

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391278** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.24

(22) Дата подачи заявки  
2023.05.25

(51) Int. Cl. *C10G 45/04* (2006.01)  
*C10G 45/16* (2006.01)  
*C10G 47/02* (2006.01)  
*C10G 47/06* (2006.01)  
*C10G 49/02* (2006.01)  
*C10G 49/12* (2006.01)  
*B01J 19/00* (2006.01)  
*C01B 32/00* (2017.01)  
*C25B 11/043* (2021.01)

---

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, СИСТЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ОСТАТОК И ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОСТАТКА**

---

(96) 2023000091 (RU) 2023.05.25

(71) Заявитель:  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"ТАИФ" (RU)

(72) Изобретатель:

Шигабутдинов Альберт Кашафович,  
Пресняков Владимир Васильевич,  
Шигабутдинов Руслан Альбертович,  
Ахунов Рустем Назыйфович, Идрисов  
Марат Ринатович, Новиков Максим  
Анатольевич, Храмов Алексей  
Александрович, Коновнин Андрей  
Александрович, Уразайкин Артур  
Семенович (RU), Субраманиан  
Висванатан Ананд (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к способу переработки тяжелого нефтяного сырья, позволяющему получать ценные продукты из тяжелых остатков, которые, как правило, представляют собой трудно перерабатываемые продукты, и, при этом, характеризующемуся большей стабильностью и эффективностью. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья, включающий стадии, на которых: суспендируют в указанном сырье зернистый твердый материал и полученную суспензию подвергают гидрокрекингу в присутствии водорода в реакторе гидрокрекинга в суспензионной фазе, с получением потока тяжелого остатка, причем поток тяжелого остатка представляет собой суспензию неконвертированного остатка гидрокрекинга и отработанного зернистого твердого материала; разделяют отработанный зернистый твердый материал и неконвертированный остаток гидрокрекинга с помощью растворителя в секции промывки с получением смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга и растворителя; направляют указанную смесь в вакуумную колонну для отделения растворителя с получением выделенного тяжелого остатка; выпаривают по меньшей мере часть выделенного тяжелого остатка в испарителе с получением концентрированного остатка гидрокрекинга и тяжелого вакуумного газойля (ТВГ); применяют по меньшей мере часть ТВГ для получения растворителя.

**A1**

**202391278**

**202391278**

**A1**

## **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

2420-302377EA/092

### **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, СИСТЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ОСТАТОК И ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОСТАТКА ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к способу переработки тяжелого нефтяного сырья, позволяющему получать ценные продукты из тяжелых остатков, которые, как правило, представляют собой трудно перерабатываемые продукты, и, при этом, характеризующемуся большей стабильностью и эффективностью, в частности процессов термо- и гидрокрекинга тяжелых остатков переработки нефти.

#### **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

В уровне техники известно множество процессов для переработки тяжелых углеводородов в присутствии специальных твердых добавок, адсорбентов и катализаторов, например VCC, Uniflex, EST, GT-SACT, H-Oil, LC-Fining и пр. Наиболее эффективным из них для переработки тяжелого нефтяного сырья, такого как гудрон, полученный после фракционной перегонки тяжелых нефтей марки Urals, является комбинированный гидрокрекинг.

Однако для каждого из этих процессов существуют проблемы, связанные с переработкой остаточных продуктов гидрокрекинга с получением востребованной и высококачественной продукции.

Для процесса комбинированного гидрокрекинга документом CA2157052 предусмотрено использование загустелого остатка после жидкофазного крекинга, включающего используемую угольную добавку, прошедшего стадию сепарации и последующей вакуумной отгонки, в качестве связующего добавляемого к угольному сырью для получения металлургического кокса.

Однако такой способ описан для остатков переработки арабской легкой нефти и не применим для остатков переработки тяжелых нефтей, поскольку содержащееся в них количество тяжелых углеводородов, асфальтенов, неизбежно приведет к закоксовыванию оборудования и не даст должных спекающих свойств.

Проблемой, стоящей перед настоящим изобретением, является создание эффективного и стабильного способа переработки тяжелого нефтяного сырья, например тяжелых нефтей марки Urals, позволяющего получать из остатков, образующихся в ходе такой переработки, полезные продукты, в частности спекающую добавку или битумную продукцию, и поток тяжелого вакуумного газойля, который после любого известного процесса нефтепереработки и нефтехимии для увеличения содержания ароматических углеводородов может быть преобразован в ароматический легкий газойль, который в свою очередь может быть использован в способе переработки тяжелого нефтяного сырья для дополнительного повышения его эффективности и снижения его ресурсоемкости.

#### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к способу переработки тяжелого нефтяного сырья, включающий стадии, на которых: суспендируют в указанном сырье зернистый твердый материал и полученную суспензию подвергают гидрокрекингу в присутствии водорода в реакторе гидрокрекинга в суспензионной фазе, с получением потока тяжелого остатка, причем поток тяжелого остатка представляет собой суспензию неконвертированного остатка гидрокрекинга и отработанного зернистого твердого материала; разделяют отработанный зернистый твердый материал и неконвертированный остаток гидрокрекинга с помощью растворителя в секции промывки с получением смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга и растворителя; направляют указанную смесь в вакуумную колонну для отделения растворителя с получением выделенного тяжелого остатка; выпаривают по меньшей мере часть выделенного тяжелого остатка в испарителе с получением концентрированного остатка гидрокрекинга и тяжелого вакуумного газойля (ТВГ); применяют по меньшей мере часть ТВГ для получения растворителя.

Предпочтительно зернистый твердый материал представляет собой адсорбент или катализатор.

Предпочтительно адсорбент представляет собой углеродный материал.

При этом результате гидрокрекинга в суспензионной фазе дополнительно получают газообразную смесь углеводородов, которую подвергают гидрокрекингу в газовой фазе с последующим фракционированием продуктов гидрокрекинга.

Предпочтительно для получения растворителя по меньшей мере часть ТВГ подвергают каталитическому крекингу.

Предпочтительно ТВГ подают на каталитический крекинг в смеси с по меньшей мере одним из следующих компонентов: прямогонным вакуумным газойлем, мазутом с установки переработки газового конденсата и гидроочищенным вакуумным газойлем.

Предпочтительно смесь для каталитического крекинга характеризуется следующими процентными соотношениями в перерасчете на массу смеси: - гидроочищенный вакуумный газойль и/или мазут - 10-80; - ТВГ и, необязательно, прямогонный вакуумный газойль - 20-90.

Дополнительно способ включает стадию, на которой по меньшей мере часть ТВГ подают на рецикл в смеси с выделенным тяжелым остатком в испаритель.

Предпочтительно тяжелое нефтяное сырье характеризуется температурой начала кипения от 510°C и плотностью при 20°C свыше 1000 кг/м<sup>3</sup>, в частности представляет собой гудрон.

Предпочтительно концентрированный остаток гидрокрекинга имеет зольность не более 1,0%, предпочтительно не более 0,6%.

Предпочтительно углеродный материал состоит из двух фракций частиц, при этом средний размер частиц крупной фракции больше среднего размера частиц мелкой фракции, при этом соотношение средневзвешенного диаметра частиц крупной фракции к

средневзвешенному диаметру частиц мелкой фракции варьируется от 2 до 7, при этом крупная и мелкая фракции характеризуются различным объемом мезопор.

Предпочтительно объем мезопор для мелкой фракции по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) составляет не менее  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$  и не более  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этом объем мезопор по ВЖН для крупной фракции составляет не менее  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$  и не более  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Предпочтительно углеродный материал имеет удельную поверхность по БЭТ не менее  $230 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $1250 \text{ м}^2/\text{г}$ , предпочтительно не менее  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $900 \text{ м}^2/\text{г}$ , наиболее предпочтительно не менее  $270 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Предпочтительно растворитель представляет собой ароматический легкий газойль каталитического крекинга, имеющий в своем составе не менее 80 масс.% ароматических углеводородов с количеством атомов углерода C8-C16.

Предпочтительно выпаривание осуществляют в тонкопленочном испарителе.

Предпочтительно тонкопленочный испаритель имеет двойную рубашку, нагреваемую за счет дымовых газов.

Предпочтительно выделенный тяжелый остаток подают в тонкопленочный испаритель при помощи коллектора, выполненного в виде полый круговой трубки, имеющей равномерно распределенные по диаметру трубки отверстия подачи.

Предпочтительно выпаривание осуществляют из пленки постоянной толщины, причем толщина пленки составляет не более 1,5 мм, предпочтительно не более 1,3 мм, еще более предпочтительно толщина составляет от 1,1 до 1,15.

Предпочтительно по высоте тонкопленочного испарителя предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга, установленные по высоте реактора.

Предпочтительно предусмотрена циркуляция кубового продукта тонкопленочного испарителя с тангенциальным вводом.

Предпочтительно процесс выпаривания осуществляют в присутствии кислорода воздуха.

Предпочтительно процесс выпаривания из пленки постоянной толщины проводят в течение заданного времени при температуре и давлении, обеспечивающих испарение летучих компонентов до массовой доли летучих компонентов не более 60% в концентрированном остатке и температуры размягчения концентрированного остатка по методу КиШ не менее  $105^\circ\text{C}$ .

Предпочтительно ТВГ получают путем конденсации паров испарителя посредством холодильника с последующим сбором полученного таким образом дистиллята.

