



(51) МПК
C08J 11/08 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
C10G 11/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012141964/05, 03.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 03.10.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.10.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2014 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2047645 C1, 10.11.1995. SU 763452 A1, 15.09.1980. JP 2002294251 A, 09.10.2002. КАПУСТИН В.М. и др., Оптимизация процесса каталитического крекинга вакуумного газойля с добавлением отходов полиэтилена высокого давления, "Нефтепереработка и нефтехимия", 2012, N9, стр.48-51

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
 ИНХС РАН, рук. пат. гр. Г.Ф. Заславской

(72) Автор(ы):

Пахманова Ольга Анатольевна (RU),
 Дементьев Константин Игоревич (RU),
 Герзелиев Ильяс Магомедович (RU),
 Антонов Сергей Вячеславович (RU),
 Хаджиев Саламбек Наирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (RU)

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии и может быть использовано в нефтепереработке с целью утилизации наиболее широко распространенных полимерных отходов и с получением из них ценных продуктов нефтепереработки. Способ включает совмещение полимерных отходов и нефтяных фракций, введение полученной смеси непосредственно в реактор и осуществление крекинга при повышенной температуре и атмосферном давлении, при этом в качестве нефтяных фракций используют вакуумный дистиллят, в качестве реактора - реактор каталитического крекинга, указанное совмещение осуществляют растворением полимерных отходов, взятых в количестве 1-7 мас.% по отношению к исходному сырью, в нефтяных фракциях при температуре,

обеспечивающей полное растворение в них полимерных отходов, крекинг осуществляют при температуре 475-525°C при массовой скорости подачи сырья 1,8-7,0 ч⁻¹ в присутствии цеолитсодержащего катализатора типа Y, содержащего в качестве обменных катионов редкоземельные элементы. Изобретение позволяет увеличить выход бензиновой фракции дистиллятов до 53 мас.% и легкого газойля до 24 мас.% и получить дополнительное количество моторных топлив и сырья для нефтехимии - низших углеводородных газов состава C2-C4, использовать действующие установки, имеющиеся в отечественной промышленности, снизить загрязнение окружающей среды полимерными отходами, получить бензиновую фракцию с высоким октановым числом (не ниже 91,0). 1 з.п.

R U 2 5 2 2 6 1 5 C 2

R U 2 5 2 2 6 1 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08J 11/08 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
C10G 11/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012141964/05, 03.10.2012**(24) Effective date for property rights:
03.10.2012

Priority:

(22) Date of filing: **03.10.2012**(43) Application published: **10.04.2014** Bull. № 10(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr., 29, INKhs
RAN, ruk. pat. gr. G.F. Zaslavskoj**

(72) Inventor(s):

**Pakhmanova Ol'ga Anatol'evna (RU),
Dement'ev Konstantin Igorevich (RU),
Gerzeliev Il'jas Magomedovich (RU),
Antonov Sergej Vjacheslavovich (RU),
Khadzhiev Salambek Naibovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo
sinteza im. A.V. Topchieva Rossijskoj akademii
nauk (INKhs RAN) (RU)**(54) **METHOD OF COMBINED REFINERY OF OIL FRACTIONS AND POLYMER WASTES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of chemistry and can be used in oil processing in order to utilise the most widely spread polymer wastes and to obtain valuable oil refinery products. A method includes a combination of polymer wastes and oil fractions, introduction of the obtained mixture directly into a reactor and realisation of cracking at a higher temperature and atmospheric pressure, as oil fractions used is a vacuum distillate, and as the reactor - a catalytic cracking reactor, the said combination is realised by dissolution of polymer wastes, taken in a quantity of 1-7 wt % relative to the initial raw material, in oil fractions at a temperature, ensuring complete dissolution in them of polymer wastes, cracking is performed at a temperature of 475-

525°C with the weight rate of the raw material supply 1.8-7.0 h⁻¹ in the presence of a zeolite-containing catalyst of Y type, containing rare earth metals as exchange cations.

EFFECT: invention makes it possible to increase the output of a petrol fraction of distillates to 53 wt % and light gas oil to 24 wt % and obtain an additional amount of motor fuels and raw material for oil chemistry - lower hydrocarbon gases of C2-C4 composition, use operating installations, which are available in the domestic industry, reduce environment pollution with polymer wastes, obtain the petrol fraction with the high octane number (not lower than 91,0).

2 cl, 2 tbl, 12 ex

Изобретение относится к области химии, а именно к химической переработке полимерных отходов, и может быть использовано в нефтепереработке с целью утилизации наиболее широко распространенных полимерных отходов и с получением из них ценных продуктов нефтепереработки.

5 Актуальность и важность задачи разработки современного способа утилизации полимерных отходов определяется как их широчайшей распространенностью, так и стойкостью к условиям внешней среды, в результате чего они могут находиться в практически неизменном виде в течение многих лет, загрязняя окружающую среду.

10 Существующие методы утилизации полимерных отходов, такие как вторичная переработка, сжигание, фото- и биодеструкция полимеров имеют свои недостатки и по целому ряду причин не получили широкого распространения, а проблема утилизации полимерных отходов в настоящее время далека от разрешения.

15 Альтернативой этим методам выступают способы каталитической и термической переработки полимерных отходов с использованием производимых в промышленных масштабах гетерогенных кислотных и бифункциональных катализаторов.

Одним из возможных подходов, с точки зрения необходимости бережного расходования углеводородных ресурсов и защиты окружающей среды от загрязнения, является совместная переработка нефтяных фракций, применяемых для производства топлив, масел, кокса, битума и т.д., и полимерных отходов с помощью каталитической

20 деполимеризации. Такой способ утилизации характеризуется:

- возможностью крупномасштабной переработки полимерных, а в перспективе и всех углеродсодержащих, отходов в сырье для нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств;

- максимальным возвращением углеводородов в промышленный оборот с целью

25 минимизации расходования природных углеводородных ресурсов;

- минимальными капитальными и эксплуатационными затратами.

Известно техническое решение, описанное в заявке JP 2002-294251. По нему полимеры, в том числе отходы полипропилена, полиэтилена и полистирола, растворяют в углеводородном растворителе - алкане C5-C8. Затем в смесителе при 250-320°C

30 смешивают полимерный компонент в количестве 0.5-30 мас.% с углеводородными маслами, в том числе газойлем легкого крекинга, газойлем тяжелого крекинга, остатком крекинга, остатком десульфуризации - нефтяными маслами. После отделения углеводородного растворителя с помощью колонны разделения пара и жидкости полученную смесь вводят в реактор каталитического крекинга с содержащим пермутит

35 катализатором при 0.4-3 МПа и 100-300°C. Количество полимера составляет 0.1-20% мас. (после удаления растворителя). Реакция протекает при давлении 0.02-0.5 МПа и температуре 480-550°C. Достигают выхода бензиновой фракции - 47.8-49.2% мас. и пропан-пропиленовой фракции - 3.6-5.3% мас.

Однако данный способ является многоступенчатым, включая до крекинга

40 первоначальное растворение полимера, смешение его с нефтяными фракциями и удаление растворителя. Осуществление этого способа требует специального оборудования для растворения полимера в алкане и для отделения растворителя, что сопряжено с большими капитальными затратами и не позволяет эффективно применять этот способ на существующих установках каталитического крекинга. Стоимость

45 переработки возрастает и за счет расхода растворителя, а также необходимости поддержания повышенного давления на входе в реактор. Отработанный растворитель является отходом, который необходимо утилизировать, что резко снижает экологический эффект от утилизации полимерных отходов данным способом.

Наиболее близким по технической сущности является техническое решение, описанное в патенте RU 2047645, согласно которому термкрекингом тяжелого и остаточного нефтяного сырья в присутствии иницирующей добавки - 10-20% полиэтилена любого вида, в том числе отходов, при 360-460°C и атмосферном давлении получают бензино-керосиновые дистилляты, выкипающие в интервале температур 100-300°C в количестве 22-36% от исходного сырья, масляные дистилляты, выкипающие в интервале температур 300-440°C в количестве 60-72% от исходного сырья. При этом вначале тяжелое и остаточное нефтяное сырье (нефтяной остаток прямой перегонки нефти, топочный мазут) смешивают с полиэтиленом, затем полученную смесь подвергают термкрекингу в реакторе.

В данном решении исключены стадии растворения полимерных отходов до их смешения с нефтяными фракциями и удаления растворителя. Недостатком описанного технического решения является необходимость применения сложного аппаратного оформления и недостаточно высокий выход бензино-керосиновой фракции дистиллятов.

Задача предлагаемого технического решения заключается в разработке простого способа совместной переработки нефтяных фракций и полимерных отходов, проведение которого возможно на имеющихся уже в отечественной промышленности установках каталитического крекинга, без значительных капитальных затрат, и позволяющего увеличить выход высококачественной бензино-керосиновой фракции дистиллятов, а также пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций - ценного сырья для нефтехимии.

Поставленная задача решается тем, что предложен способ совместной переработки нефтяных фракций и полимерных отходов, включающий совмещение полимерных отходов и нефтяных фракций, введение полученной смеси непосредственно в реактор и осуществление крекинга при повышенной температуре и атмосферном давлении, отличающийся тем, что в качестве нефтяных фракций используют вакуумный дистиллят, в качестве реактора - реактор каталитического крекинга, указанное совмещение осуществляют растворением полимерных отходов, взятых в количестве 1-7% масс. по отношению к исходному сырью, в нефтяных фракциях при температуре, обеспечивающей полное растворение в них полимерных отходов, а крекинг - при температуре 475-525°C при массовой скорости подачи сырья 1,8-7,0 ч⁻¹ в присутствии цеолитсодержащего катализатора типа Y, содержащего в качестве обменных катионов редкоземельные элементы.

Предпочтительно в качестве полимерных отходов используют полиэтилен или полипропилен, или полиэтилентерефталат, или их смесь.

Предлагаемое техническое решение позволяет:

- 1) увеличить выход бензиновой фракции дистиллятов до 53% масс. и легкого газойля до 24% масс. и получить дополнительное количество моторных топлив и сырья для нефтехимии - низших углеводородных газов состава C₂-C₄;
- 2) использовать действующие установки, имеющиеся в отечественной промышленности;
- 3) снизить загрязнение окружающей среды полимерными отходами;
- 4) получить бензиновую фракцию с высоким октановым числом (не ниже 91,0).

Нижеследующие примеры иллюстрируют предлагаемое техническое решение, но никоим образом не ограничивают его.

Во всех примерах крекинг нефтяной фракции и полимерных отходов проводили в вакуумном дистилляте, полученном на Московском нефтеперерабатывающем заводе. Свойства его приведены в табл.1.

Таблица 1.								
Характеристики использованной нефтяной фракции - вакуумного дистиллята								
Плотность, г/см ³	Интервал температур выкипания, °С	Групповой состав, мас. %:						
		парафине - нафтенy	ароматика легкая (моноциклическая)	ароматика средняя (бициклическая)	ароматика тяжелая (полициклическая)	смолы нейтральные	смолы кислотного характера	асфальтены
0,889	166..533	57.9	20.5	8.5	10.8	1.0	1.3	1.3

Во всех примерах крекинг нефтяной фракции и полимерных отходов проводили в присутствии типового промышленного микросферического цеолитсодержащего катализатора типа Y, содержащего в качестве обменных катионов редкоземельные элементы (REDUXION DMS PNO) компании BASF (Германия). Основные характеристики катализатора:

- 1) средний размер частиц 88 мкм;
- 2) содержание остаточного кокса 0,08%;
- 3) удельная площадь поверхности 175 м²/г, в т.ч. цеолит 113 м²/г и матрица 65 м²/г.

Состав катализатора:

Al₂O₃ - 40,8% масс., SiO₂ - 54,8% масс. РЭО (CeO₂; LaO₂; Sm₂O₃) 0,93% масс., остальное - примеси.

Пример 1.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°С и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 1,8 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°С и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 2.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°С и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°С и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 3.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 5% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°С и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°С и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 4.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 7% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°С и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°С и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 5.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно

растворяют 1% масс. отходов полипропилена при температуре 170°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 6.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена и 1% масс. отходов полипропилена при температуре 170°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 7.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 1% масс. отходов полиэтилентерефталата при температуре 250°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 8.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена, 1% масс. отходов полипропилена и 1% масс. отходов полиэтилентерефталата при температуре 250°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 9.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 3,5 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 10.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 3% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 7,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 500°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 11.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 5% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии

цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 475°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Пример 12.

В шприц-дозатор загружают сырье - вакуумный дистиллят, в котором предварительно растворяют 5% масс. отходов полиэтилена при температуре 130°C и вводят его непосредственно в реактор каталитического крекинга при массовой скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹. Осуществляют каталитический крекинг полученной смеси в присутствии цеолитсодержащего катализатора состава при температуре 525°C и атмосферном давлении. Результаты приведены в табл.2.

Результаты совместной переработки полимерных отходов с нефтяными фракциями приведены в табл.2, где: ПЭ - полиэтилен, ПП- полипропилен, ПЭТ - полиэтилентерефталат, ППФ - пропан-пропиленовая фракция, ББФ -бутан-бутиленовая фракция.

Были также проверены параметры бензина и легкого газойля по примерам 5 и 6. Октановое число для бензиновой фракции, полученной по примеру 5, составляет 91,0, по примеру 6-91,4. Йодное число легких газойлей, полученных по примерам 5 и 6, соответственно составляет 6, 0 и 2, 3, то есть не превышает предусмотренного требованиями ГОСТ.

Таким образом, предлагаемое техническое решение обеспечивает экономически эффективную утилизацию наиболее широко распространенных полимерных отходов с возвращением углеводородного сырья в хозяйственный оборот и получением из него ценных продуктов нефтепереработки с соответствующим увеличением углеводородной сырьевой базы и может быть реализовано на действующих установках каталитического крекинга НПЗ, что не потребует чрезмерных капитальных затрат.

Применение разрабатываемой технологии позволит решить проблему утилизации полимерных отходов в нефтяных фракциях с получением ценных продуктов нефтехимии, включая высококачественные моторные топлива, успешно и с наименьшими затратами, одновременно улучшая экологическую ситуацию.

30 Таблица 2.
Результаты совместной переработки полимерных отходов и вакуумного дистиллята путем каталитического крекинга

№ пр.	Тип полимера			Концентрация полимера в смеси, мас.%			Температура °С	Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Степень конверсии, мас.%	Выход газообразных, мас.%				Выход бензиновой фракции, мас.%	Выход легкого газойля, мас.%
	ПЭ	ПП	ПЭТ	ПЭ	ПП	ПЭТ				Сумма	Сухой газ	ППФ	ББФ		
1.	+	-	-	3	-	-	500	1,8	90	22	4	7	11	51	17
2.	+	-	-	3	-	-	500	2,0	89	21	4	6	11	50	18
3.	+	-	-	5	-	-	500	2,0	89	20	4	6	10	50	19
4.	+	-	-	7	-	-	500	2,0	90	22	4	7	11	50	18
5.	-	+	-	-	1	-	500	2,0	89	17	3	5	9	53	19
6.	+	+	-	3	1	-	500	2,0	87	18	2	5	11	50	19
7.	-	-	+	-	-	1	500	2,0	90	22	4	6	12	50	18
8.	+	+	+	3	1	1	500	2,0	90	21	7	5	9	49	20
9.	+	-	-	3	-	-	500	3,5	86	20	3	6	11	48	18
10.	+	-	-	3	-	-	500	7,0	76	10	1	3	6	42	24
11.	+	-	-	5	-	-	475	2,0	87	11	2	3	6	53	23
12.	+	-	-	5	-	-	525	2,0	89	22	5	7	10	48	19

* - бензиновая фракция с температурой кипения до 200°C;
** - легкий газойль с температурой кипения 200-320°C.

Формула изобретения

1. Способ совместной переработки нефтяных фракций и полимерных отходов, включающий совмещение полимерных отходов и нефтяных фракций, введение полученной смеси непосредственно в реактор и осуществление крекинга при повышенной температуре и атмосферном давлении, отличающийся тем, что в качестве нефтяных фракций используют вакуумный дистиллят, в качестве реактора - реактор каталитического крекинга, указанное совмещение осуществляют растворением полимерных отходов, взятых в количестве 1-7% масс. по отношению к исходному сырью, в нефтяных фракциях при температуре, обеспечивающей полное растворение в них полимерных отходов, крекинг осуществляют при температуре 475-525°C при массовой скорости подачи сырья 1,8-7,0 ч⁻¹ в присутствии цеолитсодержащего катализатора типа Y, содержащего в качестве обменных катионов редкоземельные элементы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полимерных отходов используют отходы полиэтилена, или полипропилена, или полиэтилентерефталата, или их смесь.