кипения воды зависит от давления в смесителе 7 (чем выше давление, тем выше температура кипения воды). Не доведение воды до кипения в смесителе 7 практически полностью исключает вспенивание прекурсора (минимальное содержание газа) и, как следствие, получение более равномерной смеси, что дает более качественную (равномерную по всему объему) эмульсию при смешении с частью нефтяного сырья. Часть нефтяного сырья из трубопровода 1 по линии 6 отбирают в пропорции, позволяющей получить смесь плотностью при 20°C 979-1040 кг/м³ и рН 5,5-6 (получено эмпирическим путем). При поступлении новой партии нефтяного сырья производят отбор его проб при помощи пробоотборника 8, результаты анализов этих проб (в том числе и по содержанию серы - S в нефтяном сырье) отправляют в блок управления А. В смесителе 7 диспергируют до получения стабильной эмульсии со средним диаметром капель не более 5 мкм, которую по линии 9 подают в нефтяное сырье. Если результаты анализа проб из пробоотборника 8 показывают, что содержание S в нефтяном сырье ниже 1,8 мас.% в нефтяное сырье из дозатора 10 по сигналу с блока управления А добавляют дополнительно сульфидирующий агент - диметилдисульфид (ДМДС) до увеличения содержания серы в нефтяном сырье не ниже 2,5 мас.%, но не выше 6,0 мас.%. Содержание S в нефтяном сырье 1,8-6,0 мас.% необходимо и достаточно для формирования в реакторе 11 наноразмерного молибденового катализатора. После объединения смеси Мо-катализатора и нефтяного сырья в него последовательно вводят рисайкл (остаток с температурой кипения выше 520°C и с непрореагировавшим Мо-катализатором) по линии 12 и водородсодержащий газ по линии 13 после компримирования на установке 14 (до давления 10-14 МПа) и нагрева в печи 15 (до температуры 200-350°C) с последующим направлением полученной газ-сырьевой смеси в печь 16 для нагрева до 400-450°C. Нагретую полученную смесь из печи 16 подают в реактор 11, в котором при давлении выше 10 МПа по 14,3 МПа происходит гидрогенизация этой смеси в восходящем потоке. Как показала практика, именно такое давление позволяет полностью прореагировать находящейся в составе S максимально эффективно использовать низкую концентрацию Мо-катализатора. Газо-продуктовую смесь из реактора 11 продукты реакции направляют в блок сепарации высокого давления 17, где происходит отделение продуктов реакции от водородсодержащего газа. Для очистки водородсодержащего газа в него подают тощий амин по линии 18 и промывочную обессоленную воду по линии 19. Очищенный водородсодержащий газ после смешения с подпиточным водородом на установке 14 и нагрева в печи 15 возвращается в поток перед реактором 11. Дистиллятные фракции с температурой кипения до 250°C направляются в дополнительный блок сепарации 22, остаток с температурой кипения выше 250°C, направляется в блок отпарной колонны 23. Из блока сепарации 22 после разделения выводят за пределы установки (выводят из дальнейшей обработки) по линии 24 насыщенный амин, по линии 25 - кислую воду, при этом выделившиеся фракции углеводородов (C₄-C₁₈) направляют по линии 26 в печь 27 для последующей атмосферной дистилляции в колонне 28. Из блока отпарной колонны 23 после разделения легкие фракции углеводородов (C₄-C₁₈) направляют в печь 27 колонны 28, а тяжелые фракции углеводородов (C₁₈₊) - в печь 29 для вакуумной дистилляции в колонне 30. После атмосферной дистилляции из колонны 28 отводят бензиновые фракции по линии 31 и атмосферные дизельные фракции по линии 32, а выделившиеся тяжелые фракции углеводородов по линии 33 отправляют с куба колонны 28 для смешения с тяжелыми углеводородами и подачи в печь 29 колонны 30. После вакуумной дистилляции из колонны 30 отводят углеводородные газы и пары по линии 34, вакуумные дизельные фракции по линии 35, объединенный вакуумный газоль по линии 36 и часть остатка с температурой кипения выше 520°C по линии 37, из которого и отбирается рисайкл в линию 12. На выходе из колонны 30 периодически (как минимум 1 раз в месяц) производят отбор проб остатка с температурой кипения выше 520°C при помощи пробоотборника 38, результаты анализов этих проб (в том числе и по содержанию непрореагировавшего Мо-катализатора) отправляют в блок управления Б. Если анализы проб из пробоотборника 38 показывают увеличение непрореагировавшего Мо-

катализатора, то по сигналу с блока управления Б изменяется температура (в пределах 400-450°C) и давление (в пределах выше 10 МПа по 14,3 МПа) в реакторе 11, а также количество рисайкла, направляемого по линии 12 в нефтяное сырье.

Использование в способе водородсодержащего газа с содержанием водорода не менее 80 мас.% вместо чистого водорода позволяет, не снижая эффективности работы установки в целом, значительно сэкономить на сепарации и очистки водорода от других газов.

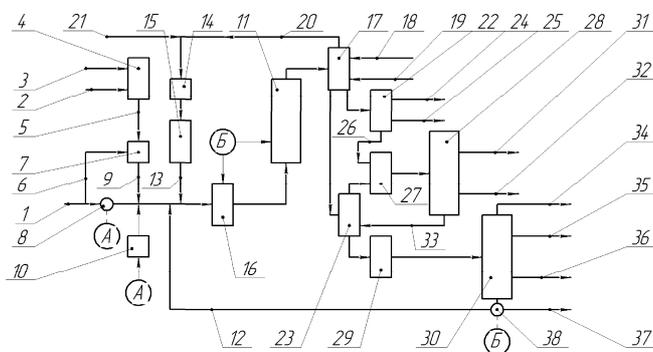
Перед началом эксплуатации во время тестового прогона и тестовых испытаниях определяют зависимости: во-первых, содержания S в нефтяном сырье от количества подаваемого ДМДС из дозатора 10; во-вторых, непрореагировавшего Мо-катализатора в остатке от состава нефтяного сырья, количества Мо и режимов работы реактора 11, которые вносятся в блок управления Б.

Предлагаемый способ гидроконверсии нефтяного сырья позволяет расширить область применения за счет использования в качестве сырья для реализации способа добываемой битуминозной нефти с содержанием серы до 5,5 мас.%, а также тяжелых нефтяных остатков с содержанием серы до 6,0 мас.%, экономии Мо-содержащего катализатора без ухудшения свойств получаемого продукта за счет применения водного раствора прекурсора молибденсодержащего катализатора с концентрацией Мо 5-10 мас.%, соединяемого для получения суспензии с нефтяным сырьем при температуре, не превышающей температуру кипения воды, возврат кубового остатка (рисайкла) с непрореагировавшим Мо-содержащим катализатором после вакуумной дистилляции и повышения давления выше 10 МПа по 14,3 МПа при гидрогенизации, позволяющего также более полно среагировать и вывести серосодержащие соединения из нефти.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ гидроконверсии нефтяного сырья, включающий соединение водного раствора прекурсора молибденсодержащего катализатора с частью нефтяного сырья при температуре не менее 95°C для получения смеси, которую диспергируют до образования устойчивой эмульсии, смешиваемой с нефтяным сырьем, подаваемым в реактор, где при температуре 400-450°C и необходимом давлении проводят гидрогенизацию в восходящем потоке при смешении с приточным водородсодержащим газом с содержанием водорода не менее 80 мас.%, выделение из продуктов реакции дистиллятных фракций с температурой кипения до 250°C и остатка с температурой выше 250°C, который направляют на атмосферную и вакуумную дистилляцию с выделением остатка с температурой кипения выше 520°C, а рисайкл используют при смешивании со смесью нефтяного сырья и водного раствора прекурсора, отличающийся тем, что в качестве нефтяного сырья применяют тяжелые нефтяные остатки и битуминозную нефть с содержанием серы до 6,0 мас.%, водный раствор прекурсора готовят с концентрацией молибдена 5-10 мас.%, который соединяют с частью нефтяного сырья при температуре до температуры кипения воды, а после вакуумной дистилляции остаток с непрореагировавшим молибденсодержащим катализатором - рисайкл направляют для смешения с нефтяным сырьем и полученной эмульсией перед нагревом в реактор, работающий при заданном давлении выше 10 МПа по 14,3 МПа, причем продукты реакции дистиллятных фракций с температурой кипения до 250°C и остаток с температурой выше 250°C дополнительно сепарируют от водородсодержащего газа, который после аминовой очистки и смешения с подпиточным водородом возвращается в реактор, а насыщенный амин, кислую воду и кислый газ выводят из дальнейшей обработки.

2. Способ гидроконверсии нефтяного сырья по п.1, отличающийся тем, что при снижении содержания серы в нефтяном сырье ниже 1,8 мас.% в него добавляют дополнительно сульфидирующий агент - диметилдисульфид до увеличения содержания серы в нефтяном сырье не ниже 2,5 мас.%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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