



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016110673, 23.03.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.03.2016Дата регистрации:
27.06.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.03.2016

(45) Опубликовано: 27.06.2017 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

117997, Москва, ГСП-7, ул. Наметкина, 16, ПАО
"Газпром", начальнику Департамента О.Е.
Аксютину

(72) Автор(ы):

Глазов Сергей Владимирович (RU),
Зайченко Андрей Юрьевич (RU),
Кислов Владимир Михайлович (RU),
Лемперт Давид Борисович (RU),
Полианчик Евгений Викторович (RU),
Салганский Евгений Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество "Газпром"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2278175 C2, 20.06.2006. RU
2575175 C2, 20.11.2015. RU 2219220 C2,
20.12.2003. WO 2011128518 A1, 20.10.2011.

(54) Способ выделения соединений молибдена из тяжёлых нефтяных остатков

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке тяжелых остатков гидрокрекинга нефти, содержащих молибденовые катализаторы. Способ включает приготовление газопроницаемой шихты путем смешения тяжелых нефтяных остатков с кусковым твердым негорючим материалом и, при необходимости, твердым топливом, загрузку шихты в верхнюю часть вертикального шахтного реактора, инициирование в реакторе горения при подаче газообразного окислителя в нижнюю часть реактора, проведение процесса горения тяжелых нефтяных остатков в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведения из верхней части реактора

газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты. При этом газообразные продукты горения, выведенные из реактора, направляют на сжигание при подаче дополнительного газа-окислителя в избытке, а образующиеся при сжигании дымовые газы, содержащие пары триоксида молибдена, охлаждают. Триоксид молибдена улавливают в виде пылевых частиц. Способ обеспечивает высокую степень извлечения целевого продукта в процессе переработки с высокой энергетической эффективностью молибденсодержащих нефтяных остатков и получением молибдена в форме триоксида, обеспечивающей эффективную последующую очистку и использование. 3 з.п. ф-лы, 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 34/34 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016110673, 23.03.2016**(24) Effective date for property rights:
23.03.2016Registration date:
27.06.2017

Priority:

(22) Date of filing: **23.03.2016**(45) Date of publication: **27.06.2017** Bull. № 18

Mail address:

**117997, Moskva, GSP-7, ul. Nametkina, 16, PAO
"Gazprom", nachalniku Departamenta O.E.
Aksyutinu**

(72) Inventor(s):

**Glazov Sergej Vladimirovich (RU),
Zajchenko Andrej Yurevich (RU),
Kislov Vladimir Mikhajlovich (RU),
Lempert David Borisovich (RU),
Polianchik Evgenij Viktorovich (RU),
Salganskij Evgenij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoje obshchestvo
"Gazprom" (RU)**

(54) **METHOD OF SEPARATION OF MOLYBDENE COMPOUNDS FROM HEAVY OIL RESIDUES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes preparing a gas permeable charge by mixing heavy oil residues with a lumpy solid non-flammable material and, if necessary, solid fuel, charging the batch to the upper part of the vertical shaft reactor, initiating in the combustion reactor by supplying a gaseous oxidant to the bottom of the reactor, heavy oil residues in the filtration combustion mode by purging the gaseous oxidant through a layer of batch subjected to high-temperature treatment and excretion From the upper part of the reactor of the gaseous combustion products through a layer of fresh batch charged into the reactor. At the

same time, the gaseous combustion products withdrawn from the reactor are directed to combustion when additional oxidizing gas is supplied in excess, and the combustion gases containing molybdenum trioxide fumes are cooled. Molybdenum trioxide is trapped in the form of dust particles.

EFFECT: method provides a high degree of recovery of the target product in the process of processing with high energy efficiency of molybdenum-containing oil residues and the production of molybdenum in the form of trioxide, providing effective subsequent purification and use.

4 cl; 1 ex

RU 2 623 541 C1

RU 2 623 541 C1

Изобретение относится к способу переработки тяжелых остатков гидрокрекинга нефти, содержащих молибденовые катализаторы.

Извлечение металлов (в особенности редких металлов) и их соединений из металлосодержащего сырья путем их окислительной переработки является широко распространённым способом, но представляет собой достаточно сложный, многостадийный процесс (см. патенты US 6149883, US 2003086864). Сложность в известных технологических способах извлечения целевых продуктов возгонкой, в частности окислительный обжиг в печах, заключается (см. патенты US 4523948, RU 2106420, RU 2191840) в необходимости создания достаточно жестких температурных режимов, предотвращения спекания шихты. С другой стороны, для этих способов характерна неполнота извлечения целевого продукта и необходимость его доизвлечения, чаще всего гидрOMETаллургическими способами (см. патент US 4551312). Кроме того, эти технологические способы связаны с большими энергетическими затратами на поддержание температурного режима оборудования (обжиговые печи, электропечи).
Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ, описанный в патенте РФ №2278175 (МПК 2006.01 C22B 7/00, C22B 34/34; опубл. 20.06.2006, бюл. №17).

В указанном способе извлечения соединений металлов, в т.ч. молибдена, при термической переработке металлосодержащей шихты используется метод, включающий получение шихты, содержащей твердый горючий компонент и проницаемой для газообразного окислителя, нагрев шихты до температуры окисления, проведение процесса горения, возгонку легколетучих металлосодержащих компонентов, последующую конденсацию возгона и извлечение целевого продукта; долю твердого горючего компонента в шихте поддерживают в пределах от 3 до 15 массовых %, процесс проводят в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя (воздуха, кислорода, обогащенного кислородом воздуха) через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведении из реактора газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты.

По мере протекания газа сквозь загруженную массу шихты последовательно в направлении газового потока окислителя сквозь материал загрузки осуществляются следующие основные процессы, связанные с формированием следующих зон: нагревания газа, испарения летучих металлосодержащих соединений, содержащихся в исходной шихте, горения (окисления), конденсации металлосодержащих соединений за зоной горения и охлаждения. Эти зоны продвигаются в ходе процесса через слой шихты в направлении потока газа вплоть до выхода из массы шихты и конденсации целевого продукта вне массы шихты. В качестве компонента в шихту вводится инертный твердый негорючий материал, представляющий собой огнеупорные частицы (например, кирпич, шамот и т.п.), состав которых не меняется в ходе горения. Это позволяет обеспечить регулировку максимальной температуры в реакторе и достаточную газопроницаемость загруженной в реактор массы, предотвращая спекание перерабатываемой шихты. При формировании шихты для организации и поддержания процесса горения в качестве добавки используется твердое топливо в количестве, соответствующем содержанию твердого горючего компонента 3-15 мас. % в массе загружаемой в реактор шихты. В качестве таких добавок могут быть использованы любые органические материалы, содержащие углерод, например угольная или торфяная крошка, древесные отходы и т.п.

Отбор целевого продукта (применительно к поставленной задаче соединений молибдена) в указанном процессе предлагается производить отбор целевого продукта

на выходе из слоя шихты противоположном месту подачи газообразного окислителя. Отбирается часть шихты, обогащенная целевым продуктом, или/и отбирается целевой продукт конденсации газа на выходе за слоем шихты противоположном месту подачи газообразного окислителя. Возможно также выделение целевого продукта (возгона соединений металлов) из потока газа, где соединения металлов присутствуют в виде паров или пылевых частиц. Соединения металлов могут быть выделены из газа в известных устройствах, например в барботажном скруббере или электроfiltре.

Процесс согласно патенту РФ №2278175 не может быть эффективно использован для эффективного извлечения соединений молибдена из тяжелых остатков гидрокрекинга нефти, содержащих молибденовые катализаторы. Это связано с химической спецификой как молибдена, так и углеводородной компоненты остатков. Молибден при пребывании шихты в зоне горения богатой кислородом окисляется до триоксида. Последний является легколетучим и возгоняется, покидая шихту и переходя в виде паров в газовую фазу. Однако в восстановительной высокотемпературной зоне, где высока концентрация окиси углерода и, возможно, водорода, триоксид восстанавливается до более низких степеней окисления, образуя нелетучие соединения (диоксид), которые конденсируются в пылевые частицы и на поверхности инертного материала шихты. В то же время, при нагревании углеводородных составляющих шихты происходит их крекинг и испарение в газовую фазу большого количества высококипящих углеводородов, образующих мелкодисперсный туман в продукт-газе. Следовательно, при использовании процедуры извлечения целевого продукта согласно патенту РФ №2278175 пришлось бы столкнуться либо с необходимостью отбирать часть шихты в существенной степени загрязненной тяжелыми углеводородами, либо извлекать из продукт-газа большой объем высококипящих жидких углеводородов совместно с пылевыми частицами диоксида молибдена (по существу, вновь получая молибденсодержащие тяжелые нефтяные остатки).

Для решения поставленной задачи извлечения соединений молибдена из молибденсодержащих тяжелых нефтяных остатков предлагается ниже описанный способ.

Техническим результатом изобретения является обеспечение высокой степени извлечения целевого продукта в процессе переработки с высокой энергетической эффективностью молибденсодержащих нефтяных остатков и получением молибдена в форме триоксида, обеспечивающей эффективную последующую очистку и использование.

Технический результат достигается тем, что предлагаемый способ извлечения соединений молибдена из тяжелых нефтяных остатков включает приготовление газопроницаемой шихты посредством смешения тяжелых нефтяных остатков с кусковым твердым негорючим материалом и, возможно, твердым топливом, загрузку шихты в верхнюю часть вертикального шахтного реактора, инициирование в реакторе горения при подаче газообразного окислителя в нижнюю часть реактора, проведение процесса горения тяжелых нефтяных остатков в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведения из верхней части реактора газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты. Отличительным усовершенствованием процесса является то, что выведенные из реактора газообразные продукты направляют на сжигание при подаче дополнительного газа-окислителя в избытке, а образующиеся при сжигании дымовые газы, содержащие пары триоксида молибдена, охлаждают и улавливают триоксид молибдена в виде пылевых частиц.

Предпочтительно сжигание продукт-газа и последующее охлаждение дымовых газов совмещают с генерацией энергии с помощью известных устройств, например, парового котла.

5 Выделение триоксида молибдена из дымовых газов предпочтительно производят в орошаемом скруббере с добавлением в орошающий раствор аммиака. Это позволяет отделить молибден от пылевых частиц иной природы, неизбежно присутствующих в дымовом газе, и получить раствор молибдата аммония - готового товарного продукта достаточно высокой чистоты.

10 В качестве газообразного окислителя используют, например, воздух, кислород, обогащенный кислородом воздух.

Выведенные из реактора газообразные продукты это продукт-газ, содержащий аэрозоль субмикронных капелек углеводородов и молибденсодержащие пылевые частицы.

15 Сущность изобретения заключается в следующем. Шихту, представляющую собой механическую смесь тяжелых остатков и твердых компонентов - инертного негорящего кускового наполнителя и, возможно, твердого горючего, загружают в реактор, в котором в противотоке газообразного окислителя, например, воздуха, осуществляют фильтрационное горение шихты в противотоке окислителя с последовательным пребыванием загруженной шихты в зонах нагревания, возгонки летучих соединений, 20 горения (окисления), и окисления. Газообразный окислитель подают в недостатке к расходу горючих компонентов шихты, загружаемой в реактор. Горючий продукт-газ, содержащий аэрозоль углеводородов выводят из зоны загрузки в реактор свежей шихты. При этом скорость потока газообразного окислителя и состав шихты регулируют таким образом, чтобы максимальная температура в зоне горения достигала предписанного 25 значения, находящегося в пределах 850-1500°C. При этой температуре соединения молибдена окисляются до триоксида и последний возгоняется. Извлечение молибдена, содержащегося преимущественно в виде пылевых частиц оксидов в продукт-газе, производят посредством сжигания продукт-газа при подаче дополнительного окислителя и последующего выделения пылевых частиц триоксида из образующегося дымового 30 газа. Тепло, выделяющееся при сжигании продукт-газа, предпочтительно используют для генерации энергии.

Далее преимущества предложенного процесса показаны на примере, который иллюстрирует, но не ограничивает заявленный способ.

Пример

35 Перерабатывается 1 тонна молибденсодержащих тяжелых нефтяных остатков в час. Содержание молибдена в 1 т остатков - 1.8 кг. Проводится приготовление шихты в составе:

- тяжелых нефтяных остатков 1 тонна в час;
- уголь 1 тонна в час;
- 40 - твердого огнеупорного материала 3 тонны в час.

Указанный состав обеспечивает продуваемость шихты.

Шихту загружают в вертикальный шахтный реактор, в котором проводят газификацию при подаче в нижнюю часть паровоздушного дутья (воздуха 9.2, пара 1.2 т/ч). С зоне горения происходит окисление молибденсодержащих веществ. Пребывание 45 в высокотемпературной зоне при избытке кислорода способствует высокой полноте окисления до триоксида молибдена, который при температуре выше 800°C испаряется и выносится потоком газа в зону пиролиза, где пары триоксида молибдена частично восстанавливаются в реакциях с окисью углерода и водородом. При дальнейшем

охлаждении соединения молибдена конденсируются, частично образуя пылевые частицы, а частично высаживаясь на поверхности частиц шихты. Поскольку осажденный на шихту молибден снова поступает в окислительную зону горения, происходит накопление молибдена и обогащение им слоя шихты непосредственно над зоной горения, но большая часть молибдена, поступившего с шихтой в реактор покидает его в виде пылевых частиц, содержащихся в продукт-газе. Выгружаемый твердый остаток практически свободный от молибдена фракционируют и золу (90 кг/ч) направляют на утилизацию, а инерт (3 т/ч) возвращают для последующего использования. Образующийся при газификации продукт-газ (12.4 т/ч, в т.ч. 0.7 т/ч аэрозоля тяжелых углеводородов) сжигают в топке парового котла при подаче 21.3 т/ч воздуха. Тепловая мощность на горелке составит при этом 13.9 МВт, что позволяет получить 15 т пара в час и генерировать 2.8 МВт электрической мощности.

Образующиеся при сжигании дымовой газ очищают от пыли в рукавном фильтре, а уловленные пылевые частицы, содержащие 1.61 кг молибдена, поступают на выщелачивание водным раствором аммиака. Извлечение молибдена в процессе составляет 89%.

(57) Формула изобретения

1. Способ выделения соединений молибдена из тяжелых нефтяных остатков, включающий приготовление газопроницаемой шихты посредством смешения тяжелых нефтяных остатков с кусковым твердым негорючим материалом и, при необходимости, твердым топливом, загрузку шихты в верхнюю часть вертикального шахтного реактора, инициирование в реакторе горения при подаче газообразного окислителя в нижнюю часть реактора, проведение процесса горения тяжелых нефтяных остатков в режиме фильтрационного горения путем продувки газообразного окислителя через слой шихты, прошедшей высокотемпературную обработку, и выведения из верхней части реактора газообразных продуктов горения через слой загруженной в реактор свежей шихты, отличающийся тем, что газообразные продукты горения, выведенные из реактора, направляют на сжигание при подаче дополнительного газа-окислителя в избытке, а образующиеся при сжигании дымовые газы, содержащие пары триоксида молибдена, охлаждают и улавливают триоксид молибдена в виде пылевых частиц.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что тепло, выделяющееся при сгорании газообразных продуктов горения, используют для генерации энергии.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что триоксид молибдена улавливают из дымовых газов в орошаемом скруббере.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в орошающий раствор добавляют аммиак.

40

45