Согласно другому аспекту изобретения заявлена система для переработки тяжелого нефтяного сырья, включающая секцию гидрокрекинга в суспензионной фазе; секцию сепарации; секцию промывки для выделения отработанного твердого материала суспензии; вакуумную колонну; испаритель.

Предпочтительно секция гидрокрекинга в суспензионной фазе содержит по меньшей мере один реактор гидрокрекинга в суспензионной фазе.

Предпочтительно секция промывки содержит по меньшей мере один смесительный резервуар и по меньшей мере один разделительный резервуар.

Предпочтительно смесительный резервуар выполнен с возможностью смешивания суспензии отработанного твердого материала в неконвертированном остатке гидрокрекинга с растворителем.

Предпочтительно разделительный резервуар выполнен с возможностью отделения отработанного твердого материала от смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга с растворителем, в частности при помощи центробежных сил, гравитационных сил, или при помощи флотации, предпочтительно при помощи центробежных сил.

Предпочтительно вакуумная колонна выполнена с возможностью разделения смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга с растворителем с получением регенерированного растворителя, вакуумного газойля и выделенного тяжелого остатка.

Предпочтительно испаритель выполнен с возможностью концентрирования выделенного тяжелого остатка при помощи выпаривания с получением концентрированного остатка гидрокрекинга и тяжелого вакуумного газойля.

Предпочтительно испаритель представляет собой тонкопленочный испаритель.

Предпочтительно растворителем является продукт переработки тяжелого вакуумного газойля, направленной на увеличение содержания ароматических углеводородов, в частности каталитического крекинга.

Согласно еще одному аспекту изобретения предложен концентрированный остаток гидрокрекинга, полученный способом по настоящему изобретению, характеризующийся зольностью не более 1,0% и температурой размягчения по методу КиШ не менее 105°C.

Согласно еще одному аспекту изобретения предложено применение заявленного концентрированного остатка в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления кокса, причем кокс представляет собой металлургический кокс, литейный кокс, в частности формованный кокс.

Согласно еще одному аспекту изобретения предложено применение заявленного концентрированного остатка в качестве спекающей добавки в составе шихты для производства углеродных электродов, причем углеродные электроды представляют собой анод или катод для гальванических процессов, в частности для производства алюминия.

Согласно еще одному аспекту изобретения предложено применение заявленного концентрированного остатка в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления самоспекающихся электродов.

Согласно еще одному аспекту изобретения предложено применение заявленного концентрированного остатка для приготовления нефтяного кокса, причем нефтяной кокс может представлять собой кокс анодный.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 - блок-схема процесса согласно заявленному способу

Фиг. 2 - схематическая иллюстрация секции 2 сепарации;

Фиг. 3 - вид в разрезе корпуса тонкопленочного испарителя

Фиг. 4 - общий вид ротора тонкопленочного испарителя с установленными скребками

Фиг. 5 - общий вид распределителя сырья тонкопленочного испарителя

Фиг. 6 - иллюстрация перераспределителя сырья

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ и система по настоящему изобретению позволяют перерабатывать сырье, которое традиционно очень трудно поддается переработке, в полезные и востребованные на рынке продукты. Подходящими видами сырья являются гудрон, продукты в виде кубового продукта атмосферной колонны, кубового продукта вакуумной колонны, тяжелый газойль каталитического крекинга, сланцевые нефти, жидкое топливо из угля, кубовый остаток сырой нефти, нефти без легких фракций и тяжелые битуминозные сырые нефти, извлеченные из нефтеносных песчаников.

Система включает в себя секцию 1 гидрокрекинга в суспензионной фазе (ГСФ), секцию 2 сепарации, секцию 4 промывки для выделения твердой фазы суспензии, вакуумную колонну 5 и испаритель 6. Может быть предусмотрена секция 3 газофазного гидрокрекинга.

В показанном на фиг. 1 процессе переработки тяжелого нефтяного сырья согласно настоящему изобретению твердый зернистый материал смешивается с тяжелым углеводородным сырьем для получения гомогенной суспензии. В одном из аспектов в качестве зернистого материала могут использоваться различные твердые частицы для ингибирования процесса коксования, например катализаторы или адсорбенты, при условии, что эти твердые частицы способны выдержать процесс гидрокрекинга. В случае катализатора могут рассматриваться частицы из сульфата железа (II), нафтената металла или октаноата металла, в которых металлом могут быть молибден, вольфрам, рутений, никель, кобальт или железо. В случае адсорбента могут использоваться неметаллизированные углеродсодержащие добавки, немодифицированные или модифицированные. Неметаллизированные добавки могут быть модифицированы, например путем нанесения на его поверхность металлов, таких как FeOОН и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для придания каталитических свойств углеродсодержащей добавке. В другом варианте изобретения углеродсодержащая добавка модифицирована для изменения структуры, в частности для увеличения объема мезопор, для увеличения вероятности доступа молекул асфальтенов к внутренним порам углеродсодержащей добавки, что приведет к удалению асфальтенов - предвестников коксообразования, из реакционной зоны и продуктов гидрокрекинга, что улучшит качество остаточных продуктов гидрокрекинга. В настоящем изобретении к мезопорам относятся поры с диаметром от 10 до 200 нм, предпочтительно от 20 до 50 нм.

На этапе 1 ГСФ происходит расщепление и насыщение углеводородов в среде водорода, при этом асфальтены, а вместе с ними металлы, такие, как Ni, V, Fe и проч.,

которые являются каталитическими ядами для газофазного гидрокрекинга, адсорбируются на угольной добавке.

В частности, для гудрона, полученного вакуумной перегонкой тяжелой нефти, эффективны угольные добавки, адсорбирующие тяжелые углеводороды асфальтенового ряда. В частном случае добавка содержит пористый углеродный материал двух различных гранулометрических составов - крупная фракция и мелкая фракция: соотношение средневзвешенного диаметра частиц крупной фракции к средневзвешенному диаметру частиц мелкой фракции варьируется от 2 до 7. При этом крупная и мелкая фракции предпочтительно характеризуются различным объемом мезопор. Так объем мезопор для мелкой фракции по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВН) предпочтительно составляет не менее  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$  и не более  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этом объем мезопор по ВН для крупной фракции предпочтительно составляет не менее  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$  и не более  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Предпочтительно, для большей эффективности адсорбции асфальтенов углеродный материал имеет удельную поверхность по БЭТ не менее  $230 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $1250 \text{ м}^2/\text{г}$ , предпочтительно не менее  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $900 \text{ м}^2/\text{г}$ , наиболее предпочтительно не менее  $270 \text{ м}^2/\text{г}$  и не более  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ . В области техники известны углеродные материалы, которые могут быть применены для получения угольных добавок для комбинированного гидрокрекинга. Таковыми, например, являются лигнит, активированный бурый уголь, активированный длиннопламенный уголь. Кроме того, угольная добавка может быть модифицирована солями металлов (Mo, W, Fe и пр.) для усиления функции крекинга и присоединения водорода с целью улучшения конверсии асфальтенов и тяжелых углеводородов.

Секция 1 гидрокрекинга в суспензионной фазе содержит по меньшей мере один реактор гидрокрекинга в суспензионной фазе. Количество реакторов может варьироваться в зависимости от желаемой производительности. Подготовленная суспензия совместно с тяжелым углеводородным сырьем нагревается в пламенном нагревателе и подается в реактор суспензионного гидрокрекинга (ГСФ-реактор). В этот же реактор подается подогретый водород. Таким образом, поступающее в ГСФ-реактор сырье содержит три фазы: твердые частицы, жидкие углеводороды, газообразный водород и испаренные углеводороды. Зернистый твердый материал предназначен для снижения коксообразования путем разложения или адсорбции предвестников коксообразования - тяжелых углеводородов, таких как асфальтены, карбены и карбоиды. Твердый материал добавляется в эффективном количестве, подобранном так, чтобы соблюсти баланс между эффективностью выполнения твердым материалом своей функции без существенного повышения риска эрозионного износа. При этом для различного типа исходного тяжелого нефтяного сырья и твердых материалов различной природы такие количества также различны, и могут быть подобраны специалистом на основании известных методик и/или экспериментов. В частности, для гудрона, полученного вакуумной перегонкой тяжелой нефти, угольная добавка, как правило, добавляется в количестве от 1 до 2,5% на массу сырья.

Способ настоящего изобретения может осуществляться, в одном из аспектов, при давлении в пределах от 18 до 24 МПа в ГСФ-реакторе. Температура реактора, как правило, лежит в пределах от 350 до 600°C с предпочтительным диапазоном от 400 до 500°C. Скорость подаваемого водорода составляет от 674 до 3370  $\text{нм}^3/\text{м}^3$  нефтепродукта. Секция суспензионного гидрокрекинга может содержать один или более параллельно или последовательно расположенных ГСФ-реакторов. Кроме того, в реактор может вводиться холодный водород с целью охлаждения (квенча) реактора.

Предпочтительно, подвергнутый гидрокрекингу поток, проходя через секцию 2 сепарации, разделяется на поток тяжелого остатка, представляющего собой суспензию отработанного зернистого твердого материала в неконвертированном остатке гидрокрекинга, и поток газообразной смеси углеводородов, который подают на фракционирование, с предварительным проведением гидрокрекинга в газовой фазе или без него. Предпочтительно секция 2, показанная на фиг. 2, содержит горячий сепаратор 21 высокого давления, выдерживаемый при температуре разделения от 400 до 470°C и, в одном из аспектов, при давлении ГСФ-реакции. В горячем сепараторе высокого давления выходящий из ГСФ-реактора поток разделяется на газообразный поток и жидкий поток. Газообразный поток представляет собой продукт однократного испарения при температуре и давлении горячего сепаратора высокого давления и содержит от 35 до 95 об.%, преимущественно от 70 до 95 об.% углеводородного продукта из ГСФ-реактора. Аналогичным образом, жидкий поток представляет собой жидкую фазу при температуре и давлении горячего сепаратора высокого давления. Газовый поток отводится с верха горячего сепаратора высокого давления, а жидкий поток, включая зернистый материал, отводится со дна горячего сепаратора высокого давления. Жидкий поток подается в горячий сепаратор 22 низкого давления, работающий при той же температуре, что и температура в горячем сепараторе высокого давления, но при давлении от 690 до 3447 кПа. Верхняя газообразная фракция может направляться на дальнейшую сепарацию, или газофазный гидрокрекинг или фракционирование, а жидкая фракция - суспензия твердого зернистого материала в неконвертированном остатке, выходит из горячего сепаратора 22 низкого давления и поступает в секцию 4 промывки.

В результате гидрокрекинга в суспензионной фазе от 70 до 95% углеводородов конвертируются в газообразную частично гидрированную смесь углеводородов, представляющих собой более легкие компоненты продуктов жидкофазного гидрокрекинга:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$  углеводороды, нефтяная фракция и вакуумный газойль.

Оставшаяся часть представляет собой суспензию твердого зернистого материала в неконвертированном остатке, представляющем собой смесь преимущественно высококипящих углеводородов с температурой начала кипения выше 525°C.

В варианте изобретения, в котором применяется угольная добавка, предпочтительно, чтобы добавка характеризовалась достаточно высоким, более 25% от общего объема пор, объемом мезопор, то есть пор, размер которых превышает 10 нм для



более эффективной адсорбции асфальтенов. Такие поры позволяют прохождению в них крупных молекул тяжелых углеводородов и их осаждение на поверхности пор.

Развитая удельная поверхность (не менее  $230 \text{ м}^2/\text{г}$ ), особенно, если она обеспечивается большим количеством мезопор, дополнительно способствует большой границе раздела фаз «жидкость-твердое тело», на которой происходят реакции крекинга, а также на более развитой поверхности асфальтенам проще попасть в поры без риска «пролета на вылет» из-за сложной геометрии пор, то есть они действуют как своего рода поровый «замок» для асфальтенов.

Однако около 10 масс. % асфальтенов сырья, а также карбены и карбоиды, образовавшиеся в результате побочных процессов уплотнения в ходе суспензионного гидрокрекинга, при любом типе используемого твердого зернистого материала, остаются в виде дисперсной фазы, окруженной дисперсионной средой, что ведет к нарушению баланса между асфальтенами и, с одной стороны, ароматическими углеводородами, которые диспергируют асфальтены, и, с другой стороны - насыщенными углеводородами, которые способствуют осаждению асфальтенов. Как следствие, такой неконвертированный остаток является агрегативно неустойчивым, что ведет к его расслаиванию, появлению трудно контролируемых отложений в виде осадка асфальтенов. Такие отложения негативно влияют на работу оборудования, приводят к износу, остановкам и сложностям с очисткой и заменой подверженного отложениям оборудования.

В этой связи, будет желательным увеличить содержание ароматических углеводородов в дисперсионной среде, чтобы, тем самым, исключить выпадение в осадок тех асфальтенов, которые остались в неконвертированном остатке.

Кроме того, неконвертированный остаток представляет собой достаточно вязкую жидкость, с потоком которой на дальнейшую переработку может увлекаться твердый зернистый материал. Поэтому необходимо эффективно снизить вязкость неконвертированного остатка для отделения от него твердого зернистого материала. Под эффективным снижением вязкости в данном случае подразумевается создание градиента вязкости и плотности между неконвертированным остатком и твердым зернистым материалом для того, чтобы созданный градиент способствовал отделению указанного твердого материала. С учетом вышесказанного, для того чтобы снизить вязкость и при этом исключить расслаивание, подходит растворитель ароматической природы, не содержащий парафинов - природных осадителей асфальтенов.

Процесс отделения отработанного твердого материала от неконвертированного остатка происходит на этапе 4 разделения, на котором в секции промывки суспензию смешивают с растворителем для промывки твердого материала и его отделения от неконвертированного остатка.

Предпочтительно, секция промывки представляет собой парную секцию, состоящую из смесительного резервуара и разделительного резервуара. Количество парных секций может варьироваться в зависимости от желаемой производительности и

требуемой эффективности отделения отработанной добавки. В смесительном резервуаре происходит смешение суспензии отработанного твердого материала в неконвертированном остатке гидрокрекинга с растворителем. Суспензия из неконвертированного высококипящего остатка вместе с твердой отработанной добавкой с расходом 15-20 тонн/ч при температуре около 400-450°C и давлении от 0,15 до 0,35 МПа в смесительном резервуаре смешивается с растворителем, подаваемым с расходом 30-35 тонн/ч и с температурой около 220-260°C. В разделительном резервуаре, например, снабженном циклонным агрегатом или декантером, или флотационным аппаратом, происходит разделение, например, при помощи центробежных сил, гравитационных сил или при помощи флотации, отработанного твердого зернистого материала от неконвертированного остатка в смеси с растворителем.

В разделительном резервуаре, представляющем собой в частном случае вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем, за счет работы гидроциклона происходит отделение отработанной твердой добавки от смеси неконвертированного высококипящего остатка с растворителем. В верхней части разделительного резервуара обеспечивается газовая подушка для контроля уровня текучей среды в резервуаре и регулирования слива из резервуара. Повышение давления газовой подушки, в случае необходимости, позволяет продавливать отработанную твердую добавку дальше по потоку, уменьшая таким образом риски забивки оборудования.

Гидроциклон в общем случае состоит из короткой цилиндрической (верхней) части с патрубком для тангенциального ввода смеси (по касательной к поверхности цилиндра) и конической (нижней) части с отверстием в вершине конуса для разгрузки твердых фракций.

Тангенциальный ввод смеси и осевая разгрузка продуктов разделения приводят к вращению смеси, осевому и радиальному перемещению ее от стенок аппарата к сливному и разгрузочному отверстиям. Вращающийся поток в гидроциклоне имеет несколько зон: внешнюю (пристенную) - нисходящую; внутреннюю - восходящую; среднюю - циркуляционную, занимающую основной объем гидроциклона. Тяжелые и крупные твердые частицы, поступающие с исходной пульпой, отбрасываются центробежной силой на внутреннюю поверхность цилиндра и увлекаются вращающимся нисходящим потоком вниз. Под действием радиальной составляющей потока (от стенок к центру) и турбулентного характера его движения, легкие и мелкие зерна уносятся во внутреннюю зону. Часть опускающегося вниз пристенного вихревого потока в нижней зоне конуса поворачивает вверх, формируя слив. Гидроциклон является предпочтительным вариантом разделительного аппарата, поскольку не содержит движущихся элементов, что повышает его надежность, при этом обеспечивая высокую эффективность разделения более тяжелой и легкой фракций. Давление в разделительном резервуаре следует поддерживать в диапазоне 0,25-0,27 МПа, а температура поддерживается на уровне 220-260°C.

Смесь, поступающая в разделительный резервуар, разделяется в гидроциклоне на верхний легкий и нижний тяжелый потоки. Верхний легкий поток, включающий в себя

преимущественно жидкую фазу, направляется на отпарную вакуумную колонну. В случае наличия нескольких секций, верхний поток направляется на смесительный резервуар второй секции.

Нижний тяжелый поток из гидроциклона, включающий в себя преимущественно влажную твердую фазу, выводится из процесса.

Подходящими растворителями для секции промывки твердого зернистого материала могут быть тяжелый риформат, легкий или тяжелый газойль каталитического крекинга, толуол.

Предпочтительно, растворителем является ароматический легкий газойль после процесса нефтепереработки и нефтехимии для увеличения содержания ароматических углеводородов, в частности, каталитического крекинга, за счет содержания ароматических углеводородов свыше 80% масс. с числом атомов углерода от 8 до 16.

Функция растворителя - эффективно снижать вязкость неконвертированного остатка и исключить осаждение асфальтенов. Ароматический легкий газойль предпочтителен тем, что повышает долю ароматики в дисперсной системе и не содержит парафинов, являющихся природными осадителями асфальтенов. Таким образом, групповой состав, обеспечиваемый в ароматическом легком газойле, где присутствует более 80 масс.% ароматических углеводородов, обеспечивает лучшее отделение твердого материала от неконвертированного остатка.

Степень очищения неконвертированного остатка от твердого материала играет важную роль в тех случаях, когда неконвертированный остаток перерабатывается в нефтяную спекающую добавку, которая для улучшения своих эксплуатационных свойств должна обладать низкой реакционной способностью и низкой зольностью. Каталитические или угольные частицы твердого зернистого материала, в случае их присутствия в композиции добавки, негативно влияют на указанные параметры.

Легкий ароматический газойль, полученный в процессе нефтепереработки, как правило используется для получения дизельных топлив и, как следствие, использовать его в качестве растворителя нецелесообразно и невыгодно. Поэтому, чтобы обеспечить получение дополнительного количества легкого ароматического газойля, предлагается использовать тяжелый вакуумный газойль, производимый способом по настоящему изобретению, как это будет описано далее. Это дополнительное количество может быть использовано в качестве растворителя на стадии разделения, что позволит дополнительно повысить эффективность и снизить ресурсоемкость способа согласно изобретению. Таким образом, настоящим изобретением предусмотрен дополнительный источник сырья для получения легкого ароматического газойля, по меньшей мере часть которого может применяться в качестве растворителя согласно настоящему изобретению. Из дальнейшего описания способа будут понятны особенности обеспечения указанного источника сырья.

Следует отметить, что чем меньшее количество асфальтеновых соединений остается в неконвертированном остатке, т.е. чем эффективнее твердый зернистый материал, тем меньше требуется ароматического растворителя на этапе 4 разделения

отработанной угольной добавки от неконвертированного остатка. А чем более эффективно твердый зернистый материал будет отделен от неконвертированного остатка на этапе 4 разделения, тем стабильнее неконвертированный остаток с точки зрения нефтяной дисперсной системы.

После секции промывки зернистый материал может выводиться из процесса или поступать на рецикл на стадию ГСФ, а выделенный неконвертированный остаток в смеси с растворителем проходит на этап 5 в вакуумную колонну. Вакуум в верхней части вакуумной колонны от 10 до 150 мм рт.ст., предпочтительно от 10 до 70 мм рт. ст. предпочтительно, еще более предпочтительно от 10 до 30 мм рт.ст. Перепад давления кубовой части вакуумной колонны и нижнего слоя насадки, включая «глухую» тарелку, не более 15 мм рт.ст., предпочтительно не более 10 мм рт. ст. еще более предпочтительно от 5 до 7 мм рт. ст., температура куба вакуумной колонны не более 305°C, предпочтительно от 250 до 295°C, еще более предпочтительно около 270°C. В вакуумной колонне происходит разделение смеси растворителя и выделенного неконвертированного остатка.

Продуктами, полученными в процессе вакуумной перегонки, являются:

- регенерированный растворитель;
- легкий вакуумный газойль (ЛВГ) и вакуумный очищенный газойль (ВГО) и
- выделенный тяжелый остаток гидрокрекинга.

Состав выделенного тяжелого остатка стабильно однородный, вязкий, малозольный, с низким содержанием серы, и отсутствием бензпиренов, что немаловажно для экологии. Ввиду того, что тяжелое нефтяное сырье проходит этап гидрокрекинга, протекающего в среде водорода, уменьшено количество серы и отсутствуют бензопирены в продуктах этого процесса, в частности в остаточных продуктах; предпочтительно на секции промывки использовать растворитель ароматической природы, поскольку содержащиеся ароматические соединения позволяют диспергировать асфальтеновые соединения, а отсутствие парафиновых соединений предотвращает их осаждение. Растворитель преимущественно имеет состав, эффективно снижающий вязкость для максимального удаления твердого зернистого материала, для обеспечения стабильности и однородности, а также реакционной способности и зольности как выделенного тяжелого остатка, так и нефтяной спекающей добавки на его основе; в случае применения угольной добавки, предпочтительно соблюдение требования содержания мезопор более 25% от общего объема пор, поскольку это позволяет дополнительно увеличить эффективность адсорбции и выведения соединений асфальтенового ряда из неконвертированного остатка.

Выделенный тяжелый остаток обладает свойствами и составом, которые способствуют его применению в качестве сырья для получения спекающей добавки, используемой для производства металлургического или литейного кокса или электродной массы при изготовлении углеродных анодов, например для алюминиевой промышленности. Кроме того, концентрированный остаток может быть применен для

приготовления нефтяного кокса или кокса анодного, например, на установке замедленного коксования.

Для получения спекающей добавки выделенный тяжелый остаток необходимо подвергнуть этапу б концентрирования для удаления тяжелого вакуумного газойля (ВГ). Таким аппаратом для концентрирования может быть традиционная вакуумная колонна, либо она может иметь специальную функцию для отгонки ВГ от выделенного тяжелого остатка с помощью образования пленки выпариваемого материала, что облегчает испарение из выделенного тяжелого остатка более низко кипящих компонентов. Специальные пленкообразующие испарители способны стимулировать достаточно быстрое испарение ВГ, чтобы избежать коксования. Пленкообразующими испарителями могут быть отпарной испаритель, тонкопленочный испаритель, пленочный испаритель, испаритель с падающей пленкой, испаритель с восходящей пленкой и скребковый испаритель. Некоторые из этих пленкообразующих испарителей могут включать в себя подвижную деталь для обновления поверхности выделенного тяжелого остатка аппарате для концентрирования. Пригодными могут быть и другие типы образующих тонкую пленку испарителей. Например, тонкопленочный испаритель (ТПИ) нагревает выделенный тяжелый остаток на внутренней поверхности нагреваемой трубы до тех пор, пока ВГ не начнет испаряться. Выделенный тяжелый остаток выдерживают в виде тонкой пленки на внутренней поверхности трубы с помощью вращающейся лопасти с фиксированным зазором. Пары ВГ после этого сжижаются на трубах охладителя конденсатора. Пленочный испаритель (WFE) отличается от тонкопленочного испарителя тем, что в нем используется шарнирная лопасть с минимальным зазором от внутренней поверхности, которая перемешивает текущий тяжелый остаток, способствуя разделению. Как в случае тонкопленочного испарителя, так и в случае WFE тяжелый остаток входит в устройство тангенциально над нагреваемой внутренней трубой и равномерно распределяется по внутренней периферии трубы с помощью вращающейся лопасти. Материал тяжелого остатка спускается вниз по стенке по спирали, а ВГ испаряется. ВГ может конденсироваться в конденсаторе, расположенном вне испарителя, но по возможности близко от него. Другим типом испарителя является устройство молекулярной перегонки, которое имеет внутренний конденсатор. Скребок испаритель работает по принципу, аналогичному принципу WFE. Однако скребковый испаритель рассчитан не только на поддержание тонкой пленки на внутренней нагреваемой поверхности, но и на защиту пленки на нагреваемой поверхности от перегрева путем частого удаления скребком.

В испарителе с падающей пленкой выделенный остаток входит в испаритель сверху и равномерно распределяется в нагревательные трубы. Тонкая пленка поступает в нагревательные трубы и движется вниз при температуре кипения, частично испаряясь. Для нагрева труб снаружи может быть использован инертный газ, например водяной пар. Как тяжелый остаток, так и пары ВГ перемещаются по трубам вниз в нижний сепаратор, в котором парообразный ВГ отделяется от тяжелого остатка.

Испаритель с восходящей пленкой работает на термосифонном принципе. Тяжелый остаток входит снизу в нагревательные трубы, обогреваемые водяным паром, подаваемым на внешнюю поверхность труб. По мере нагрева тяжелого остатка начинают образовываться и подниматься вверх пары ВГ. Восходящая сила этого испаряющегося ВГ заставляет жидкость и пары двигаться вверх параллельным потоком. В то же время усиливается образование паров ВГ и восходящий тяжелый остаток сдавливается в тонкую пленку на стенках труб. Параллельное движение вверх против силы тяжести оказывает благоприятное действие на создание высокой степени турбулентности в материале тяжелого остатка, что содействует теплопереносу и ингибированию кокса.

В одном из аспектов, выпарным аппаратом может быть ТПИ специальной конструкции, описанный ниже, выполненный с возможностью концентрирования выделенного тяжелого остатка при помощи выпаривания с получением концентрированного остатка гидрокрекинга (КОГ) и тяжелого вакуумного газойля (ТВГ). При этом важным моментом для качества КОГ и ТВГ является предотвращение локального перегрева ТПИ, который ведет к локальному коксованию пленки с риском образования коксовых отложений большего объема внутри аппарата. Такие подверженные коксованию включения в КОГ, применяемом в качестве спекающей добавки, снижают ее спекающие свойства, так как в закоксованном материале остается твердая фракция углерода, которая утрачивает спекающие свойства и которая в составе спекающей добавки является балластом. Основными элементами ТПИ по настоящему изобретению, и в общем виде проиллюстрированного на фиг. 3, являются трубчатый корпус с вертикальной стенкой, образующей камеру, распределительное устройство, расположенное в верхней части корпуса и выполненное с возможностью подачи остатка гидрокрекинга в камеру, установленный коаксиально корпусу ротор, лопатки, установленные на роторе. Для предотвращения локального коксования, ТПИ был оснащен двойной рубашкой, обогреваемой дымовыми газами, которые подаются в наружную рубашку и затем распределяются во внутреннюю. Данная особенность проиллюстрирована на фиг. 3. Наличие двух рубашек позволяет равномерно распределить дымовые газы по наружной поверхности корпуса реактора и избежать локальных перегревов.

Пленка создается на вертикальной внутренней стенке камеры при помощи лопаток ротора. Для обеспечения постоянной толщины пленки лопатки распределены по высоте ротора, образуя ряд в виде фрагмента спирали, причем смежные лопатки в ряду расположены с частичным наложением друг на друга, как показано на фиг. 4.

При прочих равных условиях, чем выше температура нагрева сырья, тем лучше качество спекающей добавки по показателю «температура размягчения по кольцу и шару (КиШ)», но меньше ее выход. Максимальная температура в камере лимитируется возможностью образования кокса и временем пребывания смеси в испарителе. Предпочтительно температура составляет 400-450 °С.

Вакуум в системе позволяет значительно снизить температуру, при которой начинается испарение легких углеводородов, и уменьшить риск коксования выделенного тяжелого остатка. Снижение давления способствует снижению содержания летучих компонентов в спекающей добавке из-за улучшения условий испарения промежуточных продуктов (или смол вторичного происхождения). Предпочтительно процесс протекает при остаточном давлении от минус 85 до минус 99 кПа относительно атмосферного давления (т.е. от 2,325 кПа до 16,325 кПа).

Время пребывания сырья в аппарате рассчитывается исходя из условия необходимости получения продукта, с остаточной массовой долей летучих веществ не более 60%, и предпочтительно составляет от 20 до 30 с.

Желательно, чтобы процесс велся из пленки, толщина которой не превышает 1,5 мм, наиболее предпочтительно не превышает 1,2 мм, и находится в диапазоне 1,1-1,15. Испарение вещества из тонкой пленки указанной толщины на поверхности испарителя обеспечивает высокие скорости тепло - и массопереноса. Кроме того, толщина пленки имеет непосредственное влияние на качество получаемой спекающей добавки, а именно: меньше летучих веществ, больше спекающей способности. Кроме того, пленка заданной толщины для заявленного способа уменьшает риск коксования. При большей толщине пленки есть риск коксования на стенках, и скребки могут не справиться, что чревато заклиниванием ротора. Если толщина меньше заданной, то испарение будет происходить слишком интенсивно, остаток не будет успевать стекать, что также приведет к локальным наростам, что в свою очередь приведет к коксованию.

Поток выделенного тяжелого остатка после отпарной вакуумной колонны подается в верхнюю часть ТПИ распределительным устройством. Распределительное устройство содержит коллектор, выполненный в виде полый круговой трубки, имеющей равномерно распределенные по диаметру отверстия подачи, как показано на фиг. 5. Предпочтительно, распределительное устройство дополнительно содержит круговую распределительную пластину, выполненную с возможностью приема остатка гидрокрекинга, поступающего из отверстий подачи. Такой ввод гарантирует дополнительное предотвращение закоксовывания оборудования с течением времени и исключение вкраплений, подвергнутых коксованию, в получаемой спекающей добавке.

По высоте аппарата предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга, установленные по высоте реактора. В пластинах предусмотрены пазы для лопаток. Предназначение - обеспечить равномерное нанесение сырьевого потока на стенки по высоте реактора с исключением застойных зон. Данная особенность проиллюстрирована на фиг. 6.

Для интенсификации процесса, выпаривание может вестись в присутствии кислорода. Для этого в нижнюю часть ТПИ может быть предусмотрена подача воздуха из расчета 40-50 л/час, предпочтительно 44-47 л/час, еще более предпочтительно 45 л/час, в зависимости от состава сырья, а также необходимых требований по качеству спекающей добавки. При этом температура процесса может быть снижена до 210-240°C.

Концентрированный остаток гидрокрекинга (КОГ) отводится из куба ТПИ. В некоторых вариантах осуществления предусматривается постоянная циркуляция КОГ в кубе ТПИ при помощи тангенциального ввода в нижнюю часть ТПИ.

Верхний продукт ТПИ - пары дистиллята отводятся из реактора и конденсируются в холодильнике. Сконденсированный дистиллят, представляющий собой тяжелый вакуумный газойль (ТВГ), собирается в емкости для сбора дистиллята. Часть получаемого ТВГ возможно отводить на рецикл в ТПИ в смеси с выделенным тяжелым остатком. По меньшей мере часть ТВГ вовлекается на этап 7 переработки для увеличения содержания ароматических углеводородов, в частности каталитический крекинг, с целью получения ароматического растворителя для секции промывки добавки.

ТВГ после ТПИ имеет состав и свойства, которые позволяют его вовлекать в такие процессы, как, например, каталитический крекинг, а именно:

- низкое содержание каталитических ядов, в частности никеля (не более 0,006% масс.);
- вязкость кинематическая при 50°C не более 60 мм<sup>2</sup>/с;
- фракционный состав, близкий к фракционному составу прямогонного вакуумного газойля;
- низкое значение коксуемости и содержание асфальтенов;
- низкое содержание серы (не более 3% масс.)

ТВГ подается на каталитический крекинг в смеси с одним или несколькими компонентами: прямогонный вакуумный газойль, гидроочищенный вакуумный газойль с установки комбинированного гидрокрекинга и мазутом. Соотношение между этими четырьмя сырьевыми потоками установки каталитического крекинга может колебаться в широких диапазонах, % масс.:

- Гидроочищенное сырье (гидроочищенный вакуумный газойль с установки комбинированного гидрокрекинга и/или мазут установки переработки газового конденсата) 10-80
- Негидроочищенное сырье (ТВГ и, необязательно, прямогонный вакуумный газойль) 20-90

Следует учитывать, что с увеличением доли негидроочищенного сырья увеличивается выход легкого газойля каталитического крекинга. Но для продления срока действия катализатора негидроочищенное сырье следует разбавлять гидроочищенным. Также не следует увеличивать долю негидроочищенного сырья, поскольку это может привести к ухудшению качества основного продукта - катализата, который затем используется в производстве автобензинов.

В том случае если используется мазут, то следует учитывать тот факт, что для целей каталитического крекинга в классическом понимании не может быть применен прямогонный мазут, полученный перегонкой из нефти. Для каталитического крекинга используется мазут, получаемый на установке переработки газового конденсата (УПК),



поскольку в этом случае он по своим свойствам похож на вакуумный газойль, полученный перегонкой нефти, т.е. в мазуте УПГК нет тяжелых фракций (гудрона).

Нижний продукт ТПИ представляет собой концентрированный остаток гидрокрекинга. Концентрированный остаток, получаемый согласно настоящему изобретению, характеризуется низкой зольностью, в частности не более 1,0 масс.%, предпочтительно не более 0,6 масс.%, температурой размягчения по методу КиШ не менее 105°C, содержанием летучих компонентов не более 60 масс.%. Характеристики получаемого концентрированного остатка позволяют применять его в качестве спекающей добавки для производства различных видов продукции коксохимической промышленности. Подходящими продуктами могут быть, например, кокс, более конкретно металлургический кокс, литейный кокс, в частности формованный кокс, где спекающая добавка используется в составе шихты для их производства. Кроме того, спекающая добавка может применяться в составе шихты для производства углеродных электродов, таких как анод или катод для гальванических процессов, в частности для производства алюминия. Спекающая добавка может также использоваться в составе шихты для приготовления самоспекающихся электродов. Концентрированный остаток также может быть подвергнут дополнительной обработке, например, на установке замедленного коксования, для получения нефтяного кокса или кокса анодного.

При помощи изобретения достигнута стабильная безостановочная работа установки комбинированного гидрокрекинга без закоксовывания оборудования, получаемые продукты обладают преимущественными эксплуатационными характеристиками, при этом решается вопрос с переработкой остаточных продуктов гидрокрекинга в востребованные продукты.

Согласно настоящему изобретению под стабильностью работы установки комбинированного гидрокрекинга рассматривается непрерывная эксплуатация в установленных режимах с заданной производительностью.

### **Пример**

Тяжелое нефтяное сырье, представляющее собой гудрон, полученный после отгонки из тяжелой нефти марки Urals более легкокипящих фракций и имеющий температуру начала кипения от 510°C и плотность при 20°C свыше 1000 кг/м<sup>3</sup>, смешивалось с 1,5 масс.% (на массу гудрона) угольной добавки двух гранулометрических составов: крупная около 1 мм в диаметре, мелкая - около 0,3 мм. Крупная и мелкая фракции характеризовались различным объемом мезопор: объем мезопор по ВЖН для мелкой фракции составлял не менее 0,07 см<sup>3</sup>/г, а объем мезопор по ВЖН для крупной фракции составлял не менее 0,12 см<sup>3</sup>/г для более эффективной адсорбции асфальтенов, размер молекул которых колеблется от 40 до 90 нм для гудрона из нефти марки Urals. Угольная добавка имела удельную поверхность по БЭТ не менее 230 м<sup>2</sup>/г и не более 1230 м<sup>2</sup>/г.

В виде суспензии сырье подавалось на ГСФ, куда при температуре 450°C и давлении 20 МПа подавался водород. Смесь угольной добавки, гудрона и газа проходила

через 3 реактора ГСФ. В результате образовывалась смесь из газообразных продуктов и суспензии, состоящей из отработанной угольной добавки и неконвертированного высококипящего остатка. Указанная смесь направлялась на этап сепарации, после которого газообразный поток направлялся на газофазный гидрокрекинг, а суспензия направлялась на секцию промывки добавки, состоящей из смешительного резервуара и циклонного разделительного резервуара.

Суспензия из неконвертированного высококипящего остатка вместе с твердой отработанной добавкой с расходом 15-20 тонн/ч при температуре около 420°C и давлении не более 0,3 МПа в смешительном резервуаре смешивалась с ароматическим легким газойлем каталитического крекинга с расходом 30-35 тонн/ч температурой около 220-260°C. Во избежание чрезмерного испарения растворителя давление в смешительном резервуаре избыточное от 0,15 до 0,35 МПа и регулируется системой регулирующих клапанов.

Далее поток подавался в разделительный резервуар, снабженный циклонным агрегатом, где при помощи центробежных сил отработанная добавка отделялась от неконвертированного высококипящего остатка в смеси с ароматическим легким газойлем каталитического крекинга.

После секции промывки отработанная угольная добавка выводилась из процесса, а выделенный неконвертированный высококипящий остаток, нагретый до температуры не более 385°C, в смеси с ароматическим легким газойлем каталитического крекинга проходила в вакуумную колонну. Вакуум в верхней части вакуумной колонны около 20 мм рт.ст., перепад давления кубовой части вакуумной колонны и нижнего слоя насадки, включая и «глухую» тарелку, около 7 мм рт.ст., температура куба вакуумной колонны около 290°C.

Продуктами, полученными в процессе вакуумной перегонки, являются:

- легкий вакуумный газойль (ЛВГ) и вакуумный очищенный газойль (ВГО) и
- выделенный тяжелый остаток, представляющий собой остаточный продукт гидрокрекинга гудрона (ОПГТ).

Полученный вышеуказанным способом выделенный тяжелый остаток (кубовый остаток) имел следующие физико-механические свойства:

Таблица 1

1	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	1,054
3	Температура вспышки в открытом тигле, °С	195
4	Массовая доля серы, % масс	1,945
5	Коксуемость, % масс	21,21
6	Динамическая вязкость, сПа	221 45
	При 200°C При 240°C	
7	Фракционный состав, % масс	
	Начало кипения, °С	340
	Фракция 130-180 °С	

	Фракция 180-200 °С	
	Фракция 200-340 °С	
	Фракция 340-460	22,98
	<b>Остаток более 460 °С</b>	<b>77,02</b>
	Фракция 460-480 °С	7,60
	Фракция 480-500 °С	7,60
	Фракция 500-540 °С	14,80
	<b>Остаток более 540 °С</b>	<b>47,02</b>
8	Асфальтены, % масс.	20,69
9	Карбены, % масс.	1,01
10	Карбоиды, % масс.	2,27
11	Температура застывания, °С	плюс 30

Указанный кубовый остаток (выделенный тяжелый остаток) для концентрирования подавался через коллектор с дискретными точками подачи в тонкопленочный испаритель (ТПИ).

Температура в ТПИ поддерживалась на уровне 400 °С. Давление в ТПИ поддерживалось на уровне минус 95 кПа относительно атмосферного (6,325 кПа вакуума).

Толщина пленки составляла 1,12 мм и была постоянной по высоте аппарата.

Время пребывания сырья в ТПИ для вышеуказанного кубового остатка и заданной толщины пленки составляло 20 с.

При помощи способа по настоящему изобретению был получен дистиллят, имеющий следующие характеристики:

Таблица 2

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Результаты испытаний (усредненные данные)
1	Плотность при 20 °С, кг/см <sup>3</sup>	ГОСТ 3900	982,1
2	Массовая доля серы, %	ГОСТ Р 51947	1,93
3	Коксуемость, % масс	EN ISO 10370	1,55
4	Фракционный состав:		
	- температура начала кипения, °С	ASTM D 86	302
- при температуре 400°С отгоняется, %	37		
5	Вязкость кинематическая при 50°С, мм <sup>2</sup> /с	ГОСТ 33	56,12
6	Температура застывания, °С	ГОСТ 20287 (метод Б)	23,4
7	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	ASTM D 93	175,4
8	Содержание асфальтенов, мг/кг	Total 642	710,6
9	Содержание металлов		
	Натрий, мг/кг	ASTM D 5863	1,02
	Железо, мг/кг		20,32
	Никель, мг/кг		2,51
Ванадий, мг/кг	1,05		

Указанные параметры позволяют применять получаемый ТВГ в качестве сырья для каталитического крекинга.

Концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона, произведенный по предлагаемому способу, имеет характеристики, указанные в Таблице 3.

Таблица 3

Наименование определяемых показателей	Ед. измерения	Результаты испытаний	НД на метод испытаний
Зольность, сухое состояние, $A^d$	%	0,6	ГОСТ 22692-77
Массовая доля летучих веществ, сухое состояние, $V^d$	%	52,4	ГОСТ 22898-78
Массовая доля общей серы, сухое состояние, $S_t^d$	%	2,23	ГОСТ 32465-2013
Массовая доля общего углерода, сухое состояние, $C_d$	%	87,3	ГОСТ 32979-2014
Массовая доля воды, $W$	%	0,1	ГОСТ 2477-2014
Массовая доля нерастворимых веществ в толуоле, $\alpha$	%	25	ГОСТ 7847-2020
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, $\alpha_1$	%	5	ГОСТ 10200-2017
Температура размягчения (плавления) КиС, $T$	°С	113	ГОСТ 9950-2020
Температура размягчения (плавления) КиШ, $T$	°С	128	ГОСТ 11506-1973
Температура размягчения (плавления) по Метлеру, $T$	°С	131	ГОСТ 32276-2013
Тип кокса по Грей-Кингу	тип	$G_{13}$	ГОСТ 16126-91 (ИСО502-82)
Индекс спекаемости, $G(1:5)$	ед.	80	ГОСТ ISO 15585-2013
Индекс спекаемости, $G(1:7)$	ед.	68	ГОСТ ISO 15585-2013

Указанные параметры позволяют применять КОГГ в качестве спекающей добавки для получения металлургического кокса, литейного кокса или анодов для алюминиевой промышленности, обладающей превосходными спекающими свойствами, сходными со спекающими свойствами каменноугольных пеков.

В результате промышленных испытаний заявленного способа была достигнута производительность по сырью, в частности, по гудрону, не менее 2600000 тонн за год.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья, включающий стадии, на которых:

- суспендируют в указанном сырье зернистый твердый материал и полученную суспензию подвергают гидрокрекингу в присутствии водорода в реакторе гидрокрекинга в суспензионной фазе, с получением потока тяжелого остатка, причем поток тяжелого остатка представляет собой суспензию неконвертированного остатка гидрокрекинга и отработанного зернистого твердого материала;

- разделяют отработанный зернистый твердый материал и неконвертированный остаток гидрокрекинга с помощью растворителя в секции промывки с получением смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга и растворителя;

- направляют указанную смесь в вакуумную колонну для отделения растворителя с получением выделенного тяжелого остатка;

- выпаривают по меньшей мере часть выделенного тяжелого остатка в испарителе с получением концентрированного остатка гидрокрекинга и тяжелого вакуумного газойля (ТВГ)

- применяют по меньшей мере часть ТВГ для получения растворителя.

2. Способ по п.1, в котором зернистый твердый материал представляет собой адсорбент или катализатор.

3. Способ по п. 2, в котором адсорбент представляет собой углеродный материал.

4. Способ по п. 1, в котором в результате гидрокрекинга в суспензионной фазе дополнительно получают газообразную смесь углеводородов, которую подвергают гидрокрекингу в газовой фазе с последующим фракционированием продуктов гидрокрекинга.

5. Способ по п. 1, в котором для получения растворителя по меньшей мере часть ТВГ подвергают каталитическому крекингу.

6. Способ по п. 5, в котором ТВГ подают на каталитический крекинг в смеси с по меньшей мере одним из следующих компонентов: прямогонным вакуумным газойлем, мазутом с установки переработки газового конденсата и гидроочищенным вакуумным газойлем.

7. Способ по п. 6, в котором смесь для каталитического крекинга характеризуется следующими процентными соотношениями в перерасчете на массу смеси:

- гидроочищенный вакуумный газойль и/или мазут - 10-80

- ТВГ и, необязательно, прямогонный вакуумный газойль - 20-90.

8. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию, на которой по меньшей мере часть ТВГ подают на рецикл в смеси с выделенным тяжелым остатком в испаритель.

9. Способ по п.1, в котором тяжелое нефтяное сырье характеризуется температурой начала кипения от 510°C и плотностью при 20°C свыше 1000 кг/м<sup>3</sup>, в частности представляет собой гудрон.

10. Способ по п. 1, в котором концентрированный остаток гидрокрекинга имеет зольность не более 1,0%, предпочтительно не более 0,6%.

11. Способ по п. 3, в котором углеродный материал состоит из двух фракций частиц, при этом средний размер частиц крупной фракции больше среднего размера частиц мелкой фракции, при этом соотношение средневзвешенного диаметра частиц крупной фракции к средневзвешенному диаметру частиц мелкой фракции варьируется от 2 до 7, при этом крупная и мелкая фракции характеризуются различным объемом мезопор.

12. Способ по п. 11, в котором объем мезопор для мелкой фракции по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) составляет не менее 0,07 см<sup>3</sup>/г и не более 0,12 см<sup>3</sup>/г, при этом объем мезопор по ВЖН для крупной фракции составляет не менее 0,12 см<sup>3</sup>/г и не более 0,2 см<sup>3</sup>/г.

13. Способ по п. 11, в котором углеродный материал имеет удельную поверхность по БЭТ не менее 230 м<sup>2</sup>/г и не более 1250 м<sup>2</sup>/г, предпочтительно не менее 250 м<sup>2</sup>/г и не более 900 м<sup>2</sup>/г, наиболее предпочтительно не менее 270 м<sup>2</sup>/г и не более 600 м<sup>2</sup>/г.

14. Способ по п. 1, в котором растворитель представляет собой ароматический легкий газойль каталитического крекинга, имеющий в своем составе не менее 80 масс.% ароматических углеводородов с количеством атомов углерода C8-C16.

15. Способ по п. 1, в котором выпаривание осуществляют в тонкопленочном испарителе.

16. Способ по п. 15, в котором тонкопленочный испаритель имеет двойную рубашку, нагреваемую за счет дымовых газов.

17. Способ по п. 15, в котором выделенный тяжелый остаток подают в тонкопленочный испаритель при помощи коллектора, выполненного в виде полый круговой трубки, имеющей равномерно распределенные по диаметру трубки отверстия подачи.

18. Способ по п. 15, в котором выпаривание осуществляют из пленки постоянной толщины, причем толщина пленки составляет не более 1,5 мм, предпочтительно не более 1,3 мм, еще более предпочтительно толщина составляет от 1,1 до 1,15.

19. Способ по п. 15, в котором по высоте тонкопленочного испарителя предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга, установленные по высоте реактора.

20. Способ по п. 15, в котором предусмотрена циркуляция кубового продукта тонкопленочного испарителя с тангенциальным вводом.

21. Способ по п. 1, в котором процесс выпаривания осуществляют в присутствии кислорода воздуха.

22. Способ по п. 18, в котором процесс выпаривания из пленки постоянной толщины проводят в течение заданного времени при температуре и давлении, обеспечивающих испарение летучих компонентов до массовой доли летучих компонентов не более 60% в концентрированном остатке и температуры размягчения концентрированного остатка по методу КиШ не менее 105°C.

23. Способ по п. 1, в котором ТВГ получают путем конденсации паров испарителя посредством холодильника с последующим сбором полученного таким образом дистиллята.

24. Система для переработки тяжелого нефтяного сырья, включающая:  
секцию гидрокрекинга в суспензионной фазе;  
секцию сепарации;  
секцию промывки для выделения отработанного твердого материала суспензии;  
вакуумную колонну;  
испаритель.

25. Система по п. 24, в которой секция гидрокрекинга в суспензионной фазе содержит по меньшей мере один реактор гидрокрекинга в суспензионной фазе.

26. Система по п. 25, в которой секция промывки содержит по меньшей мере один смесительный резервуар и по меньшей мере один отделительный резервуар.

27. Система по п. 26, в которой смесительный резервуар выполнен с возможностью смешивания суспензии отработанного твердого материала в неконвертированном остатке гидрокрекинга с растворителем.

28. Система по п. 26, в которой отделительный резервуар выполнен с возможностью отделения отработанного твердого материала от смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга с растворителем, в частности при помощи центробежных сил, гравитационных сил, или при помощи флотации, предпочтительно при помощи центробежных сил.

29. Система по п. 28, в которой вакуумная колонна выполнена с возможностью разделения смеси неконвертированного остатка гидрокрекинга с растворителем с получением регенерированного растворителя, вакуумного газойля и выделенного тяжелого остатка.

30. Система по п. 28, в которой испаритель выполнен с возможностью концентрирования выделенного тяжелого остатка при помощи выпаривания с получением концентрированного остатка гидрокрекинга и тяжелого вакуумного газойля.

31. Система по п. 30, в которой испаритель представляет собой тонкопленочный испаритель.

32. Система по п. 30, в которой растворителем является продукт переработки тяжелого вакуумного газойля, направленной на увеличение содержания ароматических углеводородов, в частности каталитического крекинга.

33. Концентрированный остаток гидрокрекинга, полученный способом по любому из п.п. 1-22, характеризующийся зольностью не более 1,0% и температурой размягчения по методу КиШ не менее 105°C.

34. Применение концентрированного остатка по п. 33 в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления кокса.

35. Применение по п.34, в котором кокс представляет собой металлургический кокс, литейный кокс, в частности формованный кокс.

36. Применение концентрированного остатка по п. 33 в качестве спекающей добавки в составе шихты для производства углеродных электродов.

37. Применение по п.36, в котором углеродные электроды представляют собой анод или катод для гальванических процессов, в частности для производства алюминия.

38. Применение концентрированного остатка по п. 33 в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления самоспекающихся электродов.

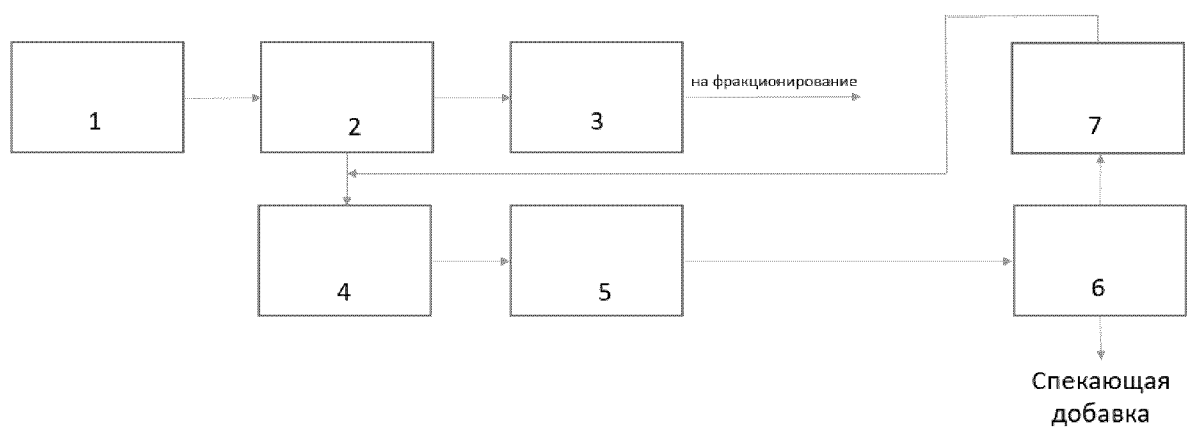
39. Применение концентрированного остатка по п. 33 для приготовления нефтяного кокса.

40. Применение по п.39, в котором нефтяной кокс представляет собой кокс анодный.

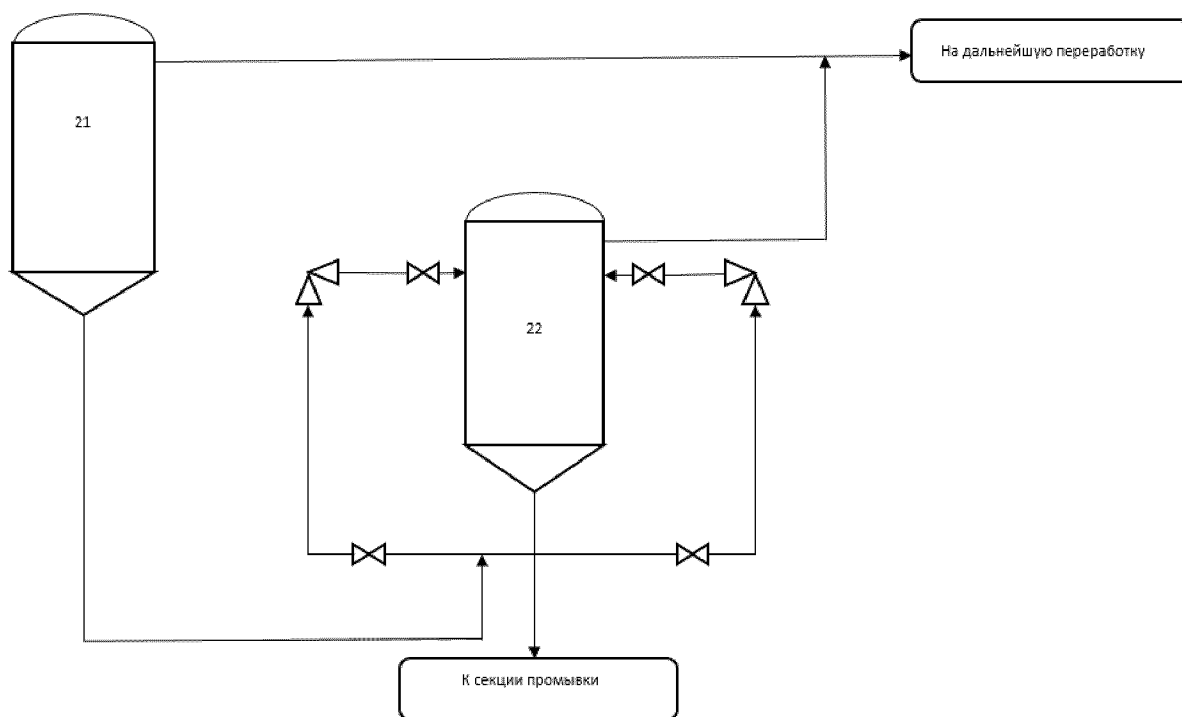
По доверенности



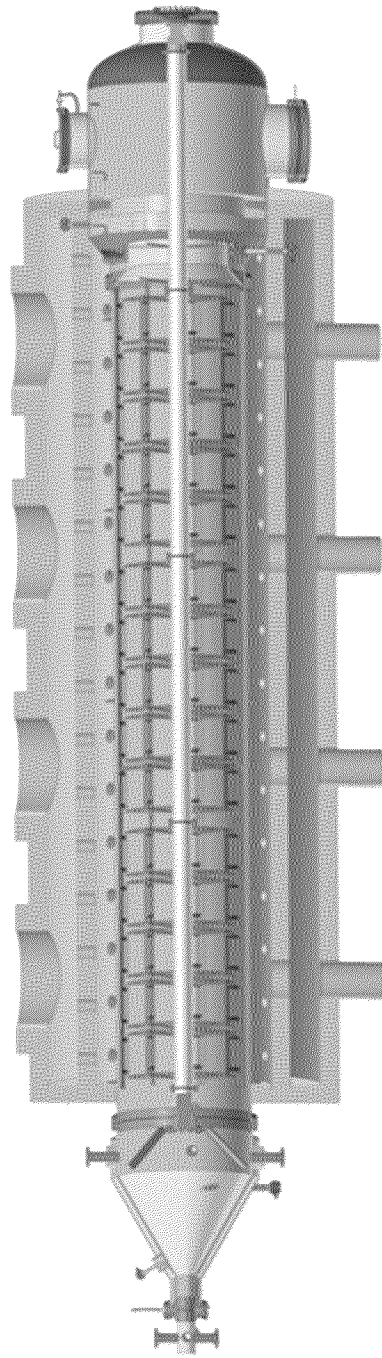
1/4



Фиг. 1

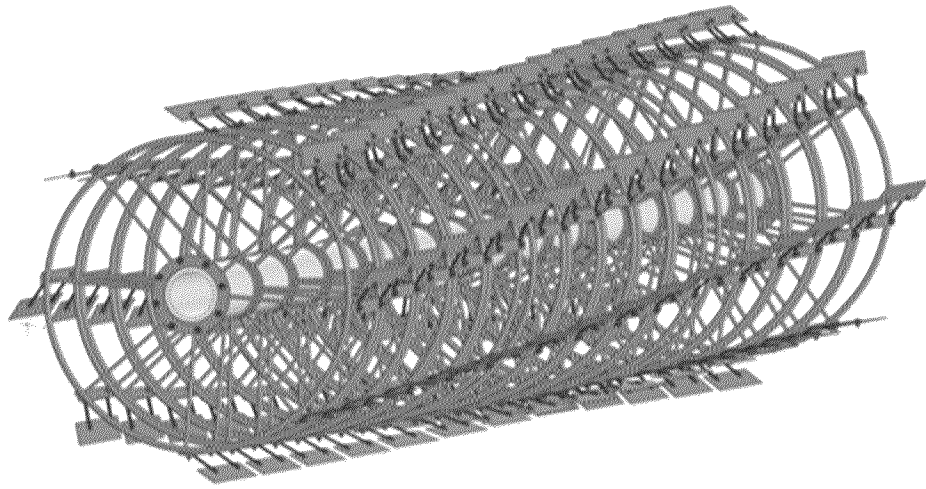


Фиг. 2

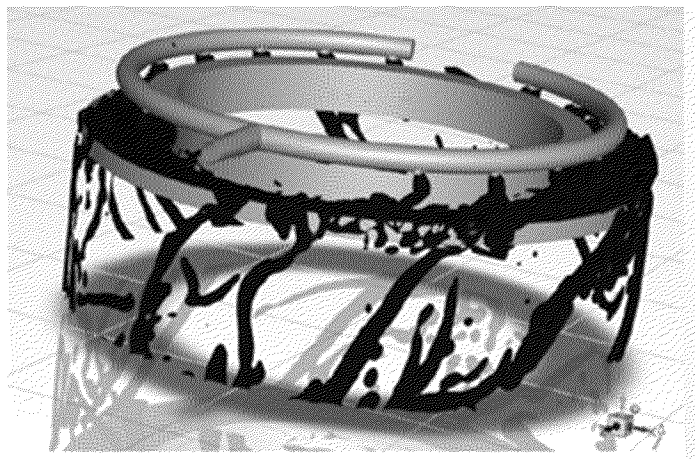


Фиг. 3

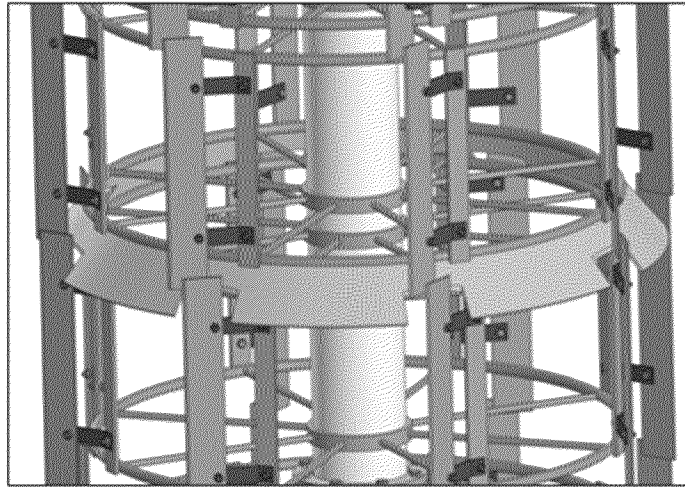
3/4



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

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

Номер евразийской заявки:  
**202391278**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**  
См. дополнительный лист

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**  
Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
C10G 45/04, 45/16, 47/02, 7/06, 49/02, 49/12, B01J 19/00, C01B 32/00, C25B 11/043

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
Espacenet, ЕАПАТИС, EPOQUE Net, Reaxys, Google

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	ШИГАБУТДИНОВ А.К. и др. Исследование сырья и остаточного продукта комбинированного суспензионного гидрокрекинга гудрона на примере КГПТО АО "ТАИФ-НК" на базе технологии VCC. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2022, номер 5, страницы 3-13	1-3, 5, 13, 15
A		4, 6-12, 14, 16-40
Y	ШИГАБУТДИНОВ А.К. и др. Исследование добавок для суспензионного гидрокрекинга тяжелого остаточного сырья на примере КГПТО АО "ТАИФ-НК" на базе технологии VCC. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2022, номер 3, страницы 3-12	1-3, 5, 13, 15
A		4, 6-12, 14, 16-40
Y	RU 2495086 C2 (ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ) 10.10.2013, страница 4, строки 40-47, пункты 1,3 формулы	1-3, 5-13, 15
A		4, 6-12, 14, 16-40
Y	ЗАЛИЩЕВСКИЙ Г. Д. Разработка и совершенствование экстракционных технологий разделения нефтепродуктов. 02.00.13 – Нефтехимия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Санкт-Петербург 2006, страницы 4, 22-25	1-3, 5-13, 15
A		4, 6-12, 14, 16-40
Y	RU 2504575 C2 (ЮОП ЛЛК) 20.01.2014, страница 11, строки 24-52, описания D5	15, 31
A		1-14, 16-30, 32-40

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  
«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: 22 сентября 2023 (22.09.2023)

Уполномоченное лицо:  
Начальник Управления экспертизы



Документ подписан  
электронной подписью

Сертификат: 1683140433539  
Владелец: С.Н.Аверкиев С.  
Действителен: 03.05.2023-02.05.2024

С.Е. Аверкиев

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
**(дополнительный лист)**

Номер евразийской заявки:

**202391278**

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (продолжение графы А)

C10G 45/04 (2006.01)  
C10G 45/16 (2006.01)  
C10G 47/02 (2006.01)  
C10G 47/06 (2006.01)  
C10G 49/02 (2006.01)  
C10G 49/12 (2006.01)  
B01J 19/00 (2006.01)  
C01B 32/00 (2017.01)  
C25B 11/043 (2021.01)

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ  
(дополнительный лист)**

Номер евразийской заявки:

**202391278**

**ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	RU 2569849 C2 (ИНТЕВЕП, С.А.) 27.11.2015, пункт 1 формулы, фигура 1, страница 8, строки 31-33, страница 10, строки 21-24, страница 11, строки 6-26, 46-страница 12, строки 3, 9-11, 40-42, страница 13, строки 3-7, 29-33, страницы 14-15, извлечение металлов, испаритель, стадия нагрева на фигуре 3	24-27, 29, 30, 32
Y A		28,31 1-23, 33-40
Y A	WO 2002/083316 A1 (WMC RESOURCES LTD et al.) 24.10.2002, пункты 1, 5, 18-26 формулы	28 1-27, 29-40
X A	RU 2384604 C2 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ШУНГИТ") 20.03.2010, пункт 1 формулы, страницы 3, строки 1-19	33 1-32, 34-40
X A	GB 1341008 A (ESSO RESEARCH FND ENGINEERING COMPANY) 19.12.1973, пункты 1, 2, 7, 12 формулы	33, 34, 35 1-32, 35-40
X A	RU 2792812 C1 (ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "НОВОЛИПЕЦКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ") 24.03.2023, пункты 1-2 формулы, страница 5, строки 20-25, страница 8, строки 33-39, страница 11, строки 31-40	33-35,39 1-32, 35-38, 40
A	US 5755955 A (PETRO-CANADA) 26.05.1998	1-40