



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70092** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**C10G 69/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: **u 2011 13704**  
(22) Дата подання заявки: **21.11.2011**  
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.05.2012**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.05.2012, Бюл.№ 10**

(72) Винахідник(и):  
**Глікіна Ірина Маратівна (UA),**  
**Житницький Олександр Леонідович (UA),**  
**Кащев Олександр Сергійович (UA),**  
**Брей Володимир Вікторович (UA),**  
**Глікін Марат Аронович (UA),**  
**Кудрявцев Сергій Олександрович (UA)**

(73) Власник(и):  
**Глікіна Ірина Маратівна,**  
пр. Гвардійський, 45-б, кв. 19, м.  
Северодонецьк, Луганська обл., 93400 (UA),  
**Житницький Олександр Леонідович,**  
бул. І. Лепсе, 29, кв. 41, м. Київ, 03124 (UA),  
**Кащев Олександр Сергійович,**  
МЖК "Мрія", 3, кв. 33, м. Северодонецьк,  
Луганська обл., 93400 (UA),  
**Брей Володимир Вікторович,**  
вул. Мильчакова, 6, кв. 69, м. Київ, 03124  
(UA),  
**Глікін Марат Аронович,**  
шосе Будівельників, 13, кв. 56, м.  
Северодонецьк, Луганська обл., 93400 (UA),  
**Кудрявцев Сергій Олександрович,**  
квартал Миру, 21, кв. 6, м. Новоайдар,  
Луганська обл., 93500 (UA)

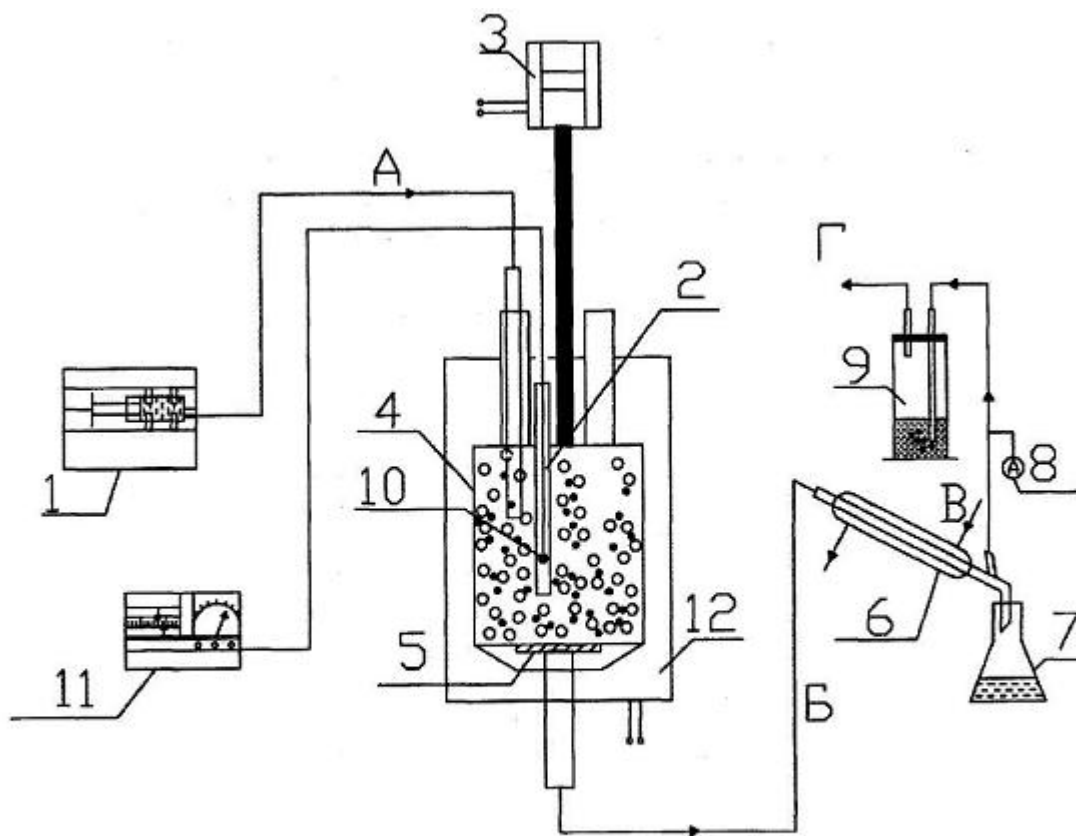
(74) Представник:  
**Мудрак Ганна Олексіївна, реєстр. №0**

**(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЮ**

**(57) Реферат:**

Спосіб переробки вакуумного газойлю каталітичним крекінгом при підвищеній температурі на кремнійвмісному оксидному каталізаторі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механохімактивації у вібророздіженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та скляних кульок з попередньо нанесеним на них каталізатором, причому як каталізатор використовують оксиди кремнію та цирконію, процес здійснюють при температурі 300-550 °С та концентрації каталізатора  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму.

UA 70092 U



Фиг.

Запропонована корисна модель належить до нафтопереробної галузі, зокрема до каталітичного крекінгу вакуумного газойлю з метою отримання бензинової та дизельної фракції моторних палив.

Відомий спосіб одержання моторних палив каталітичним перетворенням вакуумних дистилатів з температурою википання в межах 330-520 °С з виділенням фракції з температурою википання 150-400 °С. Виділений вакуумний дистилат гідрують під тиском 25-30 МПа і температурі 320-410 °С. Із отриманого гідрогенізату виділяють фракцію з температурою википання в межах 30-200 °С, яку використовують як компонент при отриманні бензину і фракцію з температурою википання 130-350 °С, яку використовують як дизельне паливо [Патент РФ № 2232183 від 10.07.2004 р.].

Недоліком відомого способу є використання високого тиску та водню, що приводить до значних енергетичних витрат та ускладнення процесу.

Відомий також спосіб каталітичного крекінгу в ліфт-реакторах на мікросферичних каталізаторах, котрі у своєму складі містять цеоліт. За газодинамічними характеристиками цей реактор наближається до реакторів ідеального витиснення (тобто інтегрального типу), які є більш ефективними для каталітичного крекінгу в порівнянні з реакторами з псевдозрідженим шаром каталізатора. При цьому час контакту сировини з цеолітвмісним каталізатором, завдяки високій активності, знижується в ліфт-реакторі на 2 порядки, до 2-6 с. [Ахметов С.А, Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002.-672 с.].

Недоліками способу є:

- відносно висока температура 490-550 °С;
- великі габарити основного устаткування: сумарний об'єм реактора та регенератора залежно від типу установки та потужності становить 1800-2400 м<sup>3</sup>;
- додавання водяної пари для відпарювання коксу з поверхні каталізатора;
- значні енергетичні витрати внаслідок використання водяної пари;
- утворення газової фази в кількості до 20 % мас., в перерахунку на подану сировину.

Найбільш близьким технічним рішенням до заявленої корисної моделі є спосіб переробки вакуумного газойлю каталітичним крекінгом при підвищеній температурі на кремнійвмісному оксидному каталізаторі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механохімактивації у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та скляних кульок з попередньо нанесеним на них каталізатором.

Як каталізатор використовують Nexus-345p, до складу якого входять оксиди алюмінію, натрію та кремнію. Концентрація каталізатора -  $2 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму. Процес здійснюють в реакторі змішування AnCVB (Aerosol nanocatalysis vibrating bed) при температурі - 500-600 °С. При цьому ступінь конверсії (перетворення) сировини досягає 30,1 % мас., селективність за світлими продуктами бензинової та дизельної фракції сягає 93 % мас., а селективність дизельної фракції сягає 40,8 % мас. При однаковій потужності за одержанням світлих продуктів з вакуумного газойлю розміри реакторів в 2 рази менші, ніж в промисловості. Оскільки активність аерозольного каталізатора не знижується завдяки механохімактивації, то в технологічній схемі крекінгу можна зменшити в 2000 раз стадію регенерації каталізатора, [автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук „Основи технології одержання бензинової фракції та етилену аерозольним нанокаталізом" Кудрявцев С.О. Львів, 2007].

Відомий спосіб характеризується:

- відносно високою температурою процесу 500-600 °С, що значно збільшує витрати енергії на проведення процесу;
- утворенням газової фракції більше за 7,6 % мас, що значно знижує селективність каталітичного крекінгу;
- відносно низькою конверсією сировини за один прохід - до 31,1 % мас.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення відомого способу переробки вакуумного газойлю, в якому, шляхом зміни умов процесу: температури, складу та концентрації каталізатора, забезпечується можливість збільшення конверсії сировини, селективності процесу каталітичного крекінгу за світлими нафтопродуктами та зниження витрат енергії на проведення процесу.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі переробки вакуумного газойлю каталітичним крекінгом при підвищеній температурі на кремнійвмісному оксидному каталізаторі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механохімактивації у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та скляних кульок з попередньо нанесеним на них каталізатором, згідно запропонованої корисної моделі, як

каталізатор використовують оксиди кремнію та цирконію, процес здійснюють в межах температур 300-550 °С та концентрації каталізатора  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму.

Поставлена задача вирішується також тим, що режим безперервної механохімічної активації у віброзрідженому шарі каталітичної системи створюють шляхом примусової зміни напрямку руху каталітичної системи.

А також тим, що скляні кульки використовують діаметром 1-1,2 мм.

За рахунок зменшення нижньої межі температури процесу до 300 °С, верхньої межі - до 550 °С, та використання нового, але самого по собі відомого в техніці, каталізатора - оксидів цирконію та кремнію (Патент України на корисну модель № 37173 від 25.11.2008 р.) з концентрацією  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму, запропонований спосіб дозволяє:

- значно збільшити загальний вихід світлих нафтопродуктів (фракція 35-350 °С);

- більше ніж у двічі збільшити ступінь конверсії вакуумного газойлю: з 5,4-30,1 % мас. за способом-прототипом до 35,7-74,8 % мас за запропонованим способом;

- значно підвищити селективність процесу за світлими нафтопродуктами (бензиною та дизельною фракцією): з 71,1-93,0 % мас. до 95,2-98,2 % мас;

- більше ніж у двічі підвищити селективність процесу за дизельною фракцією: з 31,3-40,8 % мас. до 73,5-98,2 % мас.

Крім того, у запропонованому способі майже не утворюється газова фаза.

Відмінною особливістю запропонованого способу є те, що як каталізатор використовують оксиди кремнію та цирконію, процес здійснюють при температурі 300-550 °С та концентрації каталізатора  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму. Каталітичний крекінг проводять за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та скляних кульок з попередньо нанесеним на них каталізатором.

Каталітичну систему піддають безперервній механохімічній активації шляхом примусової зміни напрямку її руху, внаслідок чого виникає постійне подрібнення частинок каталізатора до нанорозмірів ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  м) та підтримання їх активності протягом часу всього синтезу. Примусові зміни напрямку руху каталітичної системи здійснюють за допомогою створення примусових механічних або електромагнітних коливань самої каталітичної системи або каталітичної системи разом з реактором. Наприклад, примусові механічні коливання реактора з каталітичною системою у вертикальній, горизонтальній або іншій площині створюють за допомогою вібропристрою, який здійснює зворотно-поступальні рухи реактора з каталітичною системою з частотою 2-6 Гц та амплітудою 10 мм.

Перевагою запропонованого способу є високий вихід світлих нафтопродуктів, зниження витрат енергії на проведення процесу за рахунок більш низької межі температур на 200-50 °С, зменшення виходу газової фази.

Технічний результат запропонованого способу заключається в збільшенні конверсії сировини, селективності процесу каталітичного крекінгу за світлими нафтопродуктами та зниженні витрат енергії на проведення процесу.

Запропонований спосіб здійснюють за принциповою схемою, зображеною на кресленні:

1 - шприцевий дозатор; 2 - карман для термопари; 3 - вібропристрій; 4 - реактор; 5 - металоповстятий фільтр; 6 - водяний холодильник; 7 - збірник конденсату; 8 - відбір проб на аналіз; 9 - контрольна ємність; 10 - термопара; 11 - регулятор температури та частоти; 12- електропіч.

Потоки: А - сировина; Б - продукти реакції; В - вода; Г - викид газів до атмосфери.

Підігрітий вакуумний газойль подають в реакційну зону за допомогою шприцевого дозатора 1. Реактор 4 обігривається електропічю 12 та обладнаний вібропристроєм 3, який створює зворотно-поступальні рухи для віброзрідження шару інертного матеріалу та каталізатора. Температура в реакційній зоні автоматично регулюється зовнішнім блоком управління і контролюється за показаннями термопари 10, яка вміщена в карман 2 для термопари. На виході з реактора 4 встановлено металоповстятий фільтр 5, для забезпечення постійної концентрації каталізатора в зоні реакції. Після реактора продукти потрапляють на охолодження до водяного холодильника 6. Після холодильника рідка фаза потрапляє до збірника конденсату 7, а газова фаза, пройшовши аналітичну точку 8 через контрольну ємність 9, скидається у атмосферу. Для визначення масових виходів бензиноюї та дизельноюї фракції проводять фракційну розгонку рідких продуктів на апараті ULAB-1-42A. Газову фракцію аналізують за допомогою хроматографу.

Запропонований спосіб пояснюється прикладами 1-14.

Приклади 1, 2 порівняльні, приклади 3-14 запропонованого способу.

Результати досліджень наведені в таблиці.

В прикладах 1, 2 (за прототипом) використовують каталізатор Nexus-345p, температуру 500-600 °С, частоту коливань (г) 4,5 Гц, амплітуду 10 мм концентрацію каталізатора  $2 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>.

Приклади 3-14.

Перед початком експерименту завчасно готують каталітичну систему. Для цього на скляні кульки наносять пил каталізатора. Кульки просівають, до них додають наважку оксидного Si/Zr каталізатора в кількості  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Каталітичну систему із кульок та каталізатора завантажують в реактор 4, Вакуумний газойль шприцевим дозатором 1 подають в реактор 4 аерозольного нанокаталізу, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 4,0-5,0 Гц та амплітудою 10 мм. На виході із реактора продукти реакції проходять металоповерхняний фільтр 5 для підтримки постійної концентрації каталізатора.

Температуру процесу варіюють в межах від 350 °С до 550 °С. Продукти реакції проходять водяний холодильник 6, де конденсуються рідкі продукти, і далі надходять в збірник 7, а газову фазу через контрольну ємність 9 скидають у повітря. Перед контрольною ємністю газоподібні продукти відбирають на хроматографічний аналіз.

Результати досліджень наведені в таблиці.

Як видно з таблиці, температура запропонованого способу переробки вакуумного газойлю на 150-250 °С нижче, ніж у прототипі, селективність процесу (Ф<sub>св</sub>) за світлими нафтопродуктами вище ніж у прототипі і складає 95,2-98,2 % мас. (приклади 3-14) проти 71,1-93,0 % мас. в прототипі (приклади 1-2), а селективність процесу за дизельною фракцією (Ф<sub>дп</sub>) складає 73,5-98,2 проти 31,3-40,8 % мас, конверсія (X) збільшується до 35,7-74,8 % мас. проти 5,4-30,1 % мас. в прототипі. В запропонованому способі вдалося отримати лише рідкі продукти (приклади: 3-4; 6-8, 11-12), та незначну кількість коксу (приклади: 3-14).

Організація процесу каталітичного крекінгу за технологією аерозольного нанокаталізу не потребує регенерації каталізатора, тому що кокс, який утворюється, не закріплюється на поверхні каталізатора внаслідок безперервної механоімактивації, та виноситься із реакційного простору разом з газоподібними сполуками та каталізатором. Враховуючи незначну кількість каталізатора, котра задіяна в процесі, можна зробити регенерацію періодичною. Це спрощує технологію та апаратуру. Витрата більш дешевого каталізатора складає 0,04 кг на тону сировини при потужності виробництва каталітичного крекінгу 2000000 тон на рік за сировиною.

На підставі вищенаведеного можна зробити висновок, що сукупність істотних ознак достатня для того, щоб одержати необхідний технічний результат і використовувати в промисловості запропонований спосіб для одержання бензинової та особливо дизельної фракції.

Таблиця

№	Умови		Каталіза- тор	Прихід		Вихід														X	Ф <sub>св</sub>	Ф <sub>дп</sub>
	t	f		назва	C	вакуумний газойль		Газ. фр.		Фр. 35-180°С		Фр. 180-350 °С		Фр. ≥350 °С		Кокс		Разом				
	°С	Гц	кг/м <sup>3</sup>			г	мас. %	г	мас%	г	мас%	г	мас. %	г	мас%	г	мас%	г	мас%	мас%	мас%	мас. %
1	500	4,5	Nexus-345p	$2 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,3	0,3	2,7	2,9	2,0	2,2	86,4	92,1	0,0	0,0	91,4	100	5,4	93,0	40,8	
2	600	4,5		$2 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	7,0	7,6	11,5	12,6	8,6	9,4	64,3	70,3	0,0	0,0	91,4	100	30,1	71,1	31,3	
3	350	4,0	Si/Zr	$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	52,3	57,2	38,1	41,7	1,0	1,1	91,4	100	58,3	98,1	98,1	
4	400	4,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	31,6	34,5	58,8	64,3	1,0	1,1	91,4	100	35,7	96,8	96,8	
5	500	4,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,9	1,0	6,2	6,8	36,4	39,8	46,7	51,1	1,1	1,3	91,4	100	48,9	95,3	81,4	
6	350	4,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	44,6	48,8	45,6	50,0	1,2	1,3	91,4	100	50,1	97,5	97,5	
7	400	4,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	67,0	73,3	23,0	25,2	1,4	1,6	91,4	100	74,8	97,9	97,9	
8	450	4,5		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	51,4	56,3	38,6	42,2	1,4	1,5	91,4	100	57,8	97,4	97,4	
9	500	4,5		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	1,0	1,0	0,0	0,0	51,8	56,6	37,3	40,8	1,4	1,5	91,4	100	68,9	95,8	95,8	
10	550	4,5		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	1,4	1,5	0,0	0,0	51,7	56,5	37,1	40,6	1,3	1,4	91,4	100	62,3	95,2	95,2	
11	350	5,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	65,3	71,4	25,0	27,3	1,2	1,3	91,4	100	72,7	98,2	98,2	
12	400	5,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	0,0	0,0	0,0	0,0	56,2	61,5	34,0	37,2	1,2	1,3	91,4	100	62,8	97,9	97,9	
13	500	5,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	1,4	1,5	9,5	10,4	50,9	55,7	28,4	31,1	1,2	1,4	91,4	100	68,9	95,8	80,8	
14	550	5,0		$3 \cdot 10^{-3}$	91,4	100	1,6	1,8	12,4	13,5	41,8	45,8	34,5	37,7	1,1	1,3	91,4	100	62,3	95,2	73,5	

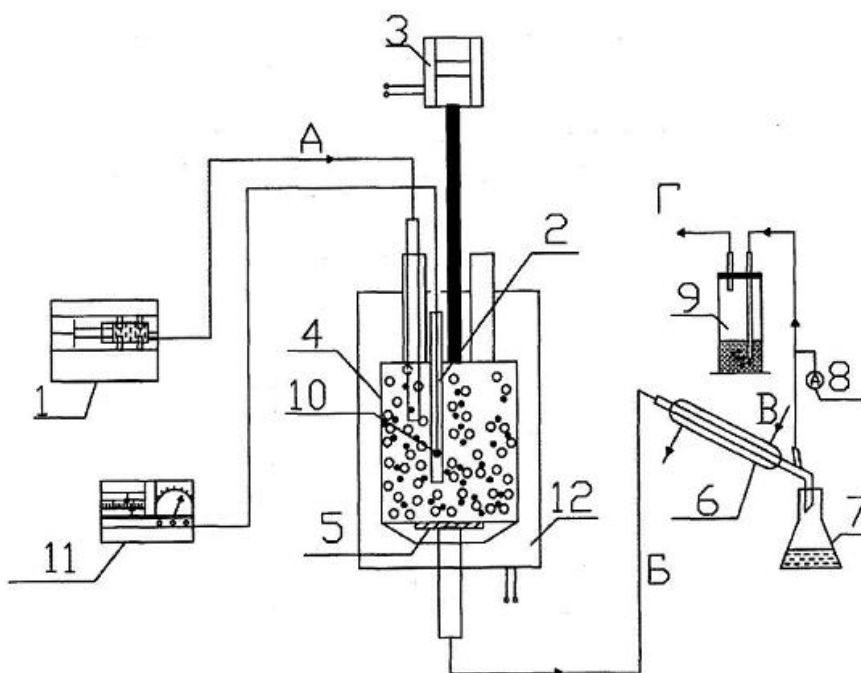
X - ступінь конверсії (перетворення) вакуумного газойлю

Ф<sub>св</sub> - селективність за світлими нафтопродуктами (бензинова фракція+дизельна фракція)

Ф<sub>дп</sub> - селективність за дизельною фракцією

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб переробки вакуумного газойлю каталітичним крекінгом при підвищеній температурі на кремнійвмісному оксидному каталізаторі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механохім активації у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та скляних кульок з попередньо нанесеним на них каталізатором, який **відрізняється** тим, що як каталізатор використовують оксиди кремнію та цирконію, процес здійснюють при температурі 300-550 °С та концентрації каталізатора  $3 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup> реакційного об'єму.
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що режим безперервної механохім активації у віброзрідженому шарі каталітичної системи створюють шляхом примусової зміни напрямку руху каталітичної системи.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що скляні кульки використовують з діаметром 1-1,2 мм.




---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601