

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490388 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.10.31

(51) Int. Cl. *B01D 1/02* (2006.01)  
*F28D 11/02* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2024.03.01

(54) СПОСОБ И ВЫПАРНОЙ АППАРАТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОСТАТКА ГИДРОКРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ ОСТАТОК ГИДРОКРЕКИНГА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 2023107817; 2023115507; 2023122669

(32) 2023.03.30; 2023.06.14; 2023.08.31

(33) RU

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

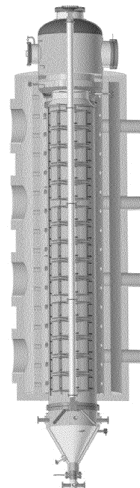
(72) Изобретатель:

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., Ибрагимов А.Э. (RU)

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к способу и выпарному аппарату для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья. Техническим результатом изобретения является снижение риска коксования остатка гидрокрекинга в процессе переработки и повышение эффективности, надежности и стабильности работы выпарного аппарата. Выпарной аппарат для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья содержит: трубчатый корпус с вертикальной стенкой, образующей камеру, ротор, установленный в камере коаксиально корпусу, распределительное устройство, расположенное в верхней части аппарата и выполненное с возможностью подачи остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на внутренние стенки камеры, лопатки, установленные на роторе и распределенные по его высоте, причем лопатки выполнены с возможностью формирования пленки остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на вертикальной внутренней стенке камеры при вращении ротора, при этом корпус оснащен двойной рубашкой, предназначенной для нагрева корпуса.



A1

202490388

202490388

A1

**СПОСОБ И ВЫПАРНОЙ АППАРАТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОСТАТКА  
ГИДРОКРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ, КОНЦЕНТРИРОВАННЫЙ  
ОСТАТОК ГИДРОКРЕКИНГА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ  
ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к способу и выпарному аппарату для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, позволяющему получать ценные продукты из тяжелых остатков, которые, как правило, представляют собой трудно перерабатываемые продукты.

**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, например, 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 СА2157052 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.

**СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Задачей, стоящей перед настоящим изобретением, является создание аппарата, который позволяет эффективно и стабильно получать полезные продукты из остатков переработки тяжелого нефтяного сырья, например, тяжелых нефтей марки Urals. Более конкретно, задачей заявленного изобретения является снижение риска закоксованности такого аппарата и, как следствие, повышение надежности его работы.

Согласно одному аспекту изобретения предложен выпарной аппарат для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, содержащий:

- трубчатый корпус с вертикальной стенкой, образующей камеру,
- ротор, установленный в камере коаксиально корпусу,
- распределительное устройство, расположенное в верхней части аппарата и выполненное с возможностью подачи остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на внутренние стенки камеры,

- лопатки, установленные на роторе и распределенные по его высоте, причем лопатки выполнены с возможностью формирования пленки остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на вертикальной внутренней стенке камеры при вращении ротора,

при этом корпус оснащен двойной рубашкой, предназначенной для нагрева корпуса.

Согласно одному варианту осуществления выпарного аппарата двойная рубашка, включающая в себя наружную рубашку и внутреннюю рубашку, выполнена с возможностью нагрева корпуса посредством приема дымовых газов в наружную рубашку и их дальнейшего распределения во внутреннюю рубашку.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата лопатки распределены по высоте ротора, образуя ряд в виде фрагмента спирали, причем смежные лопатки в ряду расположены с частичным наложением друг на друга.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата распределительное устройство выполнено с возможностью подачи остатка гидрокрекинга через дискретные равномерно распределенные по диаметру распределительного устройства точки подачи.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата распределительное устройство содержит распределительную круговую пластину, выполненную с возможностью приема остатка гидрокрекинга, поступающего из дискретных точек подачи.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата по высоте ротора предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата в пластине перераспределителя предусмотрены пазы для лопаток.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга гудрона.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга в

суспензионной фазе, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии при помощи растворителя.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата остаток гидрокрекинга, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии, подвергнут переработке на отпарной вакуумной колонне для удаления из него растворителя.

Согласно другому варианту осуществления выпарной аппарат выполнен с возможностью нанесения остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на внутренние стенки камеры в виде пленки постоянной толщины, причем толщина пленки не превышает 1,5 мм, наиболее предпочтительно не превышает 1,2 мм, еще более предпочтительно находится в диапазоне 1,1-1,15 мм.

Согласно другому варианту осуществления выпарной аппарат выполнен с возможностью обеспечения температуры в камере 400-450 °С.

Согласно другому варианту осуществления выпарной аппарат выполнен с возможностью обеспечения давления в камере от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного давления.

Согласно другому варианту осуществления выпарной аппарат выполнен с возможностью обеспечения времени пребывания остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в камере от 20 до 30 с.

Согласно другому варианту осуществления выпарного аппарата в нижней части аппарата имеется тангенциальный ввод, выполненный с возможностью осуществления циркуляции концентрированного остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в кубе выпарного аппарата.

Согласно другому варианту осуществления выпарной аппарат выполнен с возможностью подачи воздуха в нижнюю часть аппарата со скоростью 40-50 л/час, предпочтительно 44-47 л/час, еще более предпочтительно 45 л/час, при этом температура в камере составляет 210-240°С.

Согласно второму аспекту изобретения предложен способ концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, выполняемый посредством выпарного аппарата, содержащий этапы, на которых:

- нагревают корпус выпарного аппарата с использованием двойной рубашки;
- подают на внутренние стенки камеры в верхней части выпарного аппарата остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья посредством распределительного устройства;

- осуществляют вращение ротора, при этом за счет упомянутого вращения лопатки, установленные на роторе, формируют на внутренней стенке камеры пленку остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;

- выводят из нижней части выпарного аппарата концентрированный остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;

- выводят из верхней части выпарного аппарата пары дистиллята.

Согласно одному варианту осуществления способа нагревают корпус посредством подачи дымовых газов в наружную рубашку и их дальнейшего распределения во внутреннюю рубашку.

Согласно другому варианту осуществления способа посредством нагрева корпуса обеспечивают температуру в камере 400-450 °С.

Согласно другому варианту осуществления способа обеспечивают давление в камере от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного давления.

Согласно другому варианту осуществления способа обеспечивают время пребывания остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в камере от 20 до 30 с.

Согласно другому варианту осуществления способа дополнительно подают воздух в нижнюю часть аппарата из расчета 40-50 л/час, предпочтительно 44-47 л/час, еще более предпочтительно 45 л/час, при этом обеспечивают температуру в камере 210-240°С.

Согласно другому варианту осуществления способа дополнительно осуществляют циркуляцию концентрированного остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в кубе выпарного аппарата.

Согласно другому варианту осуществления способа толщина пленки остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья не превышает 1,5 мм, наиболее предпочтительно не превышает 1,2 мм, еще более предпочтительно находится в диапазоне 1,1-1,15 мм.

Согласно третьему аспекту изобретения предложен концентрированный остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, полученный способом концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, имеющий содержание ароматических углеводородов в диапазоне 23-27 масс.%, при этом концентрированный остаток гидрокрекинга характеризуется общей потерей массы в диапазоне температур 30-850°С от 50 масс.% до 51 масс.%, при этом в диапазоне температур от 290 до 570°С потеря массы составляет от 94,0 до 96,0 масс.% от общей потери массы.

Согласно одному варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга содержание карбенов и карбоидов не превышает 20 масс.%, предпочтительно не превышает 10 масс.%.

Согласно другому варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга содержание асфальтенов составляет от около 33 масс.% до около 37,1 масс.%.

Согласно другому варианту осуществления концентрированный остаток гидрокрекинга содержит не менее 10 масс.%, предпочтительно не менее 20 масс.% нефтеполимерных смол.

Согласно другому варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга содержание механических примесей составляет от 4 до 9 масс.% относительно общей массы концентрированного остатка.

Согласно другому варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга зольность не превышает 1 масс.%.

Согласно другому варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга содержание серы не превышает 2,5 масс.%, предпочтительно находится в диапазоне от 1,4 до 1,7 масс.%.

Согласно другому варианту осуществления концентрированного остатка гидрокрекинга в диапазоне температур 290 до 570 °С потеря массы составляет около 95 масс.% от общей потери массы.

Согласно четвертому аспекту изобретения предложено применение концентрированного остатка в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления кокса.

Согласно одному варианту осуществления кокс представляет собой металлургический кокс, литейный кокс, в частности формованный кокс.

Согласно пятому аспекту изобретения предложено применение концентрированного остатка в качестве спекающей добавки в составе шихты для производства углеродных электродов.

Согласно одному варианту осуществления углеродные электроды представляют собой анод или катод для гальванических процессов, в частности для производства алюминия.

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

Техническим результатом изобретения является снижение риска коксования остатка гидрокрекинга в процессе переработки и повышение эффективности, надежности и стабильности работы выпарного аппарата. Кроме того, технический результат заключается в эффективном применении остаточного продукта гидрокрекинга тяжелого

нефтяного сырья для получения композиции спекающей добавки, а также в получении формованных изделий, обладающих плотной структурой и отсутствием трещин, при использовании концентрированного остатка гидрокрекинга в качестве спекающей добавки.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 изображает вид в разрезе корпуса выпарного аппарата;

Фиг. 2 изображает общий вид распределителя сырья выпарного аппарата;

Фиг. 3 изображает общий вид ротора выпарного аппарата с установленными лопатками;

Фиг. 4 изображает перераспределители сырья;

Фиг. 5 - Наложение термоаналитических кривых 3-х повторов образца КОГГ;

Фиг. 6 – Термоаналитические кривые образца КОГГ (1-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 7 - Термоаналитические кривые образца КОГГ (2-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 8 - Термоаналитические кривые образца КОГГ (3-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 9 - Наложение термоаналитических кривых 3-х повторов образца КУП;

Фиг. 10 - Термоаналитические кривые образца КУП (1-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 11 - Термоаналитические кривые образца КУП (2-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 12 - Термоаналитические кривые образца КУП (3-я параллель). ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 13 - ТГ-, ДТГ-, ДТА-кривые образцов КОГГ и КУП: ТГ-кривая – с квадратными маркерами, ДТГ-кривая – с треугольными маркерами, ДТА-кривая – с круглыми маркерами;

Фиг. 14 - ИК-спектр пропускания образца КОГГ в 3-х повторах: кривая с круглыми маркерами – первый повтор, кривая с треугольными маркерами – второй повтор, кривая с квадратными маркерами – третий повтор;

Фиг. 15 - ИК-спектр пропускания образца КУП;

Фиг. 16 - Результат сопоставления ИК-спектра образца КОГГ (кривая с квадратными маркерами) с ИК-спектром из библиотеки баз данных спектров (кривая с круглыми маркерами);

Фиг. 17 - ИК-спектры образца КОГГ (кривая с квадратными маркерами) и КУП (кривая с круглыми маркерами).

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с настоящим изобретением тяжелое нефтяное сырье подвергается суспензионному гидрокрекингу, протекающему в среде водорода, при котором суспензия из тяжелого нефтяного сырья и угольной добавки, которую как правило добавляют в количестве от 1 до 2% на массу тяжелого нефтяного сырья, подается по меньшей мере в один реактор гидрокрекинга в суспензионной фазе (ГСФ).

Угольная добавка применяется для адсорбции тяжелых углеводородов асфальтенового ряда. Предпочтительно, чтобы добавка характеризовалась достаточно высоким (более 25% от общего объема пор) объемом мезопор для более эффективной адсорбции асфальтенов. Такие поры позволяют прохождение в них крупных молекул тяжелых углеводородов и их осаждение на поверхности пор.

В качестве частных случаев тяжелого нефтяного сырья могут рассматриваться гудрон, продукты в виде кубового продукта атмосферной колонны, кубового продукта вакуумной колонны, тяжелый рециркулирующий газойль, сланцевые нефти, жидкое топливо из угля, кубовый остаток сырой нефти, нефти без легких фракций и тяжелые битуминозные сырые нефти, извлеченные из нефтеносных песчаников.

Около 95% углеводородов в процессе гидрокрекинга конвертируются в газообразную частично гидрированную смесь углеводородов, представляющую собой более легкие компоненты продуктов жидкофазного гидрокрекинга:  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  углеводороды, нефтяная фракция и вакуумный газойль. Оставшиеся около 5% представляют собой суспензию, состоящую из упомянутой угольной добавки с адсорбированными асфальтенами и металлами (отработанной угольной добавки) и неконвертированного высококипящего остатка, представляющего собой смесь преимущественно высококипящих углеводородов с температурой начала кипения выше  $525^{\circ}C$ .



Остаток гидрокрекинга представляет собой неконвертированный остаток, прошедший стадию очистки от отработанной угольной добавки (твердой фазы).

Стадия очистки включает в себя смешивание суспензии с растворителем ароматической природы, отделение разбавленной растворителем жидкой фазы от твердой фазы, например, при помощи центробежных сил, и отгонку растворителя из смеси растворителя с неконвертированным остатком.

Состав получаемого остатка гидрокрекинга однородный, вязкий, малозольный, с достаточно низким содержанием серы, ввиду того, что прошел этап гидрокрекинга, и отсутствием бензпиренов (в отличие от каменноугольного пека), что немаловажно для экологии. Такое сочетание свойств стало возможным благодаря нескольким факторам:

1. использование остаточного продукта перегонки нефтяного сырья для процесса комбинированного гидрокрекинга, протекающего в среде водорода, что уменьшает количество серы и делает возможным отсутствие бензпирена в продуктах этого процесса, в частности, в остаточных продуктах;

2. применение угольной добавки с высоким содержанием мезопор, максимально эффективно адсорбирующей асфальтены сырья;

3. использование растворителя на стадии очистки, позволяющее добиться максимального удаления отработанной угольной добавки из неконвертированного высококипящего остатка гидрокрекинга, который потом после вакуумной колонны поступает на тонкопленочный испаритель. Эффективное удаление отработанной добавки из остатков гидрокрекинга позволяет значительно уменьшить зольность концентрированного остатка гидрокрекинга.

Концентрированный остаток гидрокрекинга представляет собой остаток суспензионного гидрокрекинга, прошедший стадию концентрирования, в частности выпаривания из тонкой пленки.

Процесс гидрокрекинга для получения спекающей добавки из остатка гидрокрекинга имеет то преимущество, что сера, содержащаяся в нефтяном сырье, при реакции с водородом образует сероводород, улетающий с газообразными продуктами гидрокрекинга. Таким образом, в неконвертированном остатке гидрокрекинга понижено содержание серы, которая критична для свойств углеродсодержащих изделий, получаемых в дальнейшем с помощью спекающей добавки. При производстве кокса или углеродных электродов важным моментом является их инертность к реакции с  $\text{CO}_2$ , особенно при высоких температурах, тогда как содержание серы повышает реакционную способность таких изделий.

При производстве спеченных углеродных изделий, механическая прочность которых должна быть высока, предъявляются высокие требования к составу компонентов шихты.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что концентрированный остаток суспензионного гидрокрекинга по настоящему изобретению обладает высоким содержанием ароматических углеводородов, что обусловлено процессом его приготовления. Более конкретно, несмотря на присутствие водорода, в процессе гидрокрекинга происходят побочные процессы уплотнения за счет рекомбинации радикалов и карбокатионов. Ароматические углеводороды начинают вступать в реакции поликонденсации с увеличением молекулярной массы, и, как следствие, температуры кипения, что обуславливает насыщенность остатка высококипящими смолами, в том числе ароматическими.

В то же время, помимо ароматических соединений, в остатке гидрокрекинга могут присутствовать и другие высокомолекулярные соединения, которые нежелательны для спекающих добавок.

Далее процесс получения концентрированного остатка гидрокрекинга будет описан подробнее.

Согласно настоящему изобретению при суспензионном гидрокрекинге применяется активированный уголь, а именно угольная пористая добавка, выполненная в виде зернистого материала с высоким содержанием мезопор. Свежая угольная добавка, применяемая в настоящем изобретении в суспензионном гидрокрекинге, обладает объемом мезопор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) не менее  $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ , предпочтительно не менее  $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$ , еще более предпочтительно около  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ . К мезопорам относятся поры с диаметром от 10 до 200 нм, предпочтительно от 20 до 50 нм. Прежде всего, они служат для увеличения площади раздела фаз «жидкость-твердое тело», где происходят процессы гидроконверсии. Это способствует тому, что асфальтены в составе сырья в ходе процесса гидрокрекинга активно превращаются в смолы, преимущественно в высокоароматические смолы, предотвращается их уплотнение в карбены и карбоиды – нежелательные соединения в составе композиций спекающих добавок, снижающие спекающую способность таких добавок. Кроме того, те карбены и карбоиды, которые уже содержались в сырье, адсорбируются в мезопорах, которые способны принять их ввиду заданного размера – молекулы таких соединений, обладая многослойной пачечной структурой, проникают в мезопористый материал и оседают в порах.

Поэтому остаток гидрокрекинга характеризуется высоким содержанием ароматических соединений и низким содержанием асфальтенов, карбенов, карбоидов.

Суспензию, содержащую неконвертированный остаток суспензионного гидрокрекинга и отработанную угольную добавку, далее подвергают разделению на твердую и жидкую фазы. Жидкая фаза представляет собой достаточно вязкую жидкость, состоящую из высококипящих углеводородов. Для разделения твердой и жидкой фазы необходимо снизить вязкость жидкой фазы. Для этого применяют растворитель, предпочтительно ароматической природы, не содержащий парафинов, которые являются природными осадителями асфальтенов. Предпочтительным вариантом растворителя является ароматический газойль каталитического крекинга. Суспензию смешивают с растворителем и разделяют известными методами: осаждением, флотацией, при помощи центробежных сил. Наиболее предпочтительным является разделение с применением циклонного аппарата.

Отработанную угольную добавку, содержащую в своем составе металлы, в том числе никель, ванадий, асфальтены, карбены, карбоиды, выводят из неконвертированного остатка, а смесь остатка гидрокрекинга и растворителя подвергают выпариванию на вакуумной колонне, при этом остаток гидрокрекинга, по существу, отделяют от растворителя и выводят кубовым потоком вакуумной колонны. В результате тщательного отделения как самой отработанной угольной добавки, так и, соответственно, содержащихся в ее составе указанных адсорбированных компонентов, которые могут увеличивать долю несгораемого остатка, происходит снижение зольности неконвертированного остатка гидрокрекинга. Дополнительным преимуществом удаления отработанной угольной добавки является то, что композиция спекающей добавки, полученная согласно настоящему изобретению, имеет содержание механических примесей от 4 до 9 масс.% относительно общей массы композиции. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что указанное количество механических примесей не влияет негативным образом на характеристики композиции и кокса, получаемого при применении композиции. Так, при использовании композиции по настоящему изобретению в доменном коксе, указанное количество механических примесей не приводит к забивке фильтров доменной печи во время их уноса при использовании кокса в доменной печи, а теплотворная способность доменного кокса остается на высоком уровне. Указанное количество механических примесей позволяет получать изделия с надлежащей прочностью. Не имея в виду быть связанными какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что в областях присутствия механических примесей в виде частиц при использовании композиции спекающей добавки создаются центры

повышенной поверхностной энергии, которые потенциально могут служить очагами начала растрескивания в изделии. Поэтому при более высоком (более 10 масс.%) количестве механических примесей в композиции спекающей добавки механическая прочность/прочность растрескиванию получаемого углеродного изделия может уменьшаться, а также растёт зольность самой спекающей добавки.

После отделения растворителя очищенный остаток суспензионного гидрокрекинга подвергают дополнительному испарению для отпарки оставшихся легких углеводородов и концентрирования в нем фракций с температурой начала кипения выше 500°C. Для этого нужны более жесткие условия - более глубокий вакуум и более высокая температура, чем создаваемые в вакуумной колонне на предыдущей стадии. Создание таких условий в вакуумной колонне, где имеется объемный куб колонны, привело бы к увеличению реакций поликонденсации, т.е. коксованию. Поэтому преимущественно применяют вакуумное испарение из тонкой пленки, поскольку в тонкой пленке в вакууме испарение осуществляется быстрее при меньших температурах за счет лучшего распределения тепла на единицу поверхности. Процесс концентрирования способствует накоплению фракций с температурой начала кипения выше 500°C, которые преимущественно, с учетом предшествующих процессов, представляют собой высококипящие смолы, в том числе высокоароматические.

Для концентрирования остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья (например, гудрона) подается в выпарной аппарат, который представляет собой тонкопленочный испаритель (ТПИ), в котором процесс протекает в пленке, создаваемой на внутренней поверхности неподвижного корпуса при помощи вращающегося ротора.

При этом важным моментом для качества концентрированного остатка гидрокрекинга и дистиллята является предотвращение локального перегрева стенки выпарного аппарата, который ведет к локальному коксованию пленки с риском образования коксовых отложений большого объема внутри аппарата. Такие подверженные коксованию включения в спекающей добавке 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 выпарного аппарата являются корпус с установленным коаксиальным образом ротором и распределительным устройством. Пленка создается на вертикальной поверхности корпуса при помощи ротора, на котором укреплены распределительные рабочие элементы (лопатки).

Для предотвращения указанного неблагоприятного эффекта, заключающегося в образовании локального коксования, конструкция выпарного аппарата была усовершенствована следующим образом. Выпарной аппарат по настоящему изобретению в общем виде проиллюстрирован на фиг. 1 и содержит трубчатый корпус с вертикальной стенкой, образующей камеру, распределительное устройство, расположенное в верхней части корпуса и выполненное с возможностью подачи остатка гидрокрекинга в камеру, а также установленный коаксиально корпусу ротор, на котором установлены лопатки. Выпарной аппарат оснащен двойной рубашкой, обогреваемой дымовыми газами, которые подаются в наружную рубашку и затем распределяются во внутреннюю рубашку. Данная особенность проиллюстрирована на фиг. 1. Наличие двух рубашек позволяет равномерно распределить дымовые газы по наружной поверхности корпуса аппарата и избежать локальных перегревов в камере.

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 камере аппарата 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 давление составляет от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного.

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 мм. 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 лопатки могут не справиться, ротор заклинит. 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.

Сырье (поток выделенного тяжелого остатка после отпарной вакуумной колонны) подается в верхнюю часть аппарата распределительным устройством. Распределительное устройство содержит коллектор, выполненный в виде полой круговой трубки, имеющей дискретные равномерно распределенные по диаметру отверстия подачи, как показано на фиг. 2. 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.

Равномерное распределение сырья по высоте аппарата обеспечивается рабочими элементами (лопатками) ротора, распределенными по высоте ротора, образуя ряд в виде фрагмента спирали, как показано на фиг. 3. При этом смежные лопатки в ряду расположены с частичным наложением друг на друга, как это видно из фиг. 4.

По высоте аппарата предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга. В пластинах предусмотрены пазы для лопаток. Предназначение - обеспечить равномерное нанесение сырьевого потока на стенки по высоте аппарата с исключением застойных зон. Данная особенность проиллюстрирована на фиг. 4. Материал в застойных зонах подвергается избыточному термическому воздействию, и, следовательно, коксообразованию. Отсутствие зазоров между лопатками и наличие перераспределителей позволяют избежать этого неблагоприятного эффекта.

Для интенсификации процесса, выпаривание может вестись в присутствии кислорода. Для этого в нижнюю часть выпарного аппарата 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.

За счет увеличения общей поверхности испарения под воздействием высокой температуры 400-450°C и наличия вакуума (при остаточном давлении от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного давления) обеспечивается отпарка остатка с удалением легколетучих компонентов и его концентрирование без риска коксования.

Нижний продукт испарителя представляет собой концентрированный остаток гидрокрекинга, который может быть использован 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.

В некоторых вариантах осуществления предусматривается постоянная циркуляция концентрированного остатка гидрокрекинга в кубе аппарата при помощи тангенциального ввода в нижнюю часть аппарата.

Верхний продукт выпарного аппарата – пары дистиллята отводятся в верхней части аппарата и конденсируются в холодильнике.

Получаемый концентрированный остаток в сочетании с низким содержанием серы, до 2,5 масс.% (предпочтительно в диапазоне от 1,4 до 1,7 масс.%), и низкой зольностью, до 1 масс.%, является подходящим для применения его в качестве спекающей добавки для углеродсодержащих изделий для металлургической промышленности.

Таким образом, способ концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, выполняемый посредством выпарного аппарата, содержит следующие этапы, на которых:

- нагревают корпус выпарного аппарата с использованием двойной рубашки;
- подают на внутренние стенки камеры в верхней части выпарного аппарата остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья посредством распределительного устройства;
- осуществляют вращение ротора, при этом за счет упомянутого вращения лопатки, установленные на роторе, формируют на внутренней стенке камеры пленку остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;
- выводят из нижней части выпарного аппарата концентрированный остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;
- выводят из верхней части выпарного аппарата пары дистиллята.

Для иллюстрации возможности концентрирования остатка гидрокрекинга для производства композиции спекающей добавки согласно изобретению приведен следующий пример.

### 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 характеризовалась различным объемом мезопор: объем мезопор по ВЈН для мелкой фракции составлял не менее 0,07 см<sup>3</sup>/г, а объем мезопор по ВЈН 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 (гидрокрекинг в суспензионной фазе), куда при температуре 450°C и давлении 20 МПа подавался водород. Смесь угольной добавки, гудрона и газа проходила через три 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, состоящую 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 растворителем - 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 подавался 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 (ОПГГ).

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.

Концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона, произведенный по предлагаемому способу, имеет характеристики, указанные в Таблице 1.

Таблица 1

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
Массовая доля механических примесей	%	5	ГОСТ 6370-83
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

Меняя условия проведения процесса концентрирования (температура, давление, время выдержки) в тонкопленочном испарителе, можно регулировать температуру размягчения концентрированного остатка.

При применении концентрированного остатка согласно настоящему изобретению в качестве спекающей добавки были получены неожиданные результаты относительно структуры получаемых изделий. Так, были приготовлены два образца формованного кокса из антрацитовой крошки и связующего. В качестве связующего образец 1 содержит КУП (каменноугольный пек), а образец 2 – спекающую добавку по настоящему изобретению. Образец на основе КУП имел сетку сквозных трещин, снижающих прочностные характеристики изделия. В то же время, образец на основе спекающей добавки характеризовался плотной структурой, отсутствием трещин, при этом наблюдались немногочисленные и несквозные точки выхода газов (канальцы).

Такая структура с одной стороны обуславливается хорошей смачивающей способностью ввиду высокого содержания ароматических соединений в настоящей

композиции спекающей добавки, что обеспечивает прочную связь частиц наполнителя. С другой стороны, композиция спекающей добавки характеризуется наибольшей интенсивностью выхода летучих компонентов в диапазоне температур, когда ее материал находится в пластическом состоянии, т.е. от 290 до 570 °С. Это дает преимущества с точки зрения нескольких аспектов. В частности, газы, выходя из изделия, формируют каналы, которые способны снова заполниться материалом ввиду его пластичности, что обеспечивает плотную структуру изделия без каверн, пор и трещин. Кроме того, поскольку основная масса летучих компонентов выходит именно в периоде пластического состояния материала спекающей добавки, то в периоде превращения полукокса в кокс, т.е. в диапазоне температур от 570 и выше, газовыделение незначительно настолько, что усадка получаемого изделия протекает медленно и равномерно, поэтому трещиноватость изделия оказывается небольшой. Авторы связывают данный феномен с низким содержанием (не более 20 масс.%, предпочтительно не более 10 масс.%) в композиции карбенов и карбоидов – предшественников кокса, что придает композиции более стабильные свойства и более продолжительный период пластичности.

Спекающая добавка по настоящему изобретению содержит значительное количество высококипящих смол (не менее 10 масс.%, предпочтительно не менее 20 масс.%), в том числе высокоароматических смол, которые играют важную роль для увлажнения и пропитки угольной массы и ее цементирования при последующем ее затвердевании. Благодаря высокой смачивающей способности спекающая добавка обеспечивает прочную связь между частицами. При этом газы, выходящие из шихты, преодолевают значительное сопротивление, образуя отверстия. В иных случаях, то есть при меньшем сопротивлении материала выходящим газам, что характерно для спекающих добавок из уровня техники, происходит разрыв материала, что ведет к трещиноватости изделия и снижению его механической прочности.

Были проведены сравнительные испытания полученного концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона согласно настоящему изобретению и образца каменноугольного пека.

#### 1. Термогравиметрический анализ (ТГ)

Исследование термического поведения образцов концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (далее КОГГ) и каменноугольного пека (далее КУП) проводили на синхронном термоанализаторе STA 6000 (Perkin Elmer). Исследования проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ТГ-ДТГ).

Исследуемые образцы массой ~25-30 мг нагревали в интервале температур 30-850°C со скоростью 10°C/мин в корундовом тигле. Анализ проводился в атмосфере инертного газа – азота (скорость подачи газа 20 мл/мин). Анализ каждого образца проводился в 3-х повторах. Полученные данные обработаны в специальной сервисной программе Pyris software. Графические изображения результатов анализа приведены на фиг. 5-12. Данные потери массы (ТГ) с указанием максимумов пиков (ДТГ) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты термического анализа (в атмосфере азота)

№ п/п	Наименование образца	Интервал температур (максимум эффекта), °С				Общая потеря массы в интервале 30-850 °С, масс. %
		потери массы, масс. %				
1	КОГГ	<u>30-290 (-)</u> 0,07	<u>290-570 (470)</u> 48,10	<u>570-850 (-)</u> 2,71		50,88
		<u>30-290 (-)</u> 0,06	<u>290-570 (480)</u> 47,50	<u>570-850 (-)</u> 2,70		50,26
		<u>30-290 (-)</u> 0,07	<u>290-570 (478)</u> 47,69	<u>570-850 (-)</u> 2,83		50,59
2	КУП	<u>30-160 (-)</u> 0,14	<u>160-385 (363)</u> 22,74	<u>385-580 (428)</u> 32,15	<u>580-850 (-)</u> 1,91	56,94
		<u>30-160 (-)</u> 0,11	<u>160-385 (363)</u> 22,40	<u>385-580 (438)</u> 32,63	<u>580-850 (-)</u> 1,83	56,97
		<u>30-160 (-)</u> 0,10	<u>160-385 (364)</u> 22,27	<u>385-580 (447)</u> 32,64	<u>580-850 (-)</u> 2,01	57,02

\*(-) явно выраженного максимума термического превращения нет

По результатам термогравиметрического анализа образца КОГГ в атмосфере азота на ТГ-кривой в низкотемпературном интервале 30-290°C фиксируется незначительная потеря массы, равная 0,06-0,07 масс.%. В интервале температур 300-570°C регистрируется основной диапазон потери массы равный 47,50-48,10 масс.% от первоначальной массы. На ДТА-кривой в данном интервале наблюдается экзотермический эффект с несколькими максимумами при 465°C, 491°C, 497°C. При дальнейшем увеличении температуры до 850°C фиксируется постепенная потеря массы (2,90 масс.%). На ДТА-кривой в высокотемпературном интервале регистрируется экзотермический эффект с максимумом при 626 °С. Общая потеря массы при нагревании в интервале 30–850 °С равна 50,26-50,88 масс.%, т.е. находится в диапазоне 50-51 масс.%, при этом в диапазоне температур от 290

до 570°C потеря массы находится в диапазоне от 94,0 до 96,0 масс.% от общей потери массы.

На ТГ-кривой образца КУП в низкотемпературном интервале 30-160°C фиксируется незначительная потеря массы 0,10-0,14 масс.%. Основной интервал потери массы находится в диапазоне температур 160-580°C и составляет 54,89-55,03 масс.%. На ДТА-кривой в данном интервале наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре 507°C, который переходит в экзотермический эффект с неявными максимумами при температурах 482°C и 504°C. С увеличением температуры на ДТА-кривой фиксируются несколько экзотермических эффектов с максимумом при 556°C. Общая потеря массы образца КУП при нагревании в интервале 30-850°C составила 56,94-57,02 масс.%.

Потери массы в интервалах 370-430°C, 430-480°C, 480-600°C для образцов КОГГ и КУП приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты потери массы в указанных интервалах

№ п/п	Наименование образца	Потеря массы в интервале температур, масс.%		
		(370-430)°C	(430-480)°C	(480-600)°C
1	КОГГ	9,51	21,52	14,95
		9,23	19,10	17,13
		9,64	19,65	16,22
2	КУП	13,45	12,84	9,02
		13,38	12,74	9,62
		11,93	14,24	9,49

По результатам термогравиметрического анализа для образца КОГГ основной диапазон потери массы регистрируется в интервале 290-570°C и равен 47,50-48,10 масс.% от первоначальной массы, для образца КУП основной интервал потери массы находится в диапазоне температур 160-580°C и составляет 54,89-55,03 масс.%. На ДТА-кривой образца КУП в данном интервале наблюдается эндотермический эффект с максимумом при температуре 507°C, переходящий в экзотермический эффект с неявными максимумами при температурах 482°C и 504°C. На ДТА-кривой образца КОГГ в данном интервале наблюдается экзотермический эффект с несколькими максимумами при 465°C, 491°C, 497°C. Общая потеря массы при нагревании в интервале 30–850°C образца КОГГ составила 50,26-50,88 масс.%, для образца КУП - 56,94-57,02 масс.%. При этом для образца КОГГ в диапазоне температур от 290 до 570°C потеря массы составляет около 95 масс.% (предпочтительно от 94,0 до 96,0 масс.%) от общей потери массы. Сопоставительные кривые для образцов КОГГ и КУП приведены на фиг. 13.

## 2. ИК-Фурье спектрометрический анализ

Методом ИК-Фурье-спектроскопии исследованы образцы КОГГ и КУП. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре Frontier (Perkin Elmer) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Графические изображения результатов ИК-Фурье-спектроскопии представлены на фиг. 14-15.

На ИК-спектре исследованных образцов присутствуют полосы, характерные для скелетных колебаний ароматического кольца ( $3038\text{ см}^{-1}$ ,  $1601\text{ см}^{-1}$ ). Также наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о содержании в образце моно-, ди- и триалкилзамещенных ароматических соединений. Полосы поглощения при  $2921\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  характерны для колебаний  $=\text{CH}_2$ -группы, а при  $2852\text{ см}^{-1}$  и  $1374\text{ см}^{-1}$  для колебаний метильных групп.

Полученные ИК-спектры образцов КОГГ сопоставлены со спектрами библиотеки баз данных ИК-спектров, результат сопоставления представлен на фиг. 16.

Также ИК-спектры КОГГ и КУП были сопоставлены между собой (фиг. 17). В результате сопоставления видно, что ИК-спектр образца КУП отличается малой интенсивностью полос поглощения.

## 3. SARA анализ

### Методика проведения SARA-анализа

Навеску образца КУП (для КОГГ все аналогично) помещали в экстрактор Сокслета и экстрагировали в смеси растворителей – «тройчатке» (толуол, хлороформ, изопропиловый спирт) и проводили процесс до прозрачности раствора. Далее смесь растворителей отгоняли на ротационном испарителе и приливали н-гексан. Перемешивали и убирали колбу в темное место на ночь. Содержимое колбы отфильтровывали с помощью бумажных фильтров. В раствор переходят мальтены, а на фильтре остаются асфальтены, карбены и карбоиды, которые помещают в экстрактор Сокслета. Экстракцию прекращали при достижении полного обесцвечивания стекающего растворителя. Далее содержимое приемной колбы отгоняли на ротационном испарителе.

Для разделения мальтенов использовали хроматографическую стеклянную колонку, которую заполняли адсорбентом – нейтральным оксидом алюминия для хроматографии, предварительно прокаленным.

Перед загрузкой пробы мальтенов в колонку приливали н-гексан для предварительного смачивания наполнителя. Далее загружали в колонку мальтены в виде раствора в н-гексане. Затем н-гексан, толуол и смесь толуола / изопропиловый спирт приливали в колонку в указанной последовательности для элюирования насыщенных

углеводородов, ароматических соединений и смол, соответственно. Каждую фракцию выпаривали с помощью роторного испарителя и определяли их содержание.

Фильтр с асфальтенами, карбенами и карбоидами, находящийся в экстракторе Сокслета, экстрагировали в толуоле до полного обесцвечивания растворителя, который затем выпаривали с помощью роторного испарителя и определяли содержание асфальтенов.

Далее тот же самый фильтр экстрагировали в экстракторе Сокслета в сероуглероде до стекания прозрачного растворителя, далее выпаривали на роторном испарителе и определяли содержание карбенов. Затем определяли количество карбоидов по остатку на фильтре.

Таблица 4 - SARA-анализ КУП

Наименование групп углеводородов	1 параллель	2 параллель	Среднее
Насыщенные у/в	2,31%	1,01%	1,66%
Ароматические у/в	14,33%	15,78%	15,04%
Смолы	0,97%	1,12%	1,05%
Асфальтены	9,69%	9,5%	9,60%
Остаток (карбены и карбоиды)	72,7%	72,59%	72,65%
Итого	100,00%	100,00%	100,00%

Таблица 5 - SARA-анализ КОГГ

Наименование групп углеводородов	1 параллель	2 параллель	Среднее
Насыщенные у/в	6,37%	12,73%	9,55%
Ароматические у/в	26,53%	23,54%	25,04%
Смолы	20,66%	10,53%	15,59%
Асфальтены	37,04%	33,71%	35,38%
Остаток (карбены и карбоиды)	9,4%	19,49%	14,44%
Итого	100,00%	100,00%	100,00%

Результаты SARA-анализа показывают, что КОГГ обладает в среднем на 10% большим содержанием ароматики (содержание ароматических углеводородов в диапазоне 23-27 масс.%), а также почти в 15 раз большим содержанием смол (не менее 10 масс.%, предпочтительно не менее 20 масс.% нефтеполимерных смол), которые также играют ключевую роль в процессе связывания при использовании спекающей добавки.

Кроме того, SARA-анализ показывает практически в 5 раз меньшее содержание тяжелорастворимых высокомолекулярных у/в, таких как карбены и карбоиды (содержание карбенов и карбоидов не превышает 20 масс.%, предпочтительно не превышает 10 масс.%). Эти соединения обладают очень низкой спекающей и связывающей функцией, что еще раз демонстрирует эффективность применения КОГГ в качестве спекающей добавки.

На основании выполненных анализов был сделан вывод о том, что, по сравнению с КУП, КОГГ имеет большее содержание ароматических углеводородов и меньшее содержание карбенов и карбоидов, в связи с чем улучшена смачивающая способность спекающей добавки по изобретению и увеличен период ее пластичности. Летучие вещества, выходящие в процессе спекания после 480°C, не разрывают структуру спекаемого изделия, что привело бы к формированию трещин, а образуют немногочисленные и несквозные точки выхода газов.



## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Выпарной аппарат для концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, содержащий:

- трубчатый корпус с вертикальной стенкой, образующей камеру,
- ротор, установленный в камере коаксиально корпусу,
- распределительное устройство, расположенное в верхней части аппарата и выполненное с возможностью подачи остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на внутренние стенки камеры,

- лопатки, установленные на роторе и распределенные по его высоте, причем лопатки выполнены с возможностью формирования пленки остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на вертикальной внутренней стенке камеры при вращении ротора,

при этом корпус оснащен двойной рубашкой, предназначенной для нагрева корпуса.

2. Выпарной аппарат по п. 1, в котором двойная рубашка, включающая в себя наружную рубашку и внутреннюю рубашку, выполнена с возможностью нагрева корпуса посредством приема дымовых газов в наружную рубашку и их дальнейшего распределения во внутреннюю рубашку.

3. Выпарной аппарат по п. 1, в котором лопатки распределены по высоте ротора, образуя ряд в виде фрагмента спирали, причем смежные лопатки в ряду расположены с частичным наложением друг на друга.

4. Выпарной аппарат по п. 1, в котором распределительное устройство выполнено с возможностью подачи остатка гидрокрекинга через дискретные равномерно распределенные по диаметру распределительного устройства точки подачи.

5. Выпарной аппарат по п. 4, в котором распределительное устройство содержит распределительную круговую пластину, выполненную с возможностью приема остатка гидрокрекинга, поступающего из дискретных точек подачи.

6. Выпарной аппарат по п. 1, в котором по высоте ротора предусмотрены перераспределители потока, представляющие собой металлические пластины в форме круга.

7. Выпарной аппарат по п. 6, в котором в пластине перераспределителя предусмотрены пазы для лопаток.

8. Выпарной аппарат по п. 1, в котором остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга гудрона.

9. Выпарной аппарат по п. 1, в котором остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга в суспензионной фазе, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии при помощи растворителя.

10. Выпарной аппарат по п. 9, в котором остаток гидрокрекинга, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии, подвергнут переработке на отпарной вакуумной колонне для удаления из него растворителя.

11. Выпарной аппарат по п.1, выполненный с возможностью нанесения остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья на внутренние стенки камеры в виде пленки постоянной толщины, причем толщина пленки не превышает 1,5 мм, наиболее предпочтительно не превышает 1,2 мм, еще более предпочтительно находится в диапазоне 1,1-1,15 мм.

12. Выпарной аппарат по п.1, выполненный с возможностью обеспечения температуры в камере 400-450 °С.

13. Выпарной аппарат по п.1, выполненный с возможностью обеспечения давления в камере от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного давления.

14. Выпарной аппарат по п.1, выполненный с возможностью обеспечения времени пребывания остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в камере от 20 до 30 с.

15. Выпарной аппарат по п.1, в котором в нижней части аппарата имеется тангенциальный ввод, выполненный с возможностью осуществления циркуляции концентрированного остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в кубе выпарного аппарата.

16. Выпарной аппарат по п. 1, выполненный с возможностью подачи воздуха в нижнюю часть аппарата со скоростью 40-50 л/час, предпочтительно 44-47 л/час, еще более предпочтительно 45 л/час, при этом температура в камере составляет 210-240°С.

17. Способ концентрирования остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, выполняемый посредством выпарного аппарата по любому из пп. 1-16, содержащий этапы, на которых:

- нагревают корпус выпарного аппарата с использованием двойной рубашки;
- подают на внутренние стенки камеры в верхней части выпарного аппарата остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья посредством распределительного устройства;
- осуществляют вращение ротора, при этом лопатки, установленные на роторе, за счет упомянутого вращения формируют на внутренней стенке камеры пленку остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;

- выводят из нижней части выпарного аппарата концентрированный остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья;

- выводят из верхней части выпарного аппарата пары дистиллята.

18. Способ по п. 17, в котором нагревают корпус посредством подачи дымовых газов в наружную рубашку и их дальнейшего распределения во внутреннюю рубашку.

19. Способ по п. 17 или 18, в котором посредством нагрева корпуса обеспечивают температуру в камере 400-450 °С.

20. Способ по п. 17 или 18, в котором обеспечивают давление в камере от минус 85 до минус 100 кПа относительно атмосферного давления.

21. Способ по п. 17 или 18, в котором обеспечивают время пребывания остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в камере от 20 до 30 с.

22. Способ по п. 17 или 18, в котором дополнительно подают воздух в нижнюю часть аппарата из расчета 40-50 л/час, предпочтительно 44-47 л/час, еще более предпочтительно 45 л/час, при этом обеспечивают температуру в камере 210-240°С.

23. Способ по п. 17 или 18, в котором дополнительно осуществляют циркуляцию концентрированного остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья в кубе выпарного аппарата.

24. Способ по п. 17 или 18, в котором толщина пленки остатка гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья не превышает 1,5 мм, наиболее предпочтительно не превышает 1,2 мм, еще более предпочтительно находится в диапазоне 1,1-1,15 мм.

25. Способ по п. 17 или 18, в котором остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга гудрона.

26. Способ по п. 17 или 18, в котором остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья представляет собой остаток гидрокрекинга в суспензионной фазе, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии при помощи растворителя.

27. Способ по п. 17 или 18, в котором остаток гидрокрекинга, прошедший стадию очистки от твердого материала суспензии, подвергнут переработке на отпарной вакуумной колонне для удаления из него растворителя.

28. Концентрированный остаток гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья, полученный способом по любому из п.п. 17-27, имеющий содержание ароматических углеводородов в диапазоне 23-27 масс.%, при этом концентрированный остаток гидрокрекинга характеризуется общей потерей массы в диапазоне температур 30-850°С от 50 масс.% до 51 масс.%, при этом в диапазоне температур от 290 до 570°С потеря массы составляет от 94,0 до 96,0 масс.% от общей потери массы.

29. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором содержание карбенов и карбоидов не превышает 20 масс.%, предпочтительно не превышает 10 масс.%.

30. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором содержание асфальтенов составляет от около 33 масс.% до около 37,1 масс.%.

31. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, характеризующийся тем, что содержит не менее 10 масс.%, предпочтительно не менее 20 масс.% нефтеполимерных смол.

32. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором содержание механических примесей составляет от 4 до 9 масс.% относительно общей массы концентрированного остатка.

33. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором зольность не превышает 1 масс.%.

34. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором содержание серы не превышает 2,5 масс.%, предпочтительно находится в диапазоне от 1,4 до 1,7 масс.%.

35. Концентрированный остаток гидрокрекинга по п. 28, в котором в диапазоне температур 290 до 570 °С потеря массы составляет около 95 масс.% от общей потери массы.

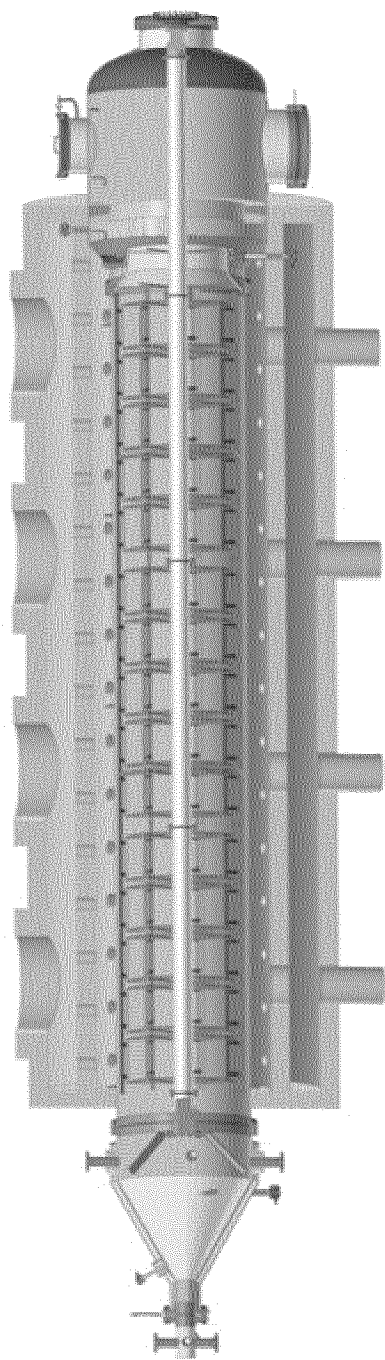
36. Применение концентрированного остатка по п. 28 в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления кокса.

37. Применение по п.36, в котором кокс представляет собой металлургический кокс, литейный кокс, в частности формованный кокс.

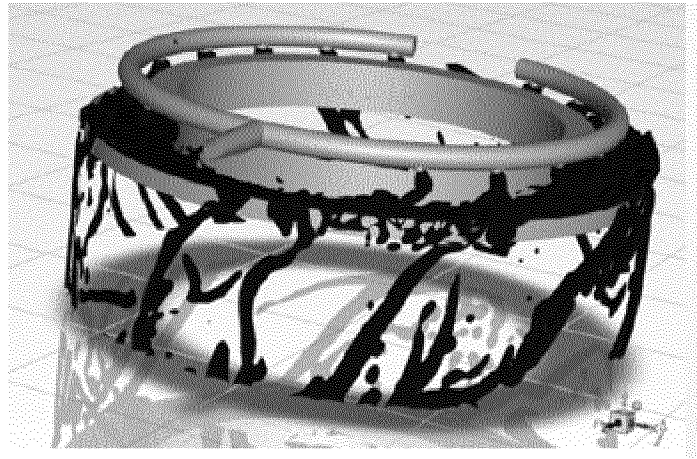
38. Применение концентрированного остатка по п. 28 в качестве спекающей добавки в составе шихты для производства углеродных электродов.

39. Применение по п.38, в котором углеродные электроды представляют собой анод или катод для гальванических процессов, в частности для производства алюминия.

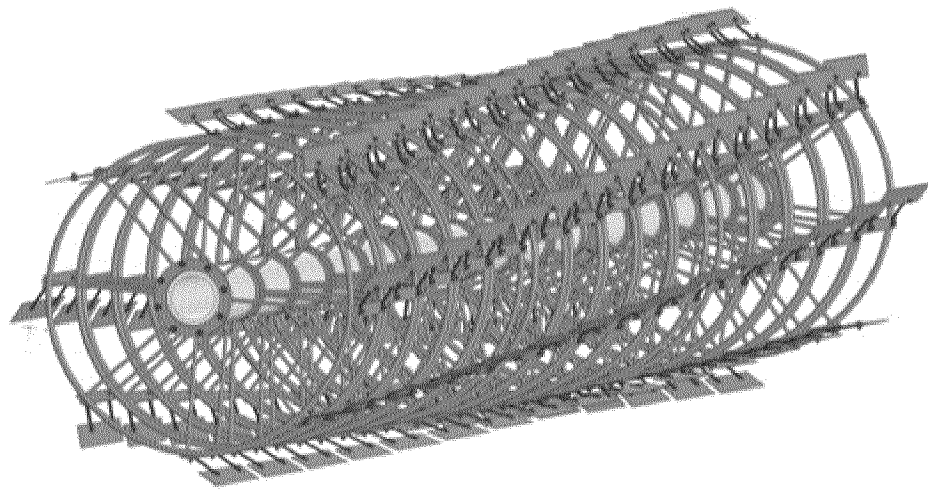
40. Применение концентрированного остатка по п. 28 в качестве спекающей добавки в составе шихты для приготовления самоспекающихся электродов.



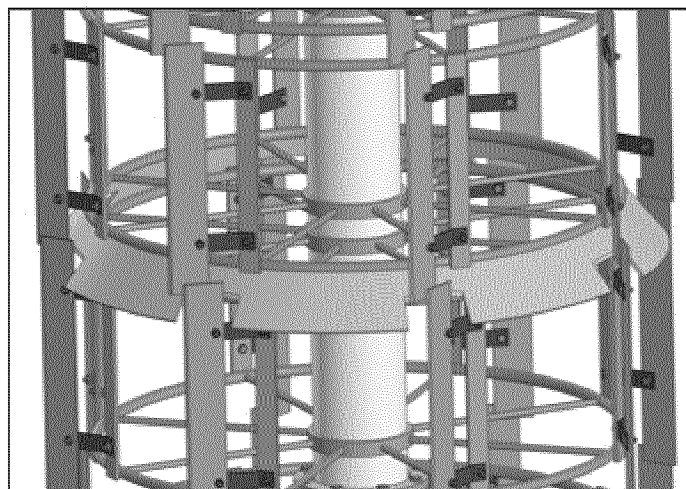
Фиг. 1



Фиг. 2

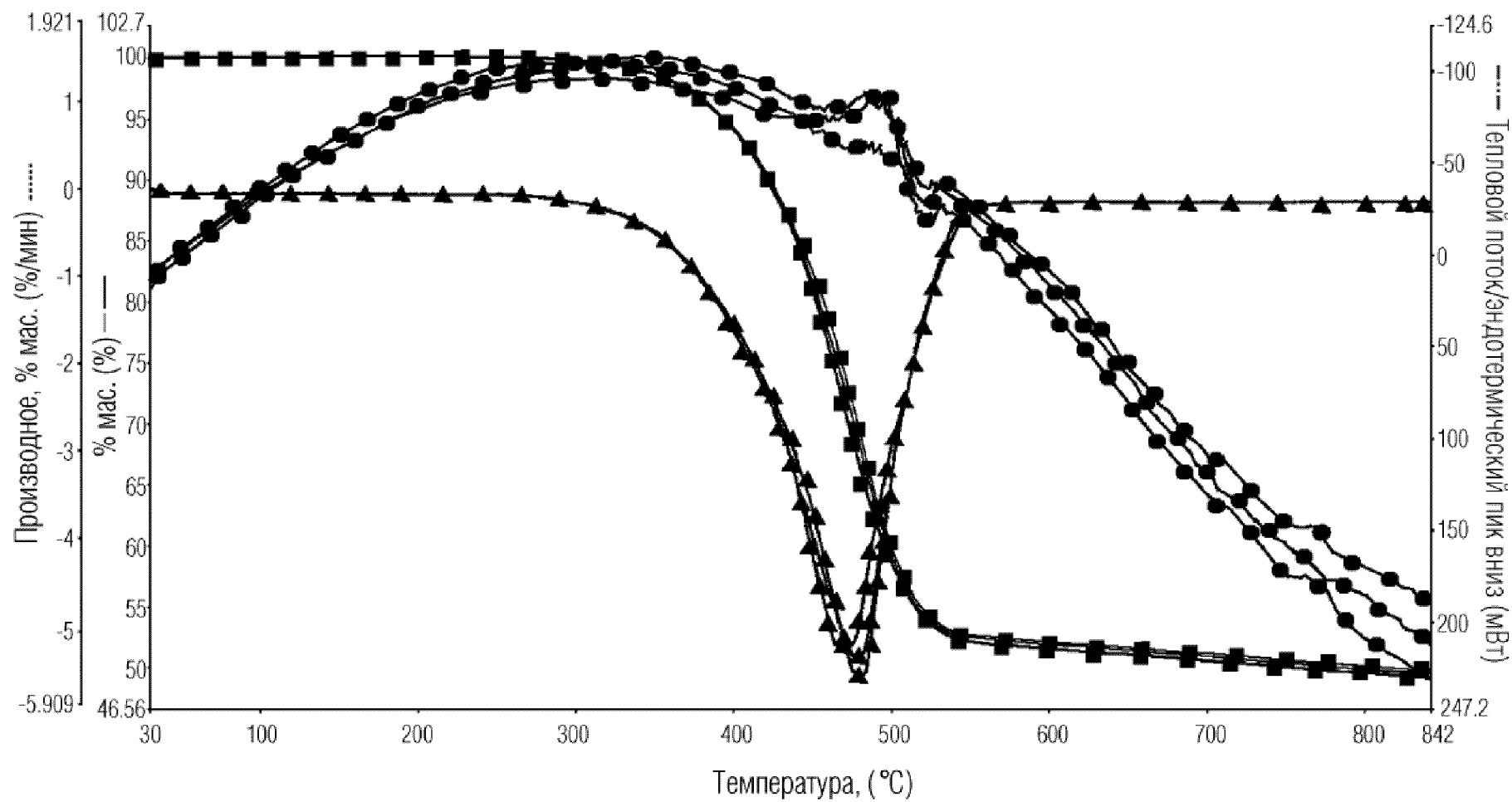


Фиг. 3

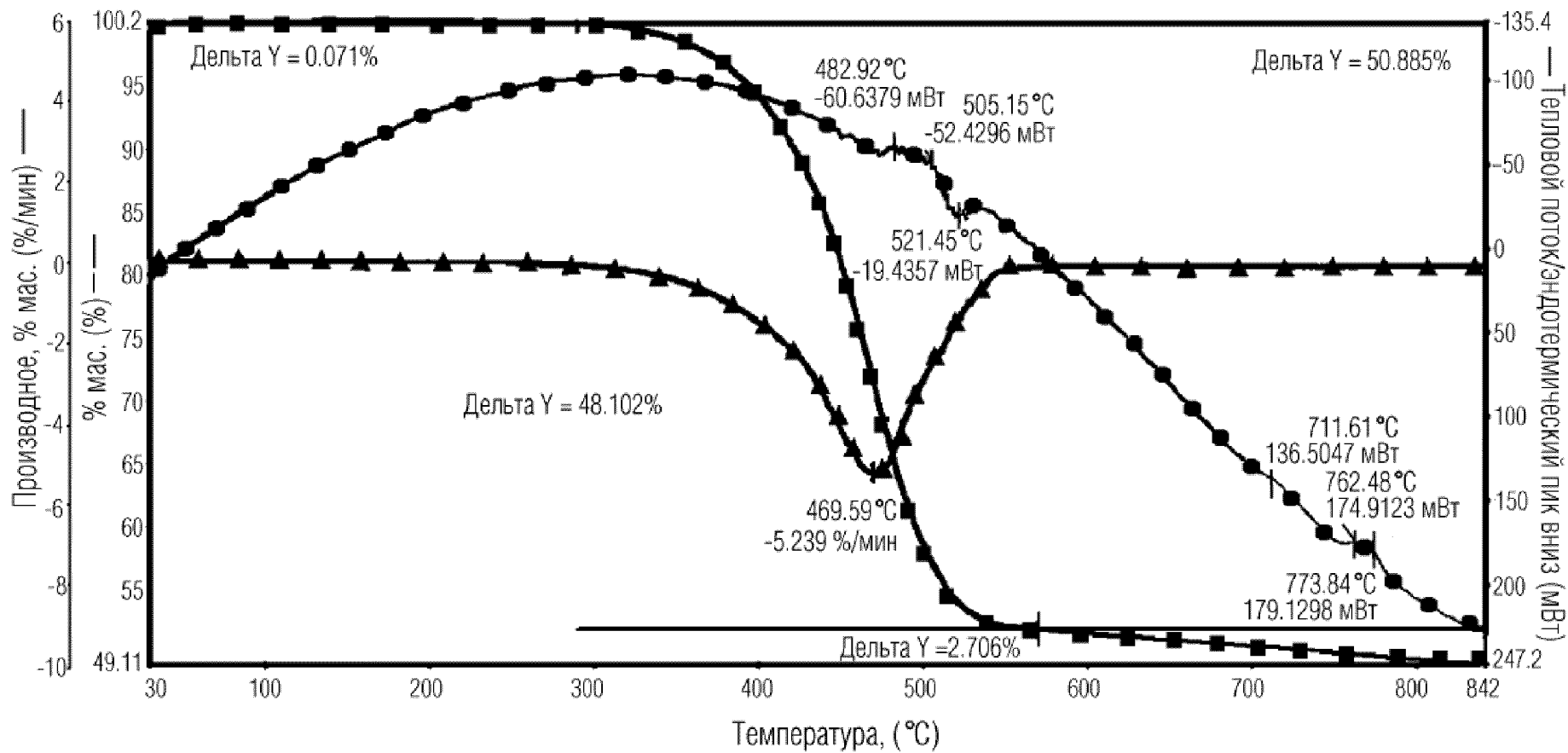


Фиг. 4

Фиг. 5

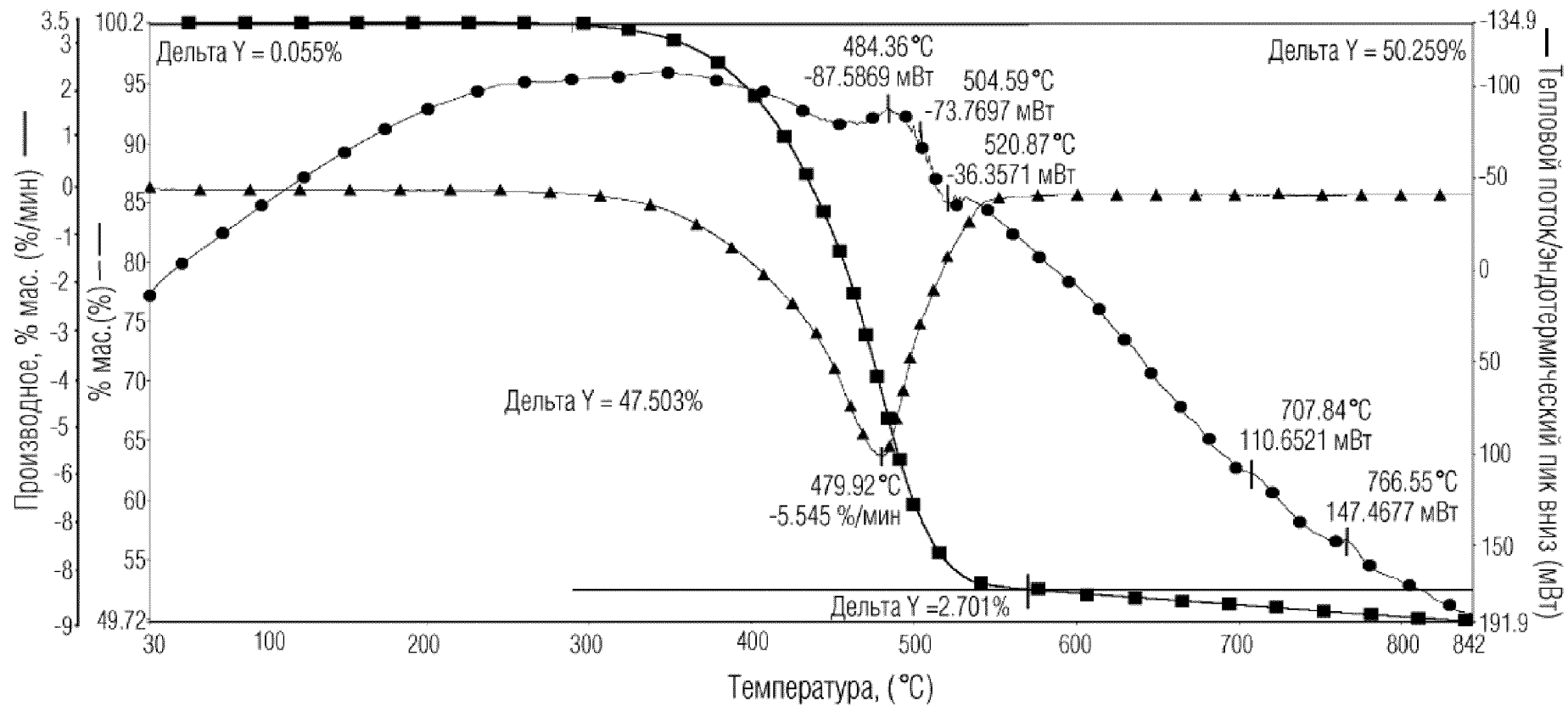


Фиг. 6

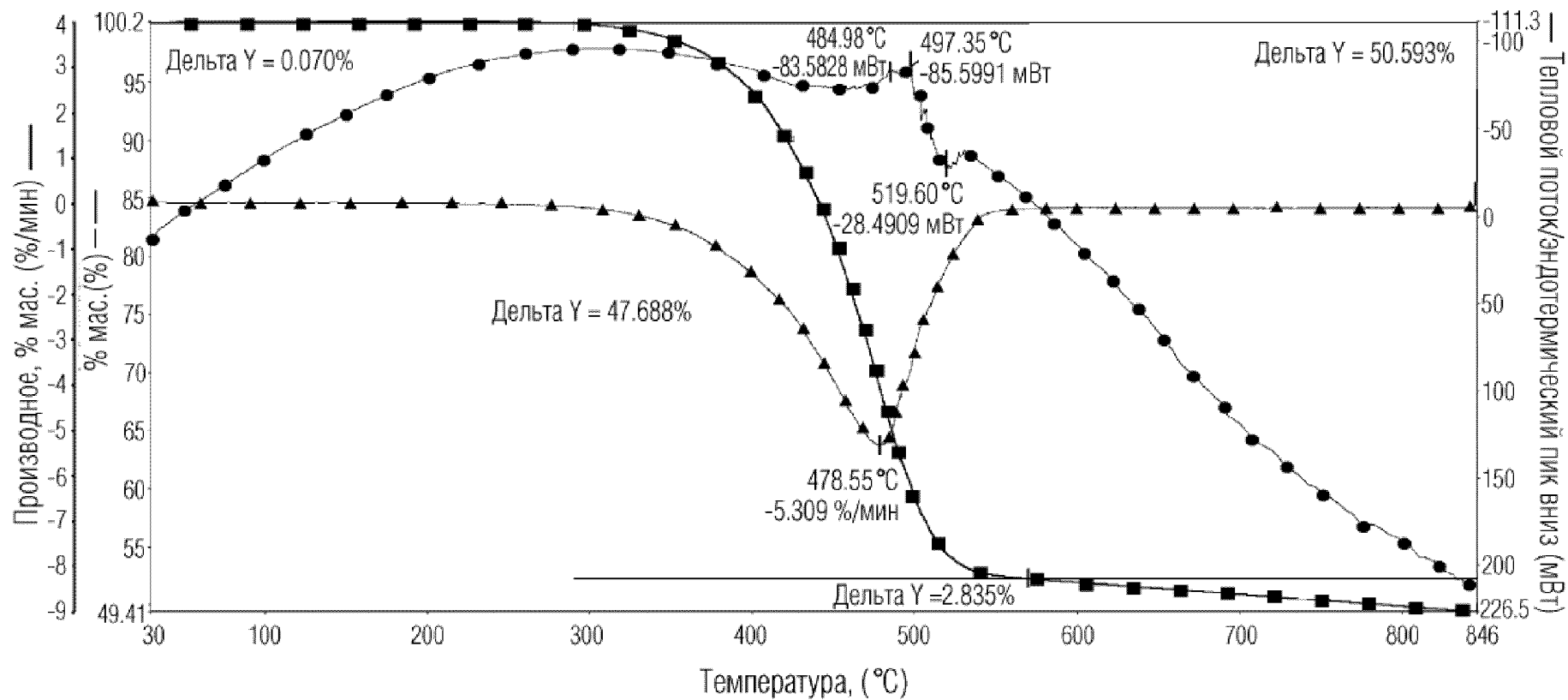




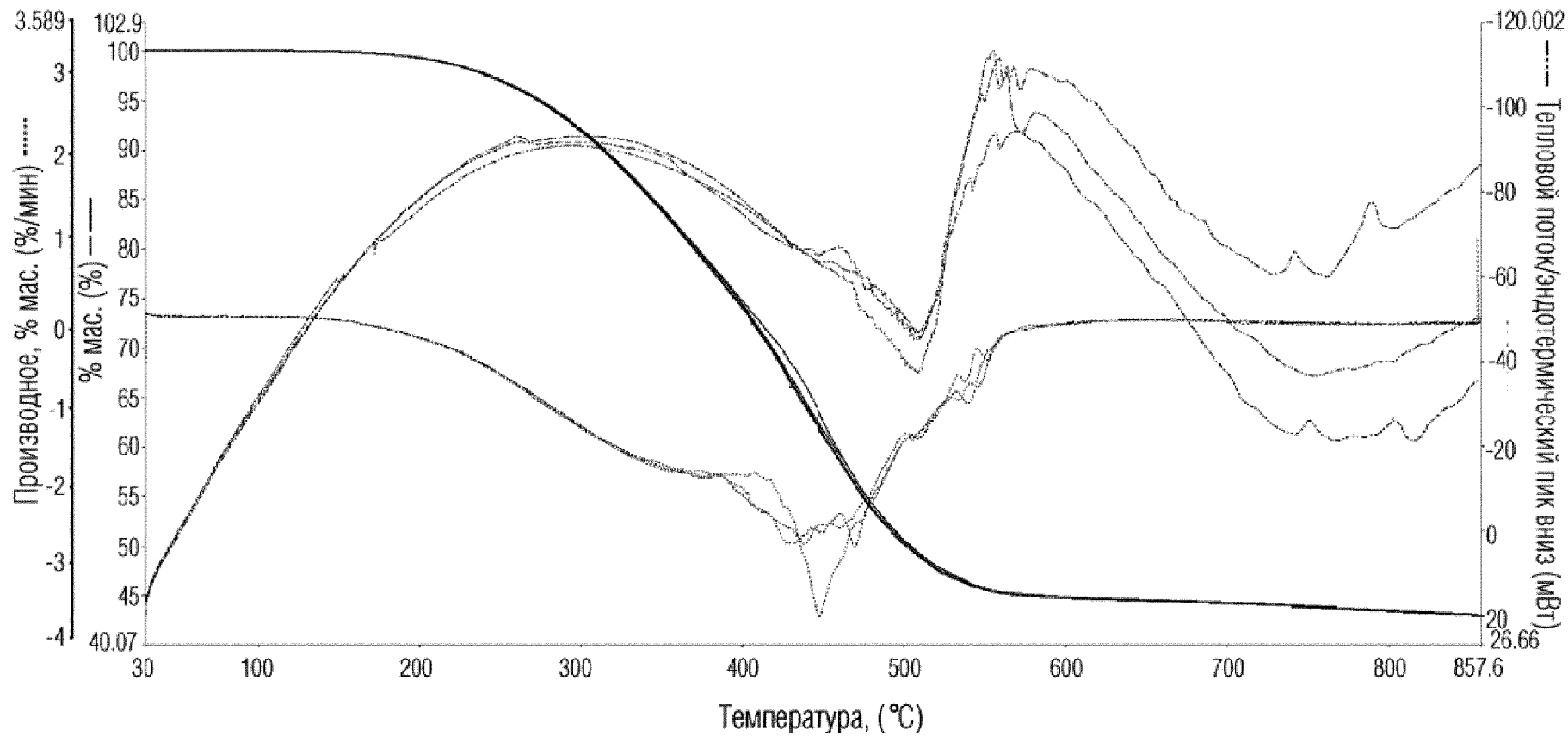
Фиг. 7



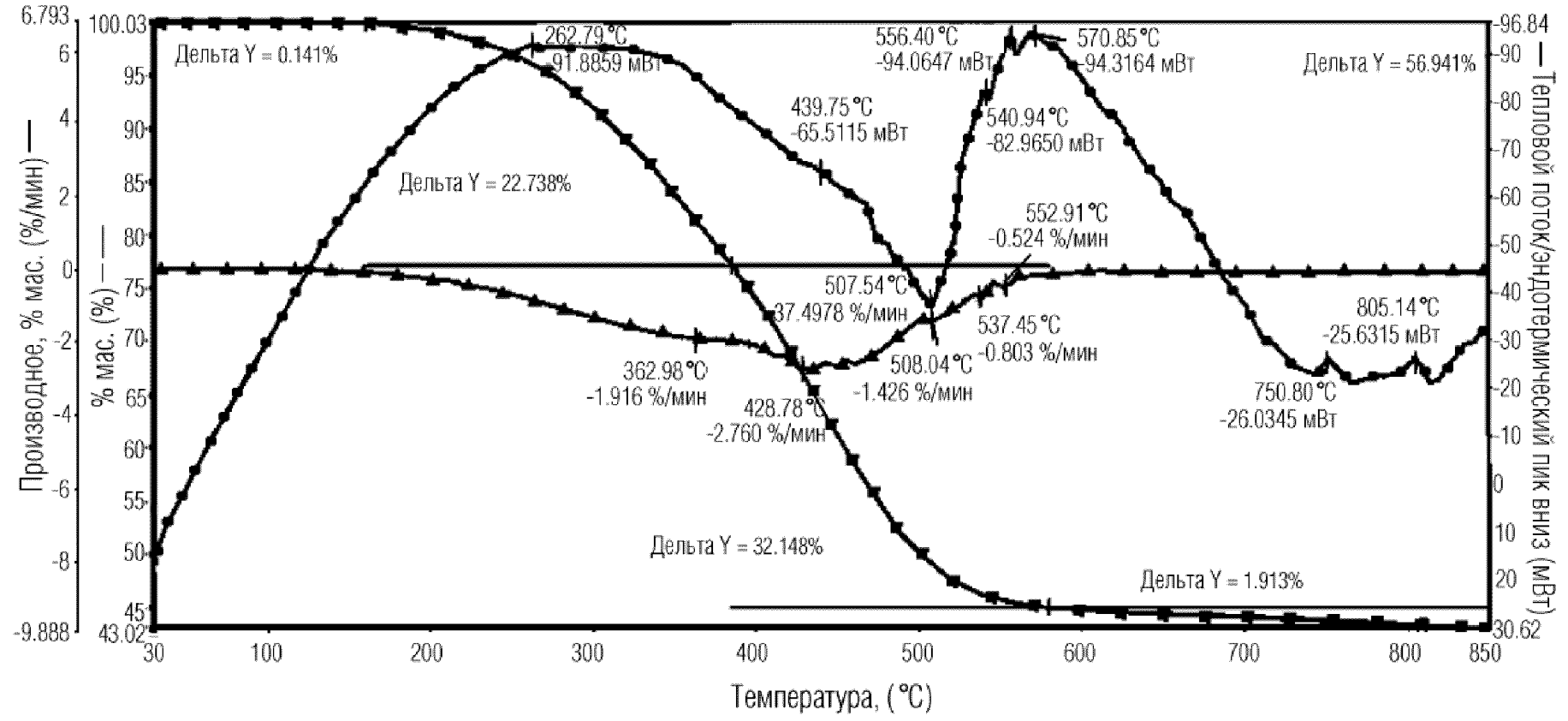
Фиг. 8



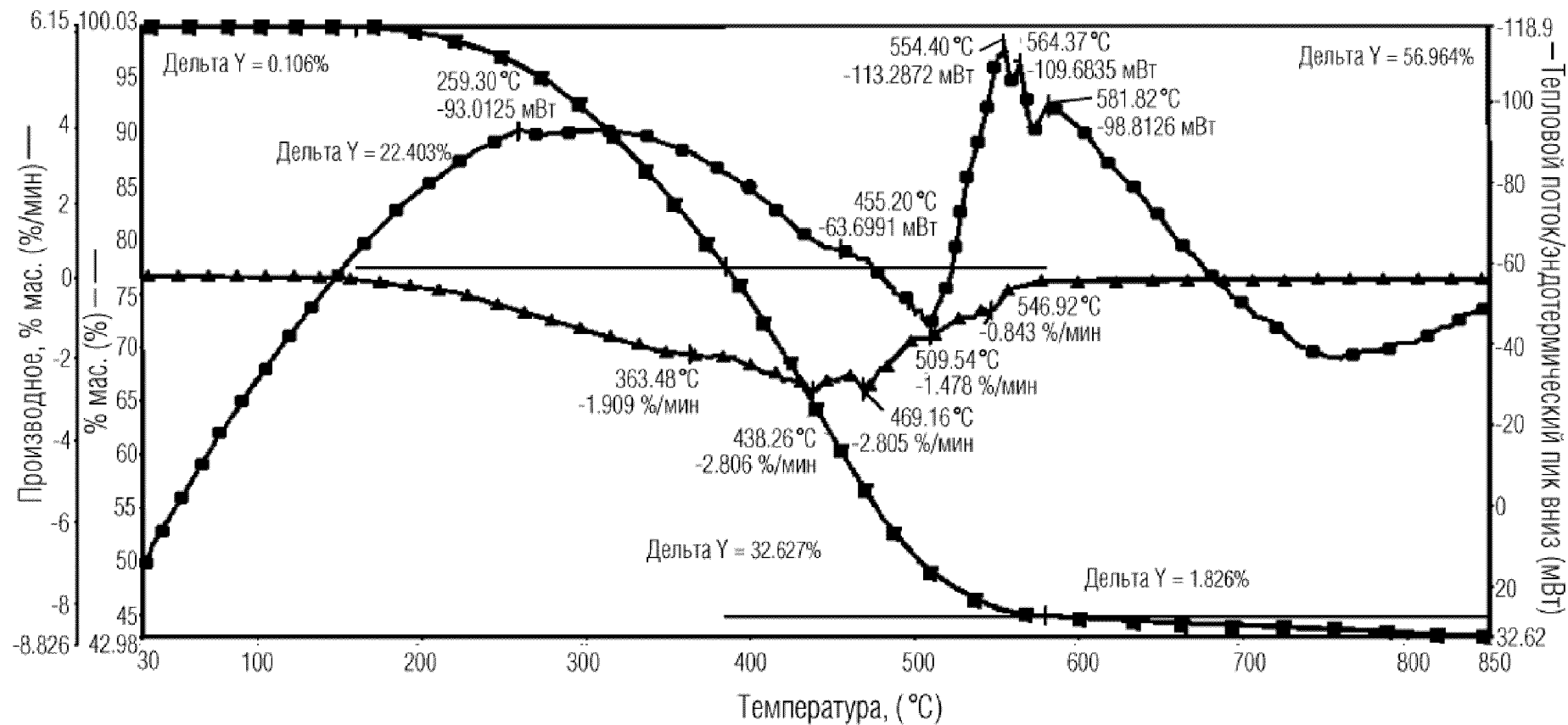
6. ИФ



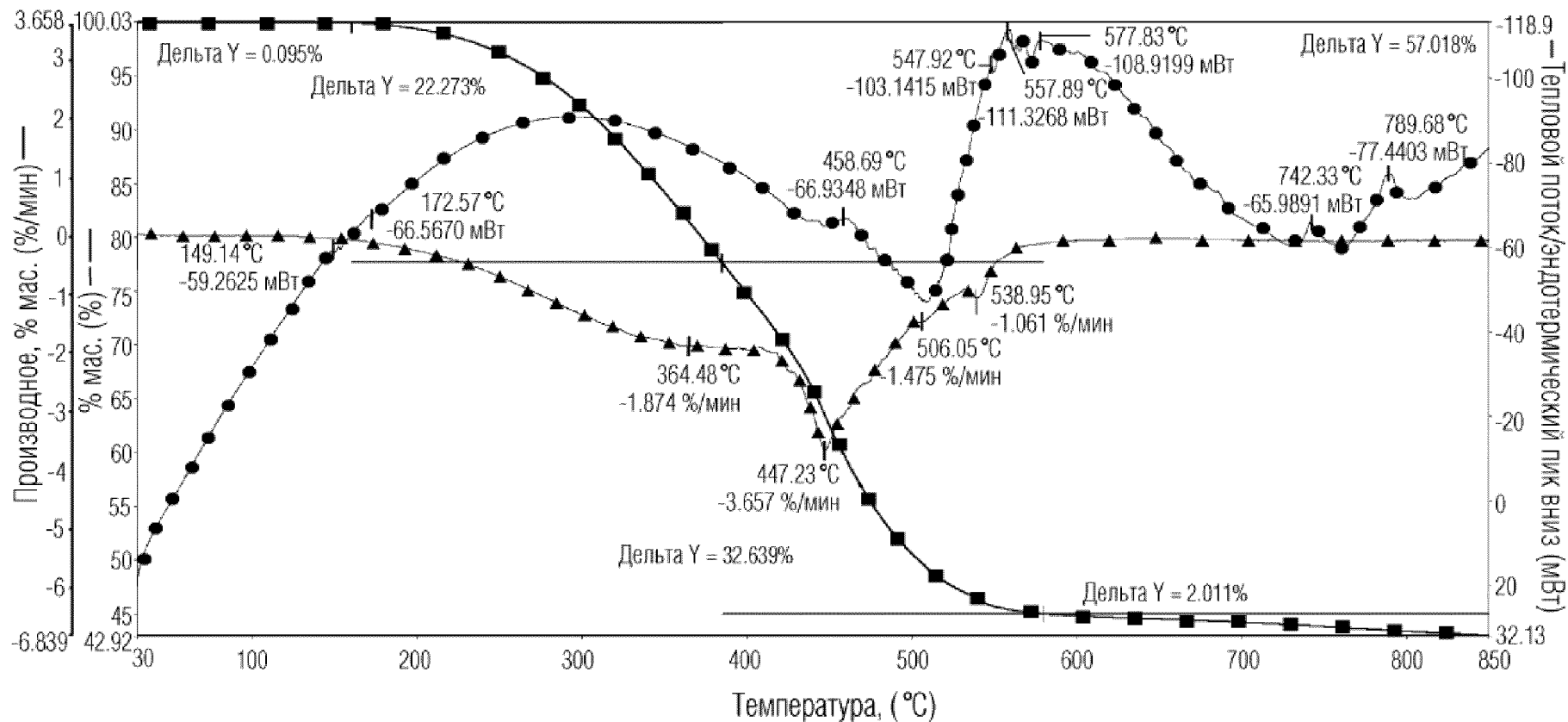
Фиг. 10



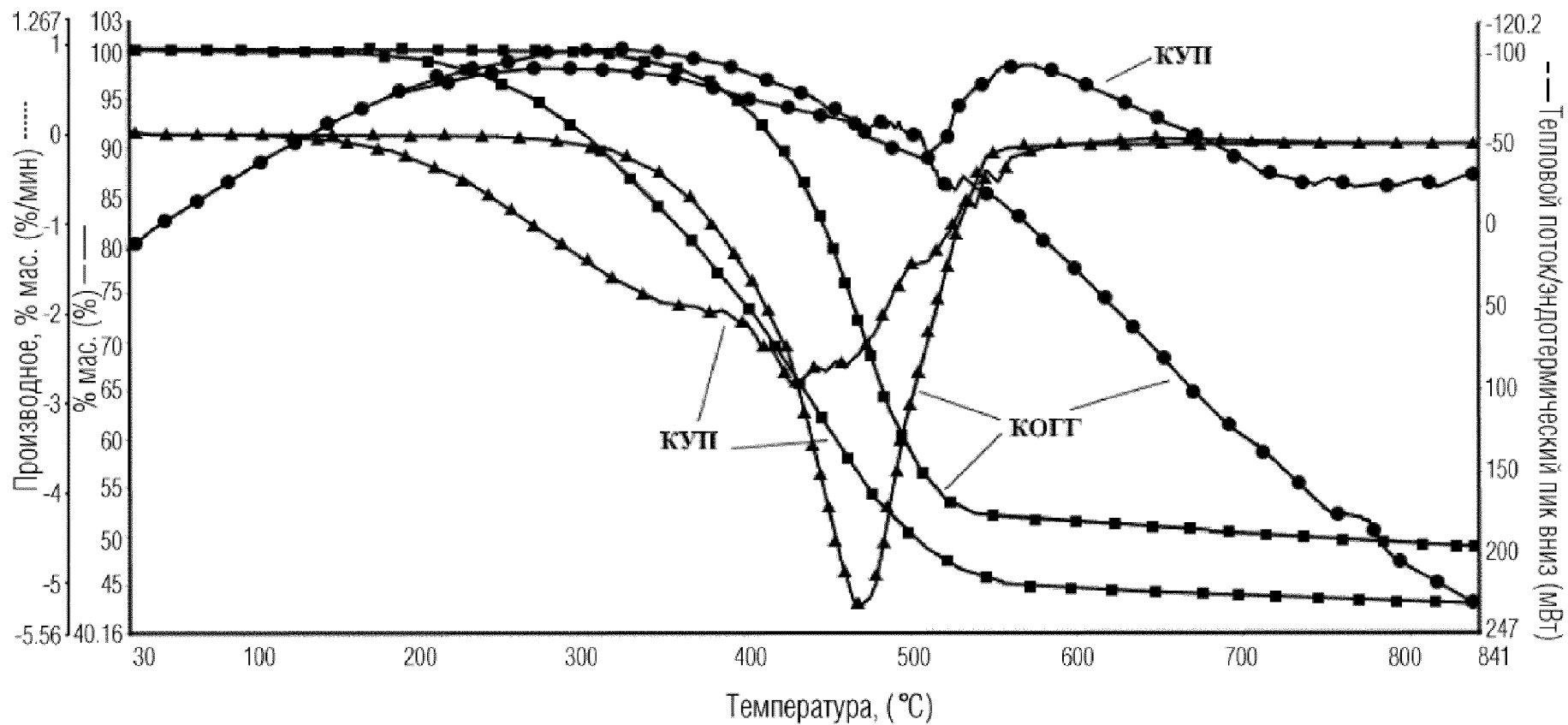
Фиг. 11



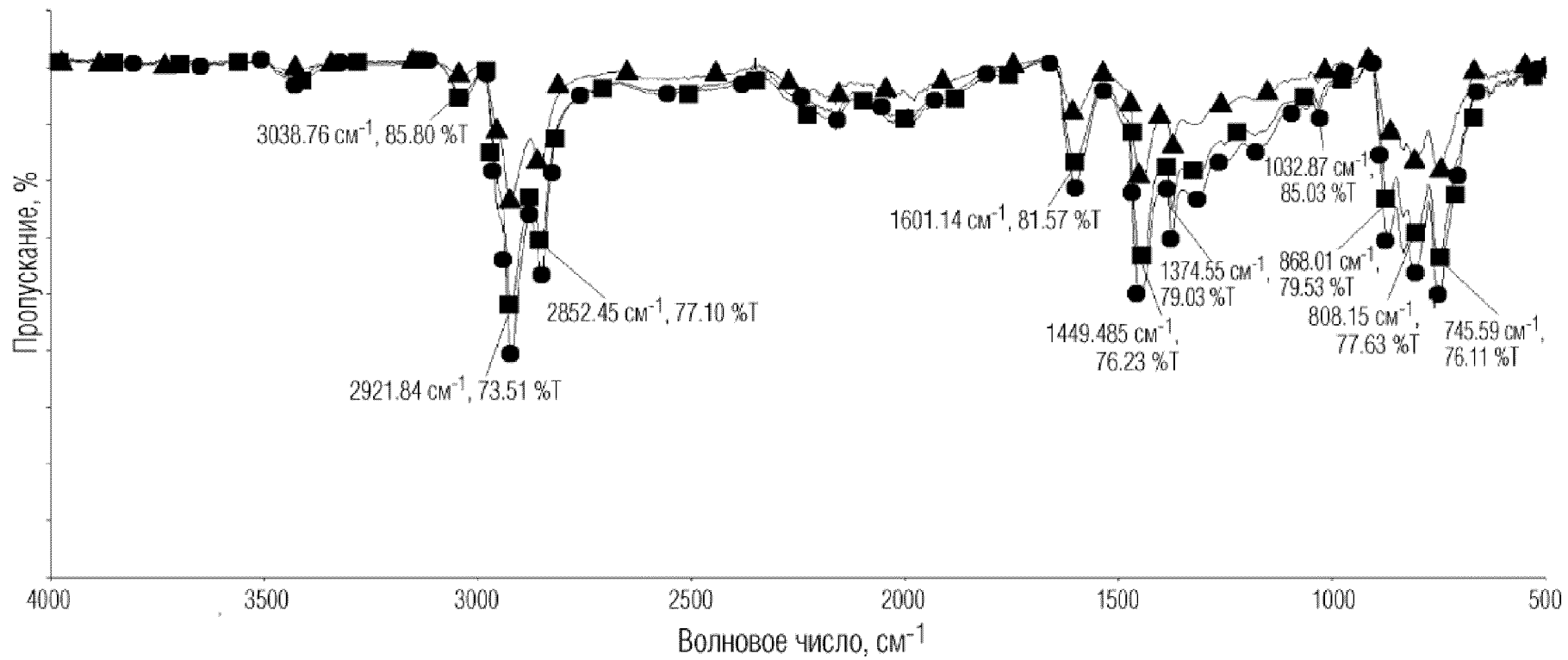
Фиг. 12



Фиг. 13

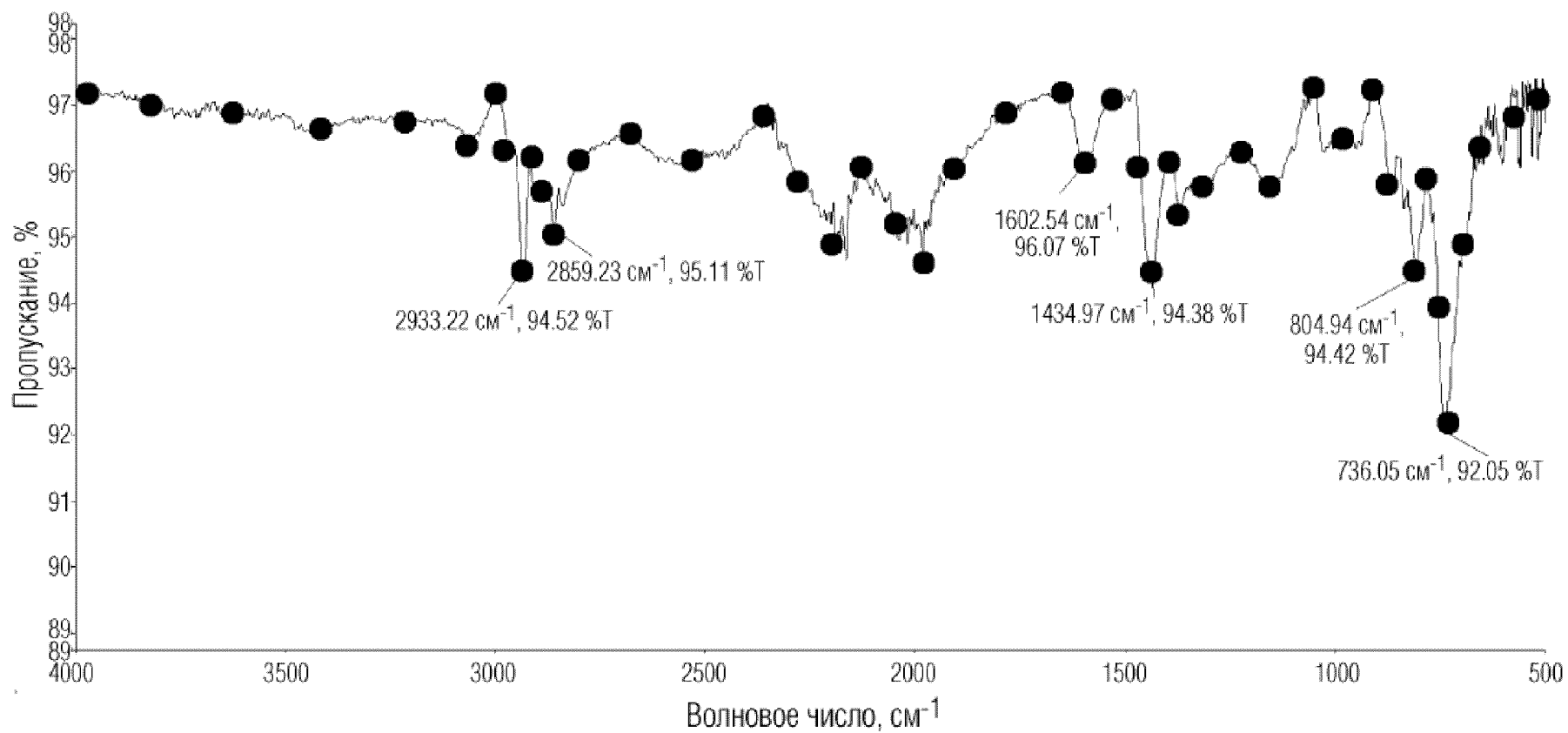


Фиг. 14

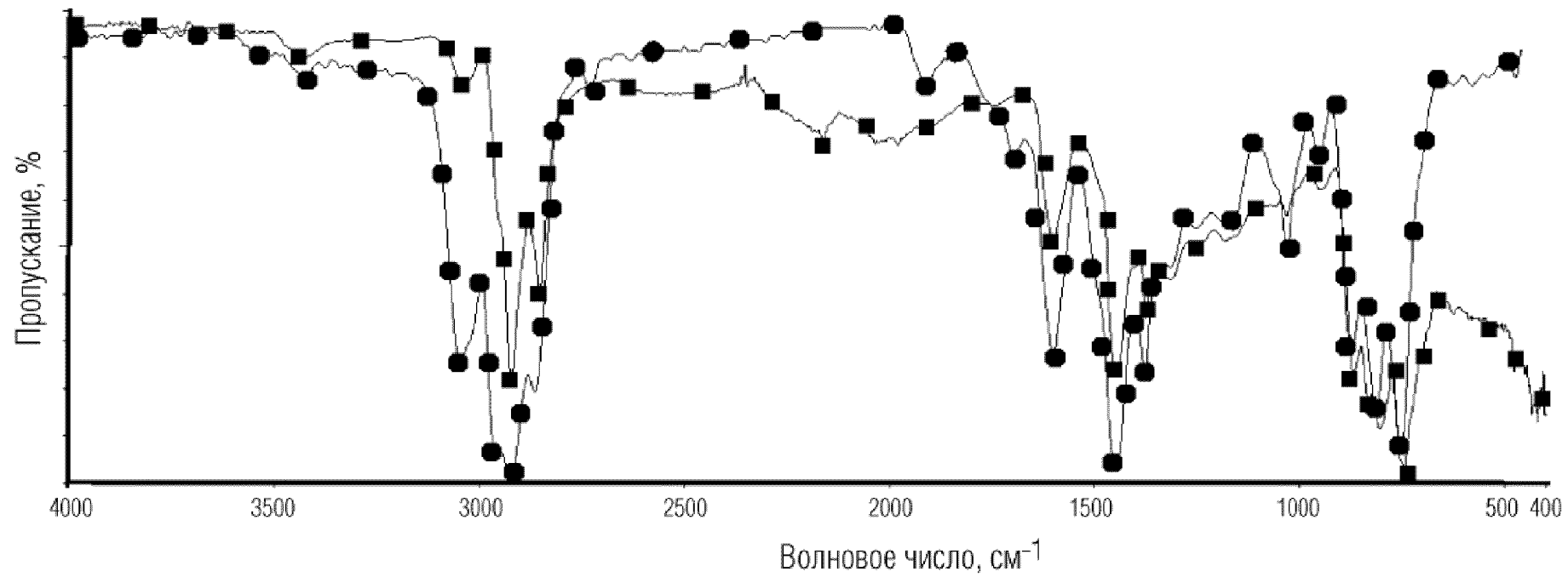


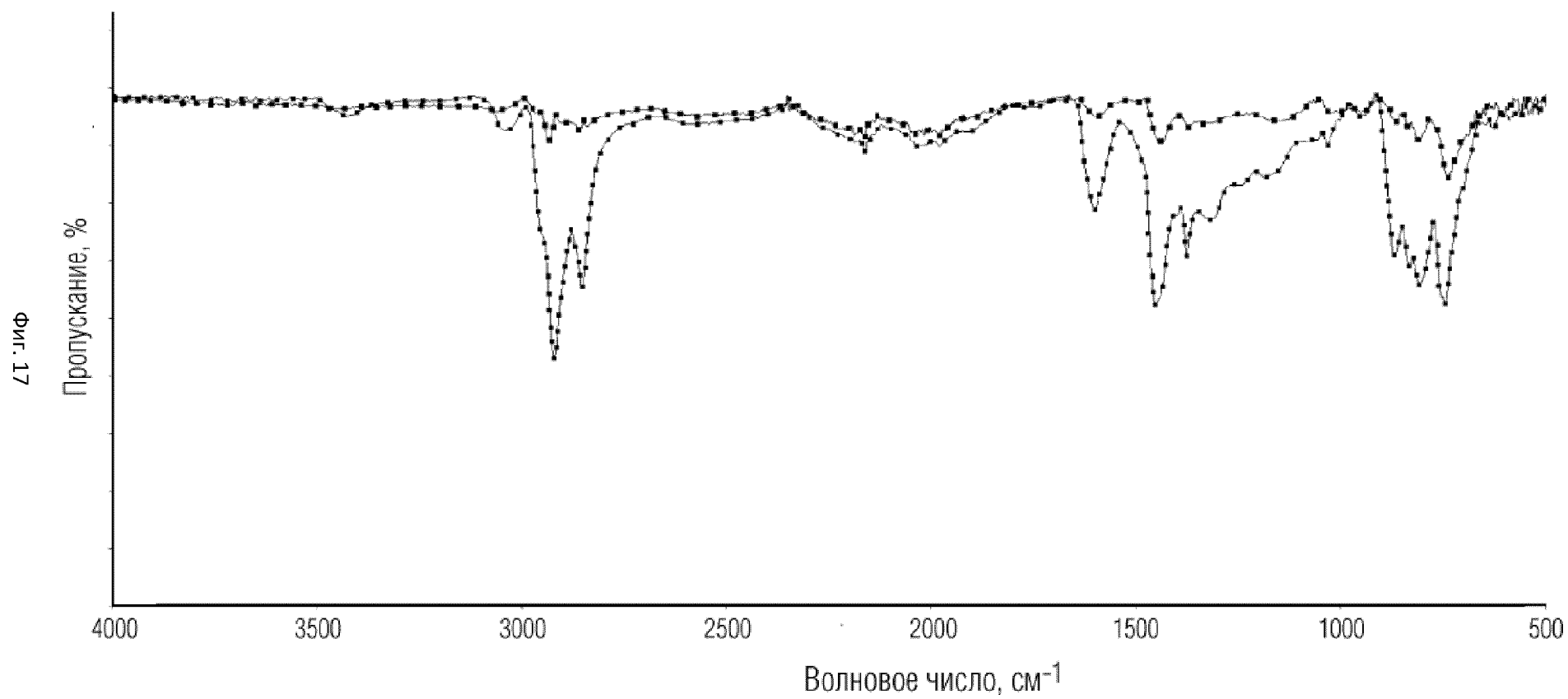


Фиг. 15



Фиг. 16





**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202490388****А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

МПК:

**B01D 1/02** (2006.01)  
**F28D 11/02** (2006.01)

СПК:

**B01D 1/02**  
**B01D 1/065**  
**B01D 1/225**  
**F28D 11/02****Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

B01D, B01J, F28D

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 №
X	EP 3524331 A1 (BUSS-SMS-CANZLER GMBH и др.) 2019-08-14 абзацы [0002], [0003], [0013] - [0015], [0022], [0025], [0027], [0036] - [0039], [0047], [0067] - [0077], [0081], [0090], [0091], фиг. 1 - 9	1 - 16
Y	абзацы [0002], [0003], [0013] - [0015], [0022], [0025], [0027], [0036] - [0039], [0047], [0067] - [0077], [0081], [0090], [0091]	17 - 27
A	весь документ	28 - 40
X	EP 3777987 A1 (BUSS-SMS-CANZLER GMBH) 2021-02-17 абзацы [0110], [0117], [0122], [0126], [0126], [0132], [0134], [0146], [0155]	1 - 16
Y	абзацы [0110], [0012], [0117], [0054], [0122], [0126], [0126], [0132], [0134], [0146], [0155]	17 - 27
A	весь документ	28 - 40
X	WO 2011053942 A1 (ARTISAN INDUSTRIES INC. и др.) 2011-05-05 абзацы [0002], [0006], [0007], [0010], [0017], [0044], [0047], [0065], фиг. 1 - 9	1, 2, 8 - 10, 15
Y	абзацы [0002], [0006], [0007], [0010], [0017], [0044], [0047], [0065]	3 - 7, 11 - 14, 16 - 27
A	весь документ	28 - 40
X	EP 3159054 B1 (NEDERMAN HOLDING AB) 2018-08-29 абзацы [0009], [0018] - [0021], [0026] - [0031], [0039], [0043] - [0046], фиг. 1 - 3	1 - 16
A	весь документ	17 - 40

 последующие документы указаны в продолжении графы

\* 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

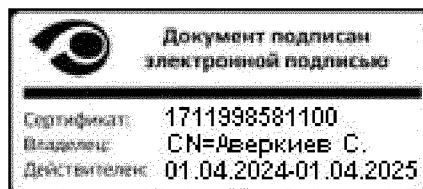
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&amp;» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 20 сентября 2024 (20.09.2024)

Уполномоченное лицо:  
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев