

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200140** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.05.31

(51) Int. Cl. *C10G 11/02* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.11.01

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МАЗУТА КАТАЛИТИЧЕСКИМ КРЕКИНГОМ В
ПРИСУТСТВИИ ДВОЙНОЙ СОЛИ $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$**

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

(72) Изобретатель:
**Цадкин Михаил Авраамович,
Сахибгареев Самат Рифович,
Бадикова Альбина Дарисовна (RU)**

(74) Представитель:
Боровикова С.Р. (RU)

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к процессам каталитического крекинга высококипящего нефтяного сырья, в том числе прямогонного мазута, направленным на повышение светлых фракций. Описан способ переработки мазута каталитическим крекингом в газообразные углеводороды и светлые фракции в присутствии катализатора на установке, оснащенной проточным реактором, причем в качестве катализатора используют двойную соль хлорида натрия и хлорида алюминия, нанесенную на γ -оксида алюминия, причем массовое соотношение двойной соли к γ -оксида алюминия 1:3. Процесс проводят при температуре 450-650°C, при объемной скорости от 1 до 3 ч⁻¹. Технический результат по изобретению состоит в достижении более высокой степени конверсии мазута в газообразные углеводороды свыше 67%; светлые фракции свыше 70%.

A1

202200140

202200140

A1

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МАЗУТА КАТАЛИТИЧЕСКИМ КРЕКИНГОМ В ПРИСУТВИИ ДВОЙНОЙ СОЛИ $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$

Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к процессам термокаталитической деструкции высококипящего нефтяного сырья, в том числе прямогонного мазута, направленным на получение газообразных углеводородов и светлых фракций.

В настоящее время, с точки зрения углубления переработки нефти, наибольший интерес представляет модернизация процесса каталитического крекинга, являющегося самым крупнотоннажным процессом в рамках нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Поскольку целевыми продуктами каталитического крекинга являются базовые компоненты автомобильных бензинов и газообразные продукты, в свою очередь, являющиеся сырьем для производства алкилбензинов и ряда полимерных продуктов нефтехимии, а сырьевая база каталитического крекинга в основном ограничивается применением вакуумного газойля, наиболее целесообразным способом модернизации процесса является новые каталитические технологии. Разработки последних лет относятся к созданию инновационных технологий, способных удешевить переработку тяжелых нефтяного сырья и сделать ее более экологичной.

В настоящее время описано много способов глубокой переработки тяжелых нефтяных фракций, тяжелых нефтей и нефтяных остатков в присутствии катализаторов [Ramasamy Marappa Gounder Heavy Crude Oil Processing – An Overview, 2012. – 384 с.].

Известен способ переработки тяжелого нефтяного сырья путем смешения указанного сырья с твердым железосодержащим отходом металлообработки с размерами частиц не более 100 мкм и асфальтосмолопарафиновыми отложениями – отходом процесса добычи нефти, взятыми в количестве соответственно 0,03-0,1% и 3,0-5,0% от массы тяжелого нефтяного сырья, активации образованной смеси

электромагнитным излучением с частотой 40-55 МГц, мощностью 0,2-0,6 кВт, при температуре 40-70°C, в течение 1-8 ч, последующего термического крекинга активированной смеси при температуре 370-420 °С и разделения продуктов крекинга с получением газообразных углеводородов 1,1% мас. и жидких фракций выкипающих до 350 °С – 81,3% мас. [RU 2622650 С1, кл. С10G 15/08, 19.06.2017. «Способ переработки тяжелого нефтяного сырья»].

Недостатком данного изобретения является предварительная обработка тяжелого нефтяного сырья электромагнитным излучением, что способствует большей энергозатратности, времени проведения процесса и аппаратного оснащения.

Также известен железосодержащий катализатор, представляющий собой измельченные железомарганцевые конкреции, содержащие 4,5-15,0% мас. железа, 8,0-28,0% мас. марганца и 7,0-9,0% мас. кремния, с размером частиц 1-100 мкм, взятые в количестве 0,001-1,0% мас. Катализатор вводят в сырье в виде суспензии в жидком углеводороде, выбранном из группы, включающей керосиновую, дизельную или легкую масляную фракции перегонки нефти. Крекинг проводят при температуре 500 °С в среде водорода, при давлении 6,0 МПа, время контакта сырья и катализатора составляет 60 мин. выход светлой фракции составляет 85% мас. [RU 2638834(13) С1, кл. В01J 23/84, 18.12.2017. «Катализатор для переработки тяжелых нефтяных остатков и способ его получения»].

Недостатком данного способа получения и применения катализатора является использование в виде суспензии с применением углеводородного растворителя, что способствует разложению растворителя при высоких температурах. Недостатком катализатора при применении является проявление каталитической активности преимущественно в среде водорода и при высоких давлениях.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ переработки тяжелого нефтяного сырья каталитическим крекингом в дистиллятные фракции в присутствии катализатора в герметичном автоклаве

в среде инертного газа, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют порошок кобальта микронных и субмикронных размеров в количестве 0,4-0,8% мас., процесс проводят при температуре 420 °С в течение 1,5 ч с возможностью повторного использования катализатора [RU 2624864(13) С1, кл. С10G 11/02, 10.07.2017. «Способ переработки мазута и тяжелого нефтяного сырья в дистиллятные фракции»]. Выход газообразных углеводородов составляет от 0,6 до 6,7% мас. Конверсия мазута и тяжелого нефтяного сырья с выходом светлых фракций достигает более 60-70% (свыше 60% на мазуте и до 96% - на нефти).

Основной недостаток известного технического решения - мелкодисперсность катализатора, что способствует потере его на всех стадиях использования при реализации способа, а также долгая стадия его приготовления.

Задача изобретения – совершенствование технологии каталитического крекинга за счет применения нового катализатора – двойной соли хлорида натрия и хлорида алюминия ($\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$), нанесенной на носитель – γ -оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также использование в качестве сырья нефтяного остатка – мазута, выкипающего выше 350 °С.

Технический результат – увеличение выхода газообразных углеводородов, преимущественно $\text{C}_2\text{-C}_4$ олефинов (свыше 65%), с сохранением высокого выхода светлых фракций (свыше 70%).

Указанная задача достигается тем, что в способе переработки тяжелого нефтяного сырья каталитическим крекингом в присутствии катализатора, согласно изобретению с целью увеличения выхода углеводородных газов с сохранением выхода жидких углеводородных фракций, выкипающих до 350 °С, в качестве катализатора используют двойную соль $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$, нанесенную на γ -оксид алюминия, в массовом соотношении «двойная соль : γ -оксид алюминия» – 1:3. Процесс осуществляют при температуре 450-650 °С и объемной скорости подачи сырья от 1 до 3 ч⁻¹.

Предлагается использовать комплекс $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$, катализатор изготавливается в виде гранул размером 3-5 мм, без добавления растворителя, процесс каталитического крекинга проводится при атмосферном давлении, без предварительной обработки исходного сырья высокочастотным электромагнитным излучением.

В качестве катализатора используется двойная соль хлоридов металлов $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$ [ГОСТ 4233-77 «Натрий хлористый», ГОСТ 4452-66 «Алюминий хлористый безводный»], нанесенная на γ -оксид алюминия [ГОСТ 8136-85 «Оксид алюминия активный»] в массовом соотношении «двойная соль : γ -оксид алюминия» 1:3. Двойная соль $\text{NaCl}\cdot\text{AlCl}_3$ представляет собой комплексное соединение, полученное в соответствии с методикой, изложенной в книге [Фурман А.А. Неорганические хлориды /Химия и технология. - М: Химия, 1980 г.)], плавящиеся при температуре 152 °С. Катализатор используется в виде гранул.

Деструкция тяжелого нефтяного сырья осуществляется на опытной установке с реактором проточного типа с объемом обогреваемой зоны 200 см³. Из мерной сырьевой емкости сырье подается с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, откуда оно поступает в верхнюю часть реактора со стационарным слоем катализатора. Обогрев реакционной зоны проводится с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляется с помощью термопар. Продукты деструкции конденсируются в системе холодильников, жидкий продукт поступает в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступают в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

Состав продуктов определяется на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms.

В эксперименте процесс проводили в проточной системе. В качестве сырья использовали мазут Западно-Сибирской нефти. Физико-химические

показатели мазута Западно-Сибирской нефти по ГОСТ 10585-2013 приведены в Таблице 1.

Групповой углеводородный состав мазута представлен в Таблице 2.

Катализатор помещают в реактор в виде гранул размером 3-5 мм.

Анализ известных способов термокаталитического разложения тяжелого нефтяного сырья, в частности прямогонного мазута, показывает, что использование модифицирующей добавки двойной соли $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ на носителе гамма оксида алюминия, при массовом соотношении «двойная соль : γ -оксид алюминия» – 1:3., неизвестно.

При такой процедуре модифицирование комплексами металлхлоридных катализаторов позволяет повысить выход газообразных углеводородов, а также сохранить выход светлых фракций, выкипающих до 350 °С.

Кислоты Бренстеда, образующиеся в результате взаимодействия алюминийхлоридов с хлоридами металлов I и II групп Периодической системы элементов в присутствии протонодонорных соединений, являются перспективными катализаторами полифункционального действия в электрофильных процессах, к которому и относится процесс каталитического крекинга тяжелого нефтяного остатка. Фактором, определяющим электрофильную активность и избирательность действия катализаторов, служит их кислотность. Это позволяет предвидеть направления изменений активности и селективности катализаторов в конкретных химических процессах в соответствии с правилом антибатности: при увеличении кислотности электрофильных катализаторов возрастает их активность, но снижается избирательность (селективность) их действия.

Примеры 1-5. Опыты проводят в интервале температур от 450-650 °С при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ с получением углеводородных газов и светлых фракций выкипающих до 350 °С.

Результаты представлены в табл. 3.

Примеры 6-10. Опыты проводят аналогично примерам 1-5 с тем отличием, что объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹.

Результаты представлены в табл. 4.

Примеры 11-15. Опыты проводят аналогично примерам 1-5, 6-10 с тем отличием, что объемная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹.

Результаты представлены в табл. 5.

Физико-химические характеристики показатели

Таблица 1

Показатели	Значения
Внешний вид	Густая жидкость черного цвета
ρ^{20}_4 , кг/м ³	972
Содержание, % мас. общей серы воды механических примесей	2,981 менее 0,03 не более 1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	106
Кинематическая вязкость при 80 °С 100 °С	138,2 55,4
н.к., °С	170
Отгоняется (в % мас.) до температуры, °С	
350	26,23
370	0,93
400	2,38
420	0,92
440	0,67
460	1,54
480	1,53
500	4,27
500+	60,91
потери	0,61

Групповой углеводородный состав смеси нефтяных остатков

Таблица 2

Углеводороды	Содержание, % мас.
--------------	--------------------

Парафино-нафтеновые	23,8
Легкие ароматические	18,4
Средние ароматические	6,2
Тяжелые ароматические	28,0
Смолы I	10,7
Смолы II	10,2
Асфальтены	2,7

Материальный баланс деструктивно-каталитической переработки мазута

Западно-Сибирской нефти на катализаторе

(объемная скорость подачи сырья равно 1 ч⁻¹)

Таблица 3

Температура, °С	450	500	550	600	650
Показатели					
Газообразование					
% мас.	20,4	35,7	48,8	55,8	67,9
Состав газа, % мас.					
CH ₄	3,1	4,9	5,6	5,3	5,7
CO ₂	сл	сл	сл	сл	сл
C ₂ H ₄	3,9	5,8	7,2	12,7	16,2
C ₂ H ₆	2,8	4,2	6,4	4,8	5,2
H ₂ S	0,6	0,5	0,3	0,5	0,4
C ₃ H ₆	2,7	5,6	10,2	13,2	17,4
C ₃ H ₈	2,1	4,8	3,8	2,5	2,4
изо-C ₄ H ₁₀	0,5	0,9	сл	сл	сл
∑изо, α-C ₄ H ₈	3,2	5,4	10,8	13,6	17,1
н-C ₄ H ₁₀	1,2	2,1	1,4	1,3	1,2
транс-C ₄ H ₈	0,2	0,9	1,7	1,5	1,2
цис-C ₄ H ₈	0,1	0,6	1,4	1,2	1,1
∑C ₂ -C ₄ олефинов, %мас.	10,1	18,3	31,3	42,2	53,0
∑C ₄ олефинов, %мас.	3,5	6,6	13,9	16,3	19,4
Выход жидких продуктов, % мас.	73,5	57,2	43,0	35,2	20,6
Выход светлых фр.нк...350 °С, %мас.	40,3	30,4	28,7	26,5	19,6
Состав жидких продуктов, % мас.:					
Бензин	10,2	9,3	8,6	6,8	6,3

КГФ	30,1	23,3	20,1	19,7	13,3
Кокс, % мас.	6,1	7,1	8,2	9,0	11,5

Материальный баланс деструктивно-каталитической переработки мазута
Западно-Сибирской нефти на катализаторе
(объемная скорость подачи сырья равно 2 ч⁻¹)

Таблица 4

Температура, °С	450	500	550	600	650
Показатели					
Газообразование					
% мас.	10,4	25,7	37,8	45,8	54,9
Состав газа, % мас.					
СН ₄	1,1	1,9	4,2	4,3	4,3
СО ₂	сл	сл	сл	сл	сл
С ₂ Н ₄	1,4	4,8	6,9	10,7	14,2
С ₂ Н ₆	1,4	3,7	5,4	4,8	4,6
Н ₂ С	0,6	0,5	0,6	0,4	0,3
С ₃ Н ₆	1,6	6,1	9,2	11,8	15,4
С ₃ Н ₈	1,6	2,8	2,0	1,5	1,5
изо-С ₄ Н ₁₀	0,1	0,1	сл	сл	сл
∑изо, α-С ₄ Н ₈	1,6	4,2	7,8	10,6	12,6
н-С ₄ Н ₁₀	0,8	0,9	0,4	0,3	0,3
транс-С ₄ Н ₈	сл	0,4	0,7	0,8	0,9
цис-С ₄ Н ₈	сл	0,3	0,4	0,6	0,8
∑С ₂ -С ₄ олефинов, %мас.	4,6	15,8	25,0	34,5	43,9
∑С ₄ олефинов, %мас.	1,6	4,9	8,9	12,0	14,3
Выход жидких продуктов, % мас.	80,5	65,2	53,4	46,1	33,2
Выход светлых фр.нк...350 °С, %мас.	57,3	43,4	38,7	30,5	22,6
Состав жидких продуктов, % мас.:					
Бензин	7.2	6.3	5.6	4.8	3.9

КГФ	33.1	24.1	23.1	21.7	20.7
Кокс, % мас.	5,5	6,7	7,9	8,6	9,2

Материальный баланс деструктивно-каталитической переработки мазута
Западно-Сибирской нефти на катализаторе
(объемная скорость подачи сырья равно 3 ч⁻¹)

Таблица 5

Температура, °С	450	500	550	600	650
Показатели					
Газообразование					
% мас.	2,3	10,5	24,4	37,8	41,2
Состав газа, % мас.					
CH ₄	0,2	1,1	1,9	4,2	4,3
CO ₂	сл	Сл	сл	сл	сл
C ₂ H ₄	0,2	0,9	4,4	6,9	9,2
C ₂ H ₆	0,5	1,9	3,7	5,4	4,8
H ₂ S	0,2	0,8	0,5	0,6	0,4
C ₃ H ₆	0,3	1,9	5,7	9,2	10,7
C ₃ H ₈	0,4	1,9	2,8	2,0	1,5
изо-C ₄ H ₁₀	0,1	0,1	0,1	сл	сл
∑изо, α-C ₄ H ₈	0,2	1,2	3,8	7,8	8,6
н-C ₄ H ₁₀	0,2	1,0	0,9	0,4	0,3
транс-C ₄ H ₈	сл	Сл	0,4	0,7	0,8
цис-C ₄ H ₈	сл	Сл	0,3	0,4	0,6
∑C ₂ -C ₄ олефинов, %мас.	0,7	5,0	14,6	25,0	29,9
∑C ₄ олефинов, %мас.	0,3	1,3	4,7	8,9	10,0
Выход жидких продуктов, %мас.	94,0	86,2	72,7	56,5	45,6
Выход светлых фр.нк...350 °С, %мас.	70,1	67,3	65,9	60,4	58,4
Состав жидких продуктов, % мас.:					
Бензин	17,0	15,9	15,6	14,3	13.1
КГФ	53,1	51,4	50,4	46,1	18.3

Кокс, % мас.	3,7	3,0	2,9	5,7	11,9
--------------	-----	-----	-----	-----	------

В соответствии с поставленной задачей были получены результаты по выходу низших газообразных углеводородов, преимущественно C_2-C_4 олефинов, где их выход составил свыше 65% мас. на сырье, а максимальный выход по прототипу 6,7% мас. Также сохраняется высокий выход светлых фракций – более 70% мас., по прототипу – 69,9 % мас.

Формула изобретения

Способ переработки тяжелого нефтяного сырья каталитическим крекингом в присутствии катализатора, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют двойную соль $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$, нанесенную на γ -оксид алюминия, в массовом соотношении «двойная соль : γ -оксид алюминия» – 1:3, процесс осуществляют при температуре 450-650 °С и объемной скорости подачи сырья от 1 до 3 ч⁻¹ с получением газообразных и жидких углеводородных фракций.

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

Номер евразийской заявки:

202200140

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C10G 11/02 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/10 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C10G, B01J 21 – B01J 37

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Esp@cenet, PatSearch, ЕАПАТИС, Google Patents, PATENTSCOPE

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4504378 A (MARATHON OIL CO), 12.03.1985, реферат	1
A	US 4505810 A (MARATHON OIL CO), 19.03.1985, реферат	1
A	EP 0062720 A1 (MOBIL OIL CORP), 20.10.1982, реферат	1
A	RU 2058370 C1 (БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ), 20.04.1996, реферат	1
A	WO 0040673 A1 (SECR DEFENCE и др.), 13.07.2000, реферат	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - 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

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - 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: **02/02/2023**

Уполномоченное лицо:

Начальник отдела механики,
физики и электротехники

 Д.Ф. Крылов