

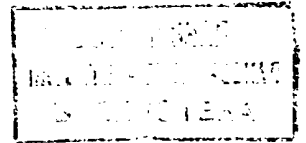


СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1707013 A1

(51)5 C 07 C 9/04, C 10 G 47/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР



# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

- (21) 4685394/04  
(22) 27.04.89  
(46) 23.01.92. Бюл. № 3  
(72) И. Д. Чагаева, Х. Н. Асхабова, С. Н. Хаджиев и В. В. Лунин  
(53) 547.312 (088.8)  
(56) 1. Заявка Японии № 61-62592, кл. С 10 J 3/46, 1986.  
2. Патент США № 3891404, кл. 48-213, 1975.  
3. Патент США № 4504282, кл. 48-197, 1985.  
4. Патент СССР № 15265, кл. С 10 G 47/02, 1930.

Изобретение относится к способам получения синтетического газообразного топлива гидрогазификацией тяжелых нефтяных фракций и может быть использовано в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Известны способы гидрогазификации нефтяных фракций, в которых в качестве газифицирующих агентов использованы водяной пар, водород, воздух или кислород. В качестве катализаторов процесса газификации обычно используют металлы V и VIII групп периодической системы: V, Ni, Co, Ru, Pt и т.д.

Известен способ газификации нефтяного пека с высоким содержанием нелетучего углерода. Нефтяной пек подвергают контакту с пористым порошком, псевдооживленным при помощи газа, содержащего пар или кислород. Газификацию проводят при 750-1000°C и давлении до 100 ат. В качестве порошка используют материал, частицы которого имеют сферическую форму с объемом пор 0,2-1,5 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор 10-10.000 Å. Кроме того, этот материал

2

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНА

(57) Изобретение касается производства углеводородов, в частности получения метана, используемого в нефтехимии. Цель - повышение селективности процесса. Для этого ведут газификацию тяжелых нефтяных остатков при 450-500°C и давлении 45-55 ат в присутствии катализатора - гидридов интерметаллидов - ZrNi или ZrCo. В этом случае селективность процесса достигает по метану 100%. 2 табл.

должен быть стабилен при используемой температуре [1].

Известен способ гидрогазификации тяжелых нефтепродуктов, согласно которому тяжелые нефтепродукты перерабатывают в газ с высоким содержанием метана. С этой целью нефтепродукт и твердый инертный адсорбент непрерывно подают в зону предварительного нагрева и нагревают до 538°C. Далее нагретый продукт и твердые частицы поступают в зону газификации. Этот процесс осуществляют при температурах 650-820°C и давлении водорода выше 70 ат. Полученные продукты газификации разделяют на водородсодержащий газ, метансодержащий газ, жидкие дистиллятную и остаточную фракции, пригодные для газификации. Из зоны газификации выводят также твердые частицы, содержание кокса из которых составляет < 10 вес. % от содержания углерода в тяжелом нефтепродукте [2].

Известен способ газификации тяжелого углеводородного сырья с целью получения газообразного топлива путем смешения порошка металлического марганца и сырья и

(19) SU (11) 1707013 A1

нагрева смеси в атмосфере гидрирующего агента до температуры 950°C при давлении 100 ат. Процесс ведут до достижения равновесия за счет завершения реакции газификации [3].

Общими недостатками известных способов являются высокая температура, достигающая 1000°C, и давление до 100 ат, невысокая селективность по метану.

Наиболее близким к предлагаемому является способ гидрирования угля, смол, мазельных масел и остатков, продуктов, полученных из них перегонкой или экстракцией, в присутствии катализатора при нагревании под давлением > 50 ат. Полученные продукты разделяют на метаносодержащий газ и жидкие фракции, перерабатываемые в котельное топливо и т.д. Из зоны реакции выводят также твердые остатки. В качестве катализаторов применяют такие элементы и их соединения, как серебро, медь, кадмий, свинец, висмут, олово, а также трудновосстанавливаемые окислы тяжелых металлов, окись лития или карбонаты, углекислый литий, борная кислота, глинозем, редкие земли, трудновосстанавливаемые окислы металлов IV группы или карбонаты цинка, урана, марганца или ванадия [4].

К недостаткам относятся низкая селективность по метану и высокие давления.

Целью изобретения является увеличение селективности метанобразования.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве гидрирующего катализатора используют гидриды интерметаллидов ZrNi ZrCo.

Предлагаемый способ отличается от известного тем, что в качестве катализатора используют гидриды интерметаллидов, в частности ZrNi или ZrCo, и что процесс гидрогазификации тяжелого нефтяного сырья проводят в относительно мягких условиях – температуре 450–500°C и давлении 45–55 ат.

Сущность способа заключается в том, что сырье – тяжелый нефтяной остаток смешивают с гидридом интерметаллида ZrNi или ZrCo, эту смесь загружают в реактор и проводят гидрогазификацию при температуре 450–500°C и давлении водорода 45–55 ат. Полученный газ состоит из водорода и метана.

Выбор гидридов интерметаллидов в качестве катализаторов обусловлен наличием большого количества активированного водорода в кристаллической решетке. В присутствии этих катализаторов достигается высокая селективность по метану, обусловленная тем, что гидриды интерметаллидов,

благодаря способности выделять большое количество активированного водорода из кристаллической решетки, в исследованном интервале температур способны превращать широкий диапазон углеводородов (от парафиновых до конденсированных ароматических) в метан.

Высокая гидрирующая активность гидридов интерметаллидов позволяет проводить процесс в мягких условиях. Проведение процесса гидрогазификации в интервале температур 450–500°C обусловлено тем, что при снижении температуры ниже 450°C конверсия в метан падает, а при увеличении температуры выше 500°C конверсия остается на одном уровне. Выбор давления водорода 45–55 ат обусловлен тем, что при более низком давлении глубина конверсии тяжелых остатков недостаточно высокая, применение более высокого давления не способствует росту конверсии.

**Пример 1.** Исходное сырье – тяжелый нефтяной остаток пек-1, имеющий элементный состав С 93,92; Н 5,11; N отс., S 0,13, температуру размягчения 168°C, в количестве 100 г смешивают со 100 г гидрида интерметаллида ZrNi и загружают в реактор, где при температуре 450°C под давлением водорода 50 ат проводят гидрогазификацию. Конверсия пек-1 в метан составляет 82,5. Единственным продуктом реакции является метан.

**Пример 2.** 100 г пек-2, имеющего элементный состав С 88,23; Н 7,65; N 0,58; S 0,93, температуру размягчения 120°C, смешивают с 100 г гидрида интерметаллида ZrNi, загружают в реактор и проводят гидрогазификацию при температуре 450°C под давлением водорода 50 ат. Конверсия пек-2 составляет 80,2%. Единственный продукт реакции метан.

**Примеры 3–15.** Проводят аналогично примеру 2, изменяя условие, сырье и катализатор. Условия процесса и полученные результаты сведены в табл. 1.

Единственным продуктом реакции во всех случаях – метан.

В табл. 2 представлен сопоставительный анализ известного способа и предлагаемого способа гидрогазификации тяжелых нефтяных остатков.

Как видно из табл. 2, изобретение позволяет осуществлять гидрогазификацию тяжелых нефтяных остатков при сравнительно невысоком давлении 45–55 ат и получать при этом газ со 100% селективностью по метану, который имеет универсальное применение, а в известном способе, кроме метаносодержащего газа (селективность по метану – 15–25%), образуются жидкие про-

дукты, которые требуют дополнительной переработки.

#### Формула изобретения

Способ получения метана путем гидрогазификации тяжелых нефтяных остатков при повышенной температуре и давлении в

5 присутствии катализатора, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности процесса, в качестве катализатора используют гидриды интерметаллидов ZrNi или ZrCo и процесс проводят при температуре 450–500°C и давлении 45–55 ат.

Таблица 1

| Способ по примеру | Сырье  | Катализатор гидрид интерметаллида | Массовое соотношение катализатор: сырье | Температура, °C | Давление, ат | Конверсия в метан*, мас. % |
|-------------------|--------|-----------------------------------|---|-----------------|--------------|----------------------------|
| 1                 | Пек-1  | ZrNi                              | 1:1                                     | 450             | 50           | 82,5                       |
| 2                 | Пек-2  | ZrNi                              | 1:1                                     | 450             | 50           | 80,2                       |
| 3                 | Мазут  | ZrNi                              | 1:1                                     | 450             | 50           | 97,0                       |
| 4                 | Гудрон | ZrNi                              | 1:1                                     | 450             | 50           | 92,8                       |
| 5                 | Смола  | ZrNi                              | 1:1                                     | 450             | 50           | 99,0                       |
| 6                 | Пек-1  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 50           | 89,2                       |
| 7                 | Пек-1  | ZrNi                              | 1:1                                     | 470             | 50           | 86,3                       |
| 8                 | Пек-1  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 45           | 87,2                       |
| 9                 | Пек-1  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 55           | 90,0                       |
| 10                | Пек-1  | ZrCO                              | 1:1                                     | 500             | 50           | 85,0                       |
| 11                | Пек-2  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 50           | 87,0                       |
| 12                | Пек-2  | ZrNi                              | 1:1                                     | 470             | 50           | 85,2                       |
| 13                | Пек-2  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 45           | 84,9                       |
| 14                | Пек-2  | ZrNi                              | 1:1                                     | 500             | 55           | 87,7                       |
| 15                | Пек-2  | ZrCO                              | 1:1                                     | 500             | 50           | 84,0                       |

\* Селективность процесса по метану 100 %

Таблица 2

| Условия процесса | Способ   |  |
|------------------|--|--|
|                  | Известный  | Предлагаемый                                 |
| Сырье            | Уголь, смола, минеральные масла, остатки   | Тяжелый остаток – пеки, смола, мазут, гудрон |
| Катализатор      | Ag, Cu, Cd, Pb, Bi, Sn и их соединения, трудновосстанавливаемые окислы тяжелых металлов, окись Li, карбонаты, углекислый литий, борная кислота, глинозем, редкие земли, окислы металлов IV группы или карбонаты цинка, урана, марганца и ванадия в некоторых случаях с добавкой металла VIII группы (Fe) | Гидриды интерметаллидов ZrNi или ZrCo        |
| Температура, °C  | 500  | 450-500                                      |
| Давление, ат     | 200  | 45-55  |

Продолжение табл. 2

| Условия процесса                    | Способ  |  |
|-------------------------------------|---|--|
|                                     | Известный   | Предлагаемый                                     |
| Выход и состав продуктов реакции, % | Жидкие фракции 65-75<br>Метан содержащий газ<br>20-15<br>Твердые остатки<br>15-10 | -<br><br>Метан 80-90<br>Твердые остатки<br>20-10 |
| Селективность газа по метану, %     | 15-25   | 100  |

Редактор М.Янкович

Составитель Н.Кириллова  
Техред М.Моргентал

Корректор М.Кучерявая

Заказ 238

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101