

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200099** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.03.31

(51) Int. Cl. **B01J 37/04** (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.08.17

(54) **СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

(31) **2021126473**

(32) **2021.09.07**

(33) **RU**

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "БАШКИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Абдрахманов Барей Альбертович,
Бадикова Альбина Дарисовна,
Гумерова Эльмира Фаиловна,
Осипенко Евгений Вадимович,
Сахибгареев Самат Рифович, Цадкин
Михаил Авраамович (RU)**

(74) Представитель:

Боровикова С.Р. (RU)

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к процессам углубления переработки нефти и увеличения выхода светлых фракций за счет осуществления каталитических процессов превращения тяжелых нефтяных фракций в легкие углеводороды. Заявленный эффект достигается путем использования комплексного катализатора на основе активной фазы NaFeCl_4 , получаемого путем сплавления безводного прокаленного NaCl и безводного FeCl_3 , и нанесения полученного сплава на осушенный в инертной среде цеолит марки NaY . Описан способ подготовки исходных компонентов катализатора, приготовления активных его форм и методов нанесения на цеолитный активный носитель. Дана характеристика условий для эффективного использования катализатора в процессе конверсии углеводородных фракций на примере тяжелого газойля. Приведено обоснование температурных режимов каталитической конверсии и условий подачи сырья для достижения максимальной эффективности процесса. Технический результат процесса - получение активного катализатора для превращения тяжелых нефтяных фракций в газообразные углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_4$ и легкие углеводородные фракции - достигается при использовании компонентов катализатора NaFeCl_4 и NaY в соотношении 1:9. Показана максимальная эффективность катализатора при скоростных условиях подачи сырья в реакционный объем до $2,0\text{-}2,25 \text{ ч}^{-1}$ при температурах $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Результаты каталитической конверсии с использованием предлагаемого катализатора представлены в табл. 3-4.

A1

202200099

202200099

A1

Способ приготовления катализатора переработки тяжелых нефтяных фракций

Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей промышленности, а именно к способу приготовления катализатора для конверсии тяжелого газойля в газообразные углеводороды C_1-C_4 и легкие жидкие углеводороды.

Известен катализатор (аналог) и способ приготовления катализаторов крекинга на основе цеолита типа ZSM-5 с содержанием этого активного компонента в катализаторе до 30-85 мас. %, источника оксида алюминия и наполнителя с внесением предшественника фосфора в композицию катализатора (патент US №6916757). Недостатком указанного способа является низкая активность получаемого на основе только цеолита ZSM-5 катализатора в процессе конверсии сырья в целевые продукты.

Известен катализатор (аналог) и способ его приготовления с использованием широкопористого цеолита типа Y и мезопористого алюмофосфатного материала, характеризующийся составом $MPAlO_x$, где в качестве металла (M) используются Zr, Ce, Mn, Zn, Fe, Co, V, являющиеся активными компонентами процесса крекинга тяжелого нефтяного сырья (патент US №6797155). Недостатком указанного катализатора является низкий выход легких олефинов.

Известен способ приготовления катализатора на основе цеолита ZSM-5 (20-50 мас. %), глины (10-45 мас. %) и оксидов одного или нескольких металлов (1-10 мас. %), а также фосфора (5-15 мас. %) для увеличения выхода сжиженных газов (патент РФ №2397811), в котором цеолит ZSM-5 модифицируют фосфором. Выход олефинов C_3-C_4 составляет при указанных выше условиях 27,3 мас. %. Недостатком указанного способа является низкие показатели конверсии сырья в целевые продукты при использовании получаемого на основе цеолита ZSM-5 катализатора.

Известен способ получения катализатора (аналог), состоящего из смеси цеолитов ZSM-5 и Y, как активных компонентов, влияющих на одновременное повышение октанового числа бензина и выход газообразных олефинов C_2-C_4 , в особенности олефинов C_3-C_4 (патент CN 1093101) Недостатком данного способа является низкий выход жидких продуктов превращения сырья – бензиновой фракции.

Наиболее близким к предлагаемому является способ приготовления катализатора крекинга вакуумного газойля (Заявка:2014119488/04, 2014.05.14, прототип) для получения регулируемого выхода легких олефинов C_3-C_4 . Описываемый в прототипе способ приготовления катализатора крекинга вакуумного газойля с регулируемым выходом олефинов C_3 и C_4 включает смешение ультрастабильного цеолита Y в катион-декатонированной форме и цеолита HZSM-5 с компонентами матрицы, в качестве которых используют аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовую глину, распылительную сушку полученной композиции с последующей прокалкой и получением окончательной

активной формы катализатора. Гидроксид алюминия перед смешением с компонентами катализатора подвергают обработке ортофосфорной кислотой до содержания фосфора в пересчете на оксид алюминия от 1 до 10 мас. %. При приготовлении катализатора достигается содержание его компонентов в следующих соотношениях, мас. %: цеолит HP3ЭУ 10-20, цеолит HZSM-5 2-20, гидроксид алюминия, обработанный ортофосфорной кислотой, 10-20, аморфный алюмосиликат 28-38, бентонитовая глина 15-25. Техническим результатом процесса в известном способе является получение катализатора, обеспечивающего регулируемый выход легких олефинов C_3-C_4 из вакуумного газойля.

Известный способ приготовления катализатора крекинга вакуумного газойля с регулируемым выходом олефинов C_3 и C_4 предполагает осуществление процесса приготовления катализатора в несколько стадий. Первичная стадия имеет целью смешение цеолитов Y и HZSM-5 с компонентами матрицы, в качестве которых используют аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовую глину. На следующей стадии осуществляют распылительную сушку этой композиции с последующей ее прокалкой и получением катализатора. Процесс приготовления требует также, чтобы гидроксид алюминия перед смешением с компонентами катализатора подвергся обработке ортофосфорной кислотой до достижения содержания фосфора в пересчете на оксид алюминия от 1 до 10 мас. % с соблюдением следующих пропорций в содержании остальных компонентов, мас. %: цеолит HP3ЭУ 10-20, цеолит HZSM-5 2-20, гидроксид алюминия, обработанный ортофосфорной кислотой, 10-20, аморфный алюмосиликат 28-38, бентонитовая глина 15-25. Полученный катализатор высушивают и прокалывают. Процесс каталитического превращения сырья проводят на лабораторной установке проточного типа. Реакторную систему продувают азотом с расходом 30 мл/мин. Катализатор загружают в количестве 5 г. Углеводородное сырье дозируют в течение 30 с. Активность при этом оценивают как степень превращения сырья в приведенных стандартных условиях. Катализаторы перед испытанием обрабатывают 100% водяным паром при температуре 760 °C в течение 5 ч. Состав газообразных и жидких продуктов превращения в известном способе оценивают хроматографическим методом, массовые характеристики выхода продуктов оценивают гравиметрически методом взвешивания.

Недостатком указанного способа является сложный многостадийный процесс подготовки каждого исходного компонента и всего каталитического комплекса к процессу конверсии в указанных условиях, а также недостаточная активность применяемого катализатора и невысокий выход легких олефинов C_3-C_4 в пределах не более 28,2-30,4 % мас.

Задачей данного предлагаемого способа является выявление оптимальных условий получения активных каталитических форм, позволяющих перерабатывать тяжелый газойль в легкие углеводороды при нагревании без

необходимости использования инертной или безвоздушной среды, без применения технологий компримирования, разряжения или других способов целенаправленного изменения давления в реакционной зоне, без предварительной подготовки исходного тяжелого сырья. В результате варьирования композиционных характеристик самого катализатора с одновременным выявлением условий его эффективного использования установлены оптимальные параметры, позволяющие достигать заявленный технический результат.

Для достижения высокой активности катализатора его приготовление осуществляется в несколько этапов. На первом этапе исходный компонент хлорид натрия квалификации «хч» предварительно прокаливают при температуре 105 °С в течение 1 часа. Далее сплавляют стехиометрические количества полученного осушенного NaCl и безводного FeCl₃ квалификации «ч» (ГОСТ-4147-74 с массовой долей FeCl₃ 99 % мас.) при температуре 313±1 °С с перемешиванием течение 5-7 минут и получением в результате комплекса NaFeCl₄ (ТХФН). Выбор температуры сплавления компонентов NaCl и FeCl₃ определяется по диаграмме состояния ТХФН, в соответствии с которой температура эвтектики для этих солей достигается при температуре 313 °С (Фурман А.А. Неорганические хлориды /Химия и технология. – М: Химия, 1980 г.). Полученный ТХФН наносится в жидком состоянии при быстром перемешивании на цеолит, обезвоженный (прокаленный в печи при 350 °С в течение 3 часов) и предварительно нагретый до температуры расплава ТХФН. Характеристики цеолита NaY приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики цеолита NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой

Наименование показателя		Значение показателя
Плотность, г/см ³		0,67
Вязкость динамическая, кг/мм ²		4,38
Модуль по Дрону	Угловые параметры прямой решетки, м·10 ⁻¹⁰	7,36
	Параметры кристаллической решетки, м·10 ⁻¹⁰	24,55
	Угловые параметры обратной решетки, м·10 ⁻¹⁰	7,7
	Параметры кристаллической решетки, м·10 ⁻¹⁰	24,53
Удельный объем	по воде S _{H₂O} , см ³ /г	0,275
	по бензолу S _{бензол} , см ³ /г	0,290
	по гексану S _{гексан} , см ³ /г	0,210
Модуль цеолита (мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃)		5,05
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г		909
Степень кристалличности, %		100

Концентрация, %	Na ₂ O	11,17
	Al ₂ O ₃	22,36
	SiO ₂	66,47
Степень деалюминирования		0

Для приготовления образца катализатора с соотношением компонентов ТХФН: цеолит = 1:9 (NaFeCl₄ – 10 % мас., NaY – 90% мас.) используют следующие количества исходных компонентов: NaCl – 0,58 г, FeCl₃ – 1,58 г, цеолит NaY – 43,2 г. Гранулы цеолита при этом сохраняют свою форму и размеры, которые составляют в среднем 5-7 мм, а сам цеолит не теряет своих структурных характеристик поверхности и пористости. После операции нанесения расплава готовый катализатор помещают для охлаждения в эксикатор со свежеприготовленным прокаленным CaCl₂ для исключения вероятности процесса адсорбции атмосферной влаги.

Свойства заявляемого катализатора в процессе термokatалитического превращения вакуумного газойля охарактеризованы далее в примерах 1-2.

Пример 1. Процесс каталитической конверсии вакуумного газойля проводят в реакторе проточного типа с предварительной загрузкой фиксированного количества приготовленного катализатора. Единовременная загрузка в реакционную зону каталитической установки составляет до 20 г катализатора. Сырье подается в реакционную зону сильфонным насосом с заданной скоростью. Характеристики используемого сырья приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика вакуумного газойля, используемого в качестве сырья

Сырье	Пределы выкипания, °С	Содержание серы, %	Углеводородный состав, %			
			Алканы	Олефины	Арены	Нафта
Вакуумный газойль	210-570	1,62	17,4	-	54,5	21,4

Температурный режим поддерживается в пределах 400-550 °С, давление атмосферное.

Выбор оптимальных условий проводится путем варьирования комбинаций скоростного режима подачи сырья и температуры. Выходные количественные характеристики процесса при различных температурах в реакционной зоне представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики процесса каталитической конверсии вакуумного газойля в температурном диапазоне 400-550 °С (скорость подачи сырья 2,0 ч⁻¹)

Показатели	Температура, °С			
	400	450	500	550
Выход газообразных продуктов, % мас.	8,96	12,44	23,55	31,16
Состав газа, % мас.				
CH ₄	1,74	2,35	4,45	5,93
C ₂ H ₄	1,40	1,68	2,66	3,86
C ₂ H ₆	0,78	1,19	1,64	2,78
H ₂ S	0,51	0,55	0,57	0,54
C ₃ H ₆	0,98	1,20	2,00	1,94
C ₃ H ₈	0,70	1,03	2,54	2,34
изо-C ₄ H ₁₀	0,52	0,65	1,46	2,13
∑изо, α-C ₄ H ₈	0,93	1,21	1,95	2,88
н-C ₄ H ₁₀	0,45	0,70	1,61	2,13
транс-C ₄ H ₈	0,26	0,45	1,26	1,76
цис-C ₄ H ₈	0,23	0,37	0,84	1,34
изо-C ₅ H ₁₂	0,05	0,11	0,67	1,11
н-C ₅ H ₁₂	0,26	0,22	0,65	1,35
C ₅ H ₁₀ (пентен-1)	0,33	0,41	0,67	0,55
изо-C ₆ H ₁₄	0,17	0,18	0,32	0,33
н-C ₆ H ₁₄	0,15	0,14	0,26	0,19
В том числе:				
∑C ₂ -C ₄ олефинов, % мас.	3,80	4,91	8,71	11,78
∑C ₄ олефинов, % мас.	1,42	2,03	4,05	5,98
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе:	90,19	86,34	74,94	67,29
Выход светлых фр.нк...350 °С, % мас.	33,6	32,4	36,7	37,0
Выход бензиновой фракции	12,9	14,2	17,6	19,7
Выход кокса, % мас.	0,85	1,22	1,51	1,55

Оценка результатов каталитического превращения вакуумного газойля при температурах 400-550 °С позволяет выделить диапазон 450-500 °С, как область наибольшей эффективности катализатора как по суммарной конверсии газойля, так и по более высокому выходу легких углеводородов (газообразных и жидких).

Пример 2

Подбор условий наибольшей эффективности катализатора включает также выбор скорости, с которой сырье подается в реакционную зону. В экспериментальной оценке оптимальных условий использования

катализатора величины скорости подачи сырья варьировалась в пределах от 1,75 до 2,50 ч⁻¹.

Таблица 4 – Характеристики процесса каталитической конверсии вакуумного газойля в диапазоне скоростей подачи сырья 1,75-2,50 ч⁻¹ (температура 450 °С)

Показатели	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
	1,75	2,00	2,25	2,50
Выход газообразных продуктов, % мас.	10,85	12,44	12,98	11,15
Состав газа, % мас.				
СН ₄	1,99	2,35	2,41	2,06
С ₂ Н ₄	1,60	1,68	1,48	1,34
С ₂ Н ₆	0,89	1,19	0,86	0,98
Н ₂ С	0,58	0,55	0,28	0,19
С ₃ Н ₆	1,14	1,20	1,06	0,74
С ₃ Н ₈	0,81	1,03	1,32	0,91
изо-С ₄ Н ₁₀	0,59	0,65	0,92	0,80
∑изо, α-С ₄ Н ₈	1,08	1,21	1,09	1,01
н-С ₄ Н ₁₀	0,52	0,71	0,92	0,78
транс-С ₄ Н ₈	0,31	0,46	0,72	0,62
цис-С ₄ Н ₈	0,26	0,37	0,53	0,47
изо-С ₅ Н ₁₂	0,05	0,11	0,21	0,40
н-С ₅ Н ₁₂	0,29	0,22	0,38	0,48
С ₅ Н ₁₀ (пентен-1)	0,38	0,41	0,37	0,20
изо-С ₆ Н ₁₄	0,19	0,16	0,25	0,11
н-С ₆ Н ₁₄	0,17	0,14	0,18	0,06
В том числе:	1			
∑С ₂ -С ₄ олефинов, %мас.	4,39	4,91	4,88	4,18
∑С ₄ олефинов, % мас.	1,65	2,03	2,34	2,10
Выход жидких продуктов, % мас., в том числе	87,87	86,34	85,86	87,70
Выход светлых фр.нк...350 °С, % мас.	34,6	32,4	33,5	37,0
Выход бензиновой фракции	13,7	14,2	16,3	12,8
Выход кокса, % мас.	1,28	1,22	1,16	1,15

Экспериментальные результаты каталитического превращения вакуумного газойля в рассматриваемых условиях с изменений скоростного режима подачи сырья позволяют выявить оптимальный диапазон скоростей, с которыми сырье подается в реактор с катализатором NaFeCl₄/NaY в пределах величин 2.00-2.25 ч⁻¹.

Таким образом, получение катализатора NaFeCl₄/NaY в соответствии с предлагаемым способом позволяет на примере вакуумного газойля

эффективно осуществлять превращение тяжелых нефтяных фракций в газообразные углеводороды с высоким содержанием олефинов C_2-C_4 и легкие углеводородные фракции.

Формула изобретения

Способ приготовления катализатора переработки тяжелых нефтяных фракций в легкие углеводороды путем предварительного прокаливания NaCl с последующим спеканием стехиометрических количеств NaCl и FeCl₃ при температуре 313±1 °С с получением комплекса NaFeCl₄, который далее наносится на осушенный цеолит марки NaY в количественном соотношении, % мас.: NaFeCl₄ – 10%, NaY – 90%.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202200099

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01J 37/04 (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
B01J 37/00, 37/04, B01J 29/00, 29/14, B01J 23/00, 23/78, B01J 27/00, 27/128

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
ЕАРАТIS, РАТЕНТSCOPE, ЕSPАСЕНЕТ, ЯНДЕКС ПАТЕНТЫ, REАХYS

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EP 0232615 A2 (DU PONT) 1987-08-19 формула, с.3, 7-9, 15-16, примеры 1-5	1
A	US 2004/223902 A1 (OHREM HANS LEONHARD) 2004-11-11 формула, Пар.[0010]-[0019], [0037]-[0039]	1
A	CN 112072189 A (INST PHYSICS CAS) 2020-12-11 формула, Пар.[0017]-[0019], примеры 1-3	1
A	US 3683590 A (WENDELL E DUNN JR) 1972-08-15 формула, колонка 2-3	1
A	RU 2554884 C1 (ОАО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ") 2015-06-27 формула, таблица 1, примеры 1-9	1
A	EA 200500254 A1 (НЬЮТОН ДЖЕФРИ П) 2005-08-25 формула, с.2, таблицы 1, 3	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

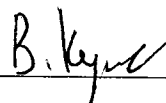
«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **23/01/2023**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан