

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202192284** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2021.11.16

(22) Дата подачи заявки  
2020.02.17

(51) Int. Cl. **B01J 23/64** (2006.01)  
**B01J 32/00** (2006.01)  
**B01J 35/10** (2006.01)  
**B01J 37/04** (2006.01)  
**B01J 37/08** (2006.01)  
**B01J 38/02** (2006.01)

**(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПОСОБ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

(31) 62/807,795

(32) 2019.02.20

(33) US

(86) PCT/IB2020/000151

(87) WO 2020/170042 2020.08.27

(71) Заявитель:

**КАРА ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (СА)**

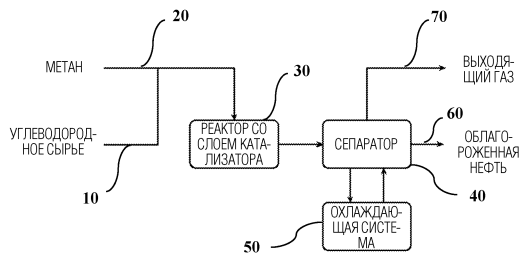
(72) Изобретатель:

**Сун Хуа, Айкен Блейр, Хэ Пэн, Мэн  
Шицзюн (СА)**

(74) Представитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

(57) Каталитическая структура включает пористый носитель, причем носитель включает алюмосиликатный материал. Любые два или более металла загружены в пористый носитель, где два или более металла выбирают из группы, состоящей из Ga, Ag, Mo, Zn, Co и Se, причем каждый металл, загруженный в пористый носитель, присутствует в количестве от примерно 0,1 мас.% до примерно 20 мас.%. В иллюстративных вариантах осуществления каталитическая структура включает три или более металлов, загруженных в пористый носитель. В способе облагораживания углеводородов, осуществляемом в присутствии метана, азота или водорода, используется каталитическая структура.



**A1**

**202192284**

**202192284**

**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570322EA/011

### **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПОСОБ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННОЕ ЗАЯВЛЕНИЕ**

[001] По настоящей заявке испрашивается приоритет предварительной заявки на патент США с серийным номером 62/807,795, поданной 20 февраля 2019 г., раскрытие которой включено в настоящее описание во всей своей полноте посредством ссылки.

#### **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ**

[002] Настоящее изобретение относится к составу гетерогенного катализатора и способу применения катализатора в процессе облагораживания углеводородов в среде смешанного газа для улучшения качества таких углеводородов с одновременным получением ароматических углеводородов.

#### **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

[003] В ближайшие годы спрос на водород будет расти в результате ужесточения экологического законодательства, касающегося обработки углеводородов, включая нефть, природный газ, уголь, битум, нефтепродукты и бионефти. Не только законодательство, но и переработка больших объемов остатков и более высокий спрос на дизельное топливо по сравнению с бензином также приведут к увеличению потребности в водороде.

[004] Существуют различные процессы гидроочистки, связанные с облагораживанием и очисткой углеводородов, включая: облагораживание и гидрокрекинг (углеводороды с длинной цепью подвергаются крекингу для получения более коротких цепей); гидродесульфуризацию (соединения серы гидрируют до сероводорода  $H_2S$ ); гидроизомеризацию (нормальные парафины превращают в изопарафины для улучшения свойств продукта, например, RON); и деароматизацию (ароматические углеводороды гидрируют до циклопарафинов или алканов).

[005] Объемы потребляемого водорода все больше превышают объемы, производимые в результате платформинга, и должны дополняться другими источниками, причем все из них производят значительные количества  $CO_2$ . Некоторые примеры процессов подачи водорода в место его потребления включают паровой риформинг метана или других углеводородов, регенерацию отходящих газов нефтепереработки, регенерацию синтез-газа и газификацию остатков нефтепереработки.

[006] Значительные усилия были приложены для предоставления подходящего и энергоэффективного способа облагораживания углеводородов путем конверсии насыщенных компонентов в углеводородах в более ценные химические вещества. Например, облагораживание тяжелой нефти включает разрушение или крекинг крупных углеводородных молекул в тяжелой нефти на более мелкие молекулы при определенных условиях. В частности, тяжелая нефть, полученная из битумного сырья, может быть облагорожена в результате крекинга более крупных углеводородных молекул на более мелкие, более желательные соединения, такие как бензол, толуол и ксилол (БТК). В

процессе крекинга/реакции нежелательные молекулы исходного сырья (например, содержащиеся в асфальтене) превращаются в более летучие и другие желательные молекулы в дополнение к компонентам БТК, такие как октан и другие бензиновые продукты или нефтепродукты, а также более простые (например, моно) ароматические соединения. Некоторые атомы, такие как сера и азот, также могут быть удалены для улучшения качества конечного нефтепродукта.

[007] Обычным подходом к облагораживанию углеводородов является процесс термического крекинга, в результате которого получаются желаемые компоненты вместе с нежелательным количеством кокса и  $\text{CO}_2$ . За термическим крекингом обычно следует гидроочистка полученных в результате крекинга компонентов с использованием газообразного водорода, обычно получаемого с помощью энергоемкого процесса парового риформинга природного газа (что увеличивает стоимость процесса гидроочистки). Другой традиционный способ облагораживания тяжелой нефти заключается в обработке газообразным  $\text{H}_2$  в присутствии гетерогенного катализатора для каталитического гидрокрекинга более тяжелых углеводородов. Катализаторы гидроочистки обычно включают носители с большой площадью поверхности, такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обычно допированный никелем, молибденом и металлами благородных групп, такими как платина (Pt) и рений (Re). Такие стадии гидроочистки являются дорогостоящими и неэффективными из-за рабочих условий, при которых для достижения удовлетворительных уровней облагораживания (например, снижения вязкости и включения водорода) необходимы высокая температура (например, примерно  $800^\circ\text{C}$  или выше) и высокое давление (например, примерно 100-200 атм).

[008] Ввиду вышеизложенного, имеется потребность в предоставлении способа обработки углеводородов с получением желаемого конечного продукта, который был бы более энергоэффективным, экологически эффективным, позволил бы снизить выбросы GHG (парниковых газов) и был бы менее дорогостоящим.

### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[009] В соответствии с вариантами осуществления, представленными в настоящем описании, каталитическая структура содержит пористый носитель, содержащий материал на основе оксида алюминия (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), алюмосиликатный материал или материал на основе оксида циркония (например,  $\text{ZrO}_2$ ) и любые два или более металлов, загруженных в пористый носитель, где два или более металлов выбирают из группы, состоящей из Ga, Ag, Mo, Zn, Co и Se. Каждый металл, загруженный в пористый носитель, присутствует в количестве от примерно 0,1 мас.% до примерно 20 мас.%.

[0010] В других вариантах осуществления представлен способ формирования каталитической структуры. Кроме того, представлен способ облагораживания углеводородов в присутствии каталитической структуры.

[0011] Вышеупомянутые и другие признаки и преимущества настоящего изобретения станут очевидными после рассмотрения приведенного ниже подробного описания конкретных вариантов осуществления изобретения.

## **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[0012] На фиг. 1 изображена реакционная система для облагораживания тяжелой нефти с использованием каталитической структуры в среде метана,  $N_2$  или  $H_2$  в соответствии с иллюстративными вариантами осуществления, представленными в настоящем описании.

[0013] В настоящем раскрытии одинаковые элементы обозначены одинаковыми ссылочными позициями.

## **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0014] Приведенное ниже подробное описание, несмотря на раскрытые аспекты, предусматривает альтернативные варианты осуществления настоящего раскрытия и их эквиваленты без отхода от сущности или объема настоящего изобретения. Следует отметить, что любое обсуждение в настоящем описании «одного из вариантов осуществления», «варианта осуществления», «иллюстративного варианта осуществления» и т.п. предусматривает, что описанный вариант осуществления может включать конкретный признак, структуру или характеристику, и что такой конкретный признак, структура или характеристика не обязательно могут быть включены в любой вариант осуществления. Кроме того, ссылки на вышеизложенное не обязательно содержат ссылку на тот же вариант осуществления. Наконец, независимо от того, указано ли в явном виде, специалист в данной области техники легко поймет, что каждая из конкретных функций, структур или характеристик данных вариантов осуществления может использоваться в связи или в комбинации с таковыми любого другого варианта осуществления, обсуждаемого в настоящем описании.

[0015] Различные операции могут быть описаны, в свою очередь, в виде многочисленных дискретных действий или операций, что обеспечивает более полное понимание заявленного объекта изобретения. Однако порядок описания не следует истолковывать как подразумевающий, что эти операции обязательно зависят от этого порядка. В частности, эти операции могут не выполняться в порядке их представления. Описанные операции могут выполняться в порядке, отличном от описанного в варианте осуществления. Могут выполняться различные дополнительные операции и/или описанные операции могут быть опущены в дополнительных вариантах осуществления.

[0016] В контексте настоящего раскрытия фраза «А и/или В» означает (А), (В) или (А и В). В контексте настоящего раскрытия фраза «А, В и/или С» означает (А), (В), (С), (А и В), (А и С), (В и С) или (А, В и С).

[0017] Термины «содержащий», «включающий», «имеющий» и т.п., используемые в отношении вариантов осуществления настоящего изобретения, являются синонимами.

[0018] Согласно иллюстративным вариантам осуществления, в настоящем описании представлены каталитические структуры для использования в комбинации со способами облагораживания первого углеводородного продукта с использованием метана и одной или более таких каталитических структур для получения продукта более высокого качества, включая более короткие, более предпочтительные молекулы

(например, компоненты БТК), а также другие предпочтительные физические свойства конечного или второго облагороженного углеводородного продукта (например, предпочтительную вязкость, предпочтительное общее кислотное число или плотность и т.д.).

[0019] Использование метана, а не только водорода, в способе облагораживания углеводородов устраняет необходимость в стадии гидроочистки при высоких давлениях и температурах. Вместо этого углеводород может быть превращен в ароматические или парафиновые продукты с помощью многоступенчатого механизма, состоящего из стадий крекинга, олигомеризации, циклизации и переноса водорода. Однако для эффективного облагораживания углеводородов очень важна конструкция катализатора, позволяющая активировать метан и углеводородный субстрат и обеспечивать избирательное образование предпочтительных продуктов. Представленные в настоящем описании каталитические структуры облегчают облагораживание углеводородов в присутствии метана при гораздо более низких температурах и давлении, чем структуры, обычно используемые в процессе гидроочистки. Например, метан может быть преобразован при более низких температурах (например, в диапазоне 300-600°C) и более низком давлении (например, примерно 1-200 атм, например, примерно 1-50 атм), если он объединен с углеводородными молекулами в присутствии представленной в настоящем описании каталитической структуры.

#### [0020] Типы углеводородов для облагораживания

[0021] В контексте настоящего описания термин «углеводород» или «углеводородный продукт» относится к углеводородному материалу любого типа в твердом, полутвердом (например, в состоянии суспензии или гелеобразном состоянии) и/или жидком состоянии, которые можно обрабатывать, раскрытым в настоящем описании способом с получением конечного, облагороженного продукта, имеющего одно или более свойств и/или характеристик, предпочтительных для конкретного использования или цели. Другими словами, первый углеводородный продукт (например, неочищенный или промежуточный переработанный углеводородный продукт) подвергают раскрытому в настоящем описании способу облагораживания с получением второго (конечного) углеводородного продукта, имеющего одно или более улучшенных свойств и/или характеристик.

[0022] Типы углеводородных продуктов, которые могут быть подвергнуты облагораживанию, включают, без ограничения, следующие:

[0023] сырую нефть, которую можно разделить на следующие категории:

[0024] легкую сырую нефть (или легкую нефть) - сырая нефть с плотностью в градусах API 31,1° или выше. Легкая сырая нефть обычно имеет динамическую вязкость менее  $2 \times 10^3$  сП (мПа·с). Типы легкой сырой нефти могут быть далее разделены на очень легкие нефти, включая, без ограничения, авиакеросин, дизельное топливо, бензин, керосин, петролейный эфир, уайт-спирит и лигроин.

[0025] среднюю сырую нефть (или среднюю нефть) - сырая нефть с плотностью в

градусах API в диапазоне от 22,3° до 31,1°. Средняя сырая нефть обычно имеет более высокую вязкость по сравнению с легкой сырой нефтью, динамическая вязкость часто находится в диапазоне  $2 \times 10^3$ - $2 \times 10^4$  сП (мПа·с).

[0026] тяжелую сырую нефть (или тяжелую нефть) - сырая нефть с плотностью в градусах API в диапазоне от 10° до 22,2°. Тяжелая сырая нефть обычно имеет более высокую вязкость по сравнению со средней сырой нефтью. В частности, тяжелая сырая нефть может иметь динамическую вязкость по меньшей мере примерно  $1 \times 10^5$  сП (мПа·с). Тяжелая сырая нефть также включает сверхтяжелую нефть или битум. Например, битум (который можно получить, например, в Альберте, Канада) часто имеет среднюю плотность  $1,0077 \text{ г/см}^3$ , плотность в градусах API 8,9° и динамическую вязкость  $2 \times 10^4$ - $2 \times 10^6$  сП (мПа·с) при атмосферных условиях. Другие типы тяжелой нефти включают бункерное топливо и остаточную нефть или остатки (т.е. мазут, остающийся после удаления из нефти определенных дистиллятов, таких как бензин).

[0027] синтетические жидкие топливные масла, включая, без ограничения:

[0028] синтетические масла, полученные в результате процесса Фишера-Тропша (F-T).

[0029] биомасла (или пиролизные масла), полученные из биомассы (например, древесины, водорослей и т.д.) методом пиролиза.

[0030] Кроме того, углеводородные продукты также можно классифицировать на основании дополнительных свойств, таких как обессеривание углеводородного продукта. Например, углеводородный продукт (например, тяжелая, средняя или легкая нефть) может быть обессеренным (с содержанием серы в количестве менее 0,42% по объему) или необессеренным или кислым (с содержанием серы в количестве более 0,50%).

[0031] Способ облагораживания углеводородных продуктов приводит к изменению одного или более свойств углеводородных продуктов. Изменение (первого углеводородного продукта относительно облагороженного второго углеводородного продукта) одного или более свойств в углеводородном продукте включает, без ограничения, изменение (уменьшение) плотности, изменение (уменьшение) вязкости, изменение (уменьшение) содержания серы, изменение (уменьшение) ОКЧ (общего кислотного числа), изменение (уменьшение) количества (например, массового процента) олефинов, изменение (уменьшение) количества (например, массового процента) азота, изменение (уменьшение) температуры застывания, изменение (увеличение) количества (например, массового процента) одного или более ароматических углеводородов, изменение (увеличение) отношения водорода к углероду (отношение H/C) и изменение (увеличение) цетанового числа.

[0032] Каталитические структуры

[0033] В соответствии с настоящим изобретением предложена каталитическая структура, которая содержит кислотную моно- или полиметаллическую (например, биметаллическую) высокопористую структуру для конверсии или облагораживания углеводородов в среде метана. Следует отметить, что раскрытые в настоящем описании

каталитические структуры также могут быть использованы для облагораживания тяжелой нефти в среде  $H_2$  или  $N_2$ , хотя использование среды газообразного метана является предпочтительным. В дополнительных вариантах осуществления для способа облагораживания углеводородов можно подавать сырье, включающее метан, объединенный с  $N_2$  и/или  $H_2$ . Облагороженный нефтепродукт имеет, относительно тяжелой нефти, более низкую вязкость по сравнению с тяжелой нефтью, более низкую плотность по сравнению с тяжелой нефтью, более низкое общее кислотное число (ОКЧ) по сравнению с тяжелой нефтью и увеличенное содержание более легких углеводородов, таких как ароматические углеводороды и парафины.

[0034] Каталитическая структура может быть синтезирована путем пропитки или допирования подходящего материала носителя двумя или более металлами (например, способом, таким как влажная пропитка или ионный обмен, для адсорбции ионов металлов на пористых поверхностях материала носителя). Подходящим пористым материалом носителя может быть материал на основе оксида алюминия (например,  $Al_2O_3$ ), алюмосиликатный (цеолитный) материал или материала на основе оксида циркония (например,  $ZrO_2$ ). Некоторые неограничивающие примеры цеолитного материала, подходящего для использования в качестве материала носителя для каталитической структуры, включают цеолит типа ZSM-5 (например, цеолит HZSM-5, цеолит NaZSM-5 и т.д.), цеолит типа A, цеолит типа L, цеолит типа HY и цеолитную структуру, коммерчески доступную от Rive Technology (Monmouth Junction, New-Jersey). Также можно использовать аммониевый цеолит путем конверсии в водородный цеолит (например, путем прокаливания на воздухе в статическом режиме при температуре примерно 400-600°C в течение примерно 4-6 часов). При использовании цеолитного материала в качестве материала носителя отношение  $SiO_2$  к  $Al_2O_3$  в цеолитном материале носителя может находиться в диапазоне от 1 до 280 (т.е. отношение  $SiO_2$  к  $Al_2O_3$  в диапазоне от 1:1 до 280:1), например в диапазоне от 5 до 28 или диапазоне от 23 до 280. Цеолитный материал может дополнительно иметь площадь поверхности по БЭТ в диапазоне от 350  $m^2/g$  до 950  $m^2/g$ . Материалы носителя необязательно могут быть подвергнуты модификации фосфором до того, как из них будет синтезирована подходящая каталитическая структура.

[0035] Подходящие металлы, которые можно использовать для допирования пористого материала носителя, включают любой один или более (предпочтительно любые два или более) из: галлия (Ga), серебра (Ag), цинка (Zn), молибдена (Mo), кобальта (Co) и церия (Ce). Содержание каждого допирующего металла или комбинации допирующих металлов (например, в форме металла или оксида металла) в каталитической структуре может находиться в пределах от 0,1 до 20 мас.%. Для некоторых металлов, таких как Ag и Ga, предпочтительное содержание металла составляет от 0,2 до 2 мас.%. Для других металлов, таких как Co, предпочтительное содержание металла составляет 0,3-3 мас.%. В настоящем описании представлены конкретные примеры различных уровней загрузки металла в каталитические структуры. Следует отметить, что термин массовый процент

(мас.%) металла в каталитической структуре, согласно изобретению, относится к массе конкретного элемента-металла, деленной на массу носителя катализатора (т.е. массу пористого материала носителя катализатора перед загрузкой металла) и затем умноженной на 100 (с получением выраженного в процентах значения).

[0036] Пористый материал носителя может быть допирован подходящим количеством одного или более металлов следующим образом. Одна или более солей металлов могут быть растворены в деионизированной воде с образованием водного раствора одного или более предшественников металлов в подходящей концентрации(ях) в растворе. Соли предшественников металлов, которые можно использовать для формирования каталитической структуры, включают, без ограничения, хлориды, нитраты и сульфаты. Затем один или более предшественников металлов в растворе загружают в пористый материал носителя для достижения желаемого количества металлов в каталитической структуре (например, от 0,1 до 20 мас.%). Загрузку металлов внутрь пористого материала носителя можно осуществлять любым подходящим способом загрузки. Некоторые неограничивающие примеры способов загрузки металла включают: IWI (пропитка по влагоемкости влажностью, когда активный предшественник металла сначала растворяют в водном или органическом растворе, затем к носителю катализатора с таким же объемом пор, как и объем добавляемого раствора, добавляют металлсодержащий раствор, при этом раствор всасывается в поры за счет действия капиллярных сил); WI (влажная пропитка, при которой к носителю добавляют больше жидкости, чем объем IWI, затем растворитель удаляют выпариванием); IE (ионный обмен, при котором происходит обмен катионов металлов в носитель из раствора); и FI (внедрение в каркас, когда металлы добавляют к материалам носителя на стадии синтеза носителя).

[0037] В зависимости от конкретного способа загрузки, полученная каталитическая структура, содержащая металл, может быть высушена при температуре от примерно 80 до примерно 120°C в течение периода времени от примерно 2 часов до примерно 24 часов. Затем высушенная каталитическая структура может быть подвергнута прокаливанию в атмосфере воздуха, N<sub>2</sub> или другого газа или восстановлению в атмосфере H<sub>2</sub> при температуре в диапазоне примерно 300-700°C и при подходящем плавном или ступенчатом увеличении скорости нагрева (например, скорость нагрева повышает температуру на примерно 5-20°C/мин), причем такие температуры прокаливания, время и скорости нагрева могут меняться в зависимости от типа или типов металлов, введенных в каталитическую структуру, а также от условий реакции, связанных с использованием каталитической структуры.

[0038] Полученная каталитическая структура, допированная металлом, пригодна для использования в представленных в настоящем описании способах облагораживания углеводородов в среде метана (или H<sub>2</sub>, или N<sub>2</sub>). Каталитическая структура может быть переработана в гранулированную форму с размером гранул, который необходим для конкретной операции. Некоторые примеры размеров гранул включают диаметр (или



поперечное сечение) в диапазоне от 1 до 5 мм и длину или продольный размер в диапазоне от 5 до 10 мм. Каталитической структуре также можно придать любую другую подходящую конфигурацию.

[0039] Например, каталитическая структура также может быть преобразована в таблетки, например путем объединения порошка в таблетки с помощью подходящего связующего материала. Например, каталитическая структура в форме порошка может быть смешана с коллоидным диоксидом кремния, метилцеллюлозой и раствором кислоты, такой как уксусная кислота или лимонная кислота, затем смесь может быть подвергнута экструзии с образованием таблеток. Массовое отношение порошка катализатора к коллоидному диоксиду кремния, порошка катализатора к метилцеллюлозе и порошка катализатора к раствору уксусной или лимонной кислоты может находиться в диапазоне 1:0,5-2, 1:0,05-0,2 и 1:0,1-0,5, соответственно. Массовая концентрация уксусной кислоты или раствора лимонной кислоты может составлять примерно 10-50 мас.%. Некоторые неограничивающие примеры коллоидного диоксида кремния, используемого для образования таблеток, включают LUDOX® AM-30 и LUDOX® HS-40. При формировании таблеток компоненты могут быть добавлены в порошок катализатора в следующем порядке: метилцеллюлоза, раствор уксусной или лимонной кислоты и коллоидный диоксид кремния. На первом этапе таблетку готовят путем тщательного перемешивания (например, с помощью подходящего миксера) порошка катализатора и метилцеллюлозы. Готовят раствор уксусной или лимонной кислоты, затем объединяют ее со смесью катализатора, и содержимое хорошо перемешивают, после чего добавляют коллоидный диоксид кремния с последующим перемешиванием. После этого объединенную смесь экструдуют с помощью подходящего экструдера примерно при комнатной температуре (например, примерно 20-25°C). Чтобы контролировать форму и размер таблеток катализатора, экструдер снабжен подходящей формовочной головкой. В иллюстративных вариантах осуществления таблетка катализатора может иметь цилиндрическую форму с длиной и/или диаметром примерно 0,5-3 мм. После экструзии таблетки катализатора могут быть высушены при температуре примерно 80-100°C в течение примерно 8-12 часов с последующим прокаливанием при 550°C в течение примерно 12 часов (например, со скоростью нагрева, которая увеличивает температуру на примерно 5-20°C/мин).

[0040] Каталитическая структура в форме порошка может быть использована, например, в системе реактора периодического действия, в то время как каталитическая структура в таблетированной форме может быть использована в непрерывной поточной системе. Представленные в настоящем описании каталитические структуры могут быть также использованы для облагораживания тяжелой нефти в ряде различных типов реакторных систем, включая, без ограничения, системы реакторов периодического действия, трубчатые реакторы непрерывного действия (CTR), реакторы непрерывного действия с мешалкой (CSTR), реакторы полупериодического действия, различные каталитические реакторы, такие как реакторы с неподвижным слоем, орошаемым слоем, движущимся слоем, вращающимся слоем, псевдооживленным слоем, суспензионным

слоем, нетепловой плазменный реактор и любые их комбинации.

[0041] Кроме того, каталитическая структура может быть регенерирована либо до, либо спустя некоторый период времени после ее использования для облагораживания углеводородов с целью улучшения характеристики каталитической структуры. Процесс регенерации включает промывку катализатора толуолом, сушку на воздухе для удаления толуола (например, сушку при 100-200°C, например примерно 150°C, в течение по меньшей мере 1 часа, например примерно 3 часов или более) и прокаливание (нагревание на воздухе) при температуре по меньшей мере примерно 500°C (например, примерно 600°C или выше) в течение достаточного периода времени, например по меньшей мере примерно 3 часов (например, примерно 5 часов или более). Процесс регенерации также можно повторять любое количество раз и в зависимости от конкретного применения. Что касается каталитической структуры, использованной для облагораживания углеводородов, то этот процесс регенерации может быть использован для регенерации или обновления каталитической структуры (например, однократной регенерации, двукратной регенерации и т.д.) для улучшения ее эффективности в способе облагораживания углеводородов по сравнению с характеристиками каталитической структуры перед процессом регенерации. В частности, эффективность каталитической реакции такой каталитической структуры может быть улучшена, когда она подвергнута процессу регенерации после длительного использования в промышленности. Не желая быть связанным какой-либо конкретной теорией в процессе регенерации в катализаторах, по-видимому, происходит дополнительная активация активных каталитических центров. В частности, оксиды металлов могут превращаться в сульфиды во время этой реакции и лучше диспергироваться в каталитической структуре. В процессе регенерации может происходить миграция металла с улучшением его диспергирования, что приводит к улучшению каталитических характеристик. Благодаря таким улучшенным каталитическим характеристикам после регенерации катализаторы, представленные в настоящем описании, полностью отвечают требованиям коммерческого применения для облагораживания нефтяного (или другого углеводородного) сырья в среде метана (или  $H_2$ , или  $N_2$ ). Кроме того, для улучшения каталитических характеристик каталитической структуры процесс регенерации для конкретного применения можно повторять множество раз (например, можно регенерировать два раза, три раза и т.д.).

[0042] Некоторые примеры формирования каталитических структур в соответствии с настоящим изобретением описаны ниже в следующих примерах.

[0043] ПРИМЕР 1

[0044] Каталитическую структуру 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) получали следующим образом. Носитель аммониевого типа ZSM-5 ( $NH_4$ -ZSM-5, молярное отношение  $SiO_2:Al_2O_3=23:1$ ) в форме порошка, коммерчески доступного от Zeolyst USA, прокаливали на воздухе в статическом режиме при 600°C в течение 3 часов. Следующие соли металлов растворяли в деионизированной воде с образованием раствора предшественника металла: 0,13 г  $AgNO_3$  и 0,30 г  $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (где масса воды,

используемой для приготовления раствора, была примерно такой же, как масса носителя). Носитель HZSM-5 пропитывали предшественником металла с достижением подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный порошок сначала сушили в печи при 92°C в течение ночи, а затем прокаливали при 550°C на воздухе в статическом режиме.

[0045] Затем порошок катализатора превращали в таблетку следующим образом. Катализатор смешивали с метилцеллюлозой, коллоидным диоксидом кремния и раствором лимонной кислоты в соответствии со следующими процедурами: катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) сначала смешивали с метилцеллюлозой в массовом отношении катализатор:метилцеллюлоза, равном 1:0,1; затем добавляли раствор лимонной кислоты в массовом отношении катализатор:раствор лимонной кислоты=1:0,3, при этом массовая концентрация раствора лимонной кислоты составила 20 мас.%; затем в качестве связующего добавляли коллоидный диоксид кремния (LUDOX® AM-30) в массовом отношении 1:1. После добавления всех компонентов и их перемешивания надлежащим образом, выполняли экструзию с помощью экструдера при комнатной температуре. После экструзии влажные таблетки катализатора сушили при 80°C в течение ночи (например, примерно 8-12 часов) с последующим прокаливанием при 550°C в течение 12 часов.

[0046] Таблетки каталитической структуры 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) регенерировали два раза перед испытанием в способе облагораживания углеводородов. Каждый процесс регенерации осуществляли путем промывки катализатора толуолом, сушки на воздухе при 150°C в течение 3 часов для удаления толуола и прокаливания (нагревания на воздухе) при 600°C в течение 5 часов.

[0047] В качестве сырья для испытания использовали образец тяжелого нефтяного сырья с вязкостью  $1,12 \times 10^5$  мПа·с при 15,6°C. Таблетки катализатора загружали в проточный реактор непрерывного действия. Реакцию проводили непрерывно в течение примерно 1 недели при давлении ниже 10,0 МПа в метане и при 410°C, при этом скорость потока сырья устанавливали таким образом, чтобы массовая часовая объемная скорость (WHSV) составляла 1 час<sup>-1</sup>. В этом способе использование каталитической структуры привело к уменьшению вязкости образца обработанной нефти до 325 мПа·с, при этом после реакции выход жидкости составил 106,3 мас.%. Выход жидкости определяли следующим образом:

$$\text{Выход жидкости} = \frac{\text{Масса собранного жидкого продукта}}{\text{Масса израсходованного тяжелого нефтяного сырья}} \times 100\%$$

[0048] Скорость образования кокса рассчитывали следующим образом:  
Скорость образования кокса

$$= \frac{\text{Масса кокса на катализаторе (уменьшенная масса после отжига)}}{\text{Масса катализатора после отжига} \times \text{Время реакции}} \times 100\%$$

[0049] Содержание асфальтенов в сырье снизилось с 13,21 мас.% до 5,23 мас.%, что привело к значительному увеличению количества легких конечных продуктов (как

показано в таблице 1 ниже). После реакции также была отмечена хорошая стабильность нефтепродукта, где значение пептизации или Р-значение нефтепродукта составило 2,42 (что указывает на то, что нефтепродукт является достаточно стабильным для транспортировки по трубопроводу, а также для нефтеперерабатывающих заводов, расположенных далее в технологической цепочке).

[0050] ПРИМЕР 2

[0051] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали следующим образом. Носитель NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (молярное отношение SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23:1) в форме порошка, полученный от Zeolyst USA, прокаливали на воздухе в статическом режиме при 600°C в течение 3 часов. Следующие соли металлов растворяли в деионизированной воде с образованием раствора предшественника металла: Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и AgNO<sub>3</sub>. Носитель HZSM-5 пропитывали раствором предшественника металла с достижением подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный порошок сначала сушили в печи при 92°C в течение ночи, а затем прокаливали при 550°C на воздухе в статическом режиме.

[0052] Затем порошок катализатора превращали в таблетку следующим образом. Катализатор смешивали с метилцеллюлозой, коллоидным диоксидом кремния и раствором лимонной кислоты в соответствии со следующими процедурами: 1 вес.% Ag-1 вес.% Ga-5 вес.% Mo-10 вес.% Ce/HZSM-5 (23:1) катализатор сначала смешивали с метилцеллюлозой в массовом отношении катализатор:метилцеллюлоза=1:0,15; затем добавляли раствор лимонной кислоты при массовом отношении катализатор:раствор лимонной кислоты=1:0,2, при этом массовая концентрация раствора лимонной кислоты составила 30 мас.%; после этого в качестве связующего добавляли коллоидный диоксид кремния (LUDOX® HS-40) в массовом отношении 1:1. После добавления всех компонентов и их перемешивания надлежащим образом, выполняли экструзию с помощью экструдера при комнатной температуре. После экструзии влажные таблетки катализатора сушили при 95°C в течение ночи (например, примерно 8-12 часов) с последующим прокаливанием при 550°C в течение 12 часов.

[0053] Таблетки каталитической структуры 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) регенерировали два раза перед тестированием в способе обогащения углеводородов. Каждый процесс регенерации выполняли путем промывки катализатора толуолом, сушкой на воздухе при 150°C в течение 3 часов для удаления толуола и прокаливания (нагреванием на воздухе) при 600°C в течение 5 часов.

[0054] Для испытания каталитической структуры в качестве сырья использовали образец тяжелой нефти (битум) с вязкостью 641 мПа·с при 15,6°C. Реакцию осуществляли при 5,0 МПа и 400°C в среде метана. Массовая часовая объемная скорость составляла 1 час<sup>-1</sup>. Нефтепродукт имел пониженную вязкость 340 сП, и выход жидкости составил 95,2 мас.%. Значительное количество смолы и асфальтенов, содержащихся в исходном сырье, было преобразовано в нефтепродукте в легкие фракции и ароматические углеводороды (см. Таблицу 1 ниже). Общее кислотное число или значение ОКЧ также снизилось с 1,40

мг КОН/г в битумном сырье до 0,31 мг КОН/г в нефтепродукте. После реакции также была достигнута хорошая стабильность.

[0055] Нефтепродукты, полученные в примерах 1 и 2 с использованием каталитических структур, полученных в этих примерах, оценивали с помощью тестов SARA (измерение количества насыщенных углеводородов, асфальтенов, смол и ароматических углеводородов в нефтепродукте). Результаты тестирования представлены в таблице 1:

[0056] Таблица 1: Результаты оценки нефтепродуктов из примеров 1 и 2 с помощью тестов SARA

Компоненты SARA	Пример 1		Пример 2	
	Исходное сырье (мас%)	Нефтепродукт (мас%)	Исходное сырье (мас%)	Нефтепродукт (мас%)
Легкие фракции нефтепродуктов	2,93	20,57	6,1	16,3
Предельные углеводороды	22,32	20,28	18,6	19,6
Ароматические углеводороды	39,89	33,03	30,2	38,4
Смолистые вещества	19,50	19,74	28,2	19,0
Асфальтены	13,21	5,23	16,9	6,7

[0057] В соответствии с настоящим изобретением также могут быть сформированы другие каталитические структуры с различными комбинациями допирующих металлов и/или различными носителями катализатора, причем способ формирования таких каталитических структур может быть таким же или аналогичным представленному в настоящем описании. В примере 3 представлен еще один пример каталитической структуры.

#### [0058] ПРИМЕР 3

[0059] Каталитическую структуру формулы 1% Ag-1% Ga-2% Co-6% Mo-10% Ce/HZSM-5 (23:1) получали следующим образом. Носитель NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (молярное отношение SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23:1) в форме порошка, полученный от Zeolyst USA, прокаливали на воздухе в статическом режиме при 600°C в течение 3 часов. Следующие соли металлов растворяли в деионизованной воде с образованием раствора предшественника металла: Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O и AgNO<sub>3</sub>. Масса воды, используемой для приготовления каждого раствора предшественника, была равна массе носителя ZSM-5. Носитель HZSM-5 пропитывали раствором предшественника металла с достижением подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный

порошок сначала сушили в сушильном шкафу при 92°C в течение ночи с последующим прокаливанием при 550°C на воздухе в статическом режиме.

[0060] Выполняли серию экспериментов для оценки эффективности реакции с участием различных катализаторов, сформированных способами, представленным в настоящем описании, которые использовали в способе облагораживания различных образцов сырой тяжелой нефти (или другого углеводородного продукта) в различных условиях. В таблице 2 представлен список различных катализаторов, полученных способами, представленными в настоящем описании, включая рабочие характеристики, такие как температура и давление в реакторе, содержащем катализатор, а также конечную вязкость (нефтепродукта) и выход жидкости из тяжелой нефти, подвергнутой облагораживанию в присутствии метана и конкретного катализатора в реакторе.

[0061] Таблица 2: Характеристики каталитических структур

Номер катализатора	Катализатор	Темп. (°C)	Давление (мПа)	Вязкость нефтепродукта (мПа·с)	Выход жидкости (%)
1	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1)	400	6	6374	92,4
2	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1)	400	10	9232	104,1
3	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1)	420	8	37	89,4
4	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1), регенерированный	400	5	473	106,1
5	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1), регенерированный дважды	400	5	286	108,6
6	1мас.%Ag-1мас.%Ga-5мас.%Mo-10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	5	985	92,6
7	1мас.%Ag-1мас.%Ga-5мас.%Mo-10мас.%Ce/HZSM-5(23:1), регенерированный	400	5	205	108,8
8	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1), регенерированный дважды	410	10	179	102,9
9	1мас.%Ag-1мас.%Ga/HZSM-5(23:1), регенерированный дважды	420	10	42	99,9
10	1мас.%Ag-1мас.%Ga-2мас.%Co-6мас.%Mo-10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	177	97
11	1мас.%Ag-1мас.%Ga-	400	3	274	98

	5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)				
12	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1), сульфид	400	3	164	98
13	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 2мас.%Co-6мас.%Mo- 10мас.%Ce /HZSM-5(23:1)	400	3	174	98
14	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 2wt.Co-6мас.%Mo- 10мас.%Ce /HZSM-5(23:1)	400	3	488	99
15	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 2мас.%Co-6мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1), сульфид	400	3	143	98
16	1мас.%Ag- 1мас.%Ga/цеолит А (1:1)	400	3	103	97,2
17	1мас.%Ag- 1мас.%Ga/ZSM-5(280:1)	400	3	67	94,7
18	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	500	0.1	3	48,8
19	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	300	10	118	95,8
20	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	1198	98,9
21	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	959	95,2
22	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	3927	96,2
23	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	694	99,9
24	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	25.6	100,2
25	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	98	99,0
26	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	400	3	10	90,1
27	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo- 10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)	420	5	119	103,0
28	1мас.%Ag-1мас.%Ga- 5мас.%Mo-	420	10	42	100,0

	10мас.%Ce/HZSM-5(23:1)			
--	------------------------	--	--	--

[0062] Реакции с катализаторами, представленными в таблице 2, были следующими. Катализаторы 1-9 использовали в экспериментальных реакциях, проводимых в проточном реакторе непрерывного действия с часовой объемной скоростью жидкости (LHSV)  $1 \text{ ч}^{-1}$ , и газовая фаза представляла собой  $\text{CH}_4$ . Реакционные процессы были аналогичны процессам, описанным в примерах 4 и 5 настоящего описания. В случае катализаторов 1-3 образец тяжелой нефти имел вязкость  $1,12 \times 10^5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $15,6^\circ\text{C}$ ; в случае катализаторов 4-7 образец тяжелой нефти имел вязкость  $641 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $15,6^\circ\text{C}$ ; в случае катализаторов 8 и 9 образец тяжелой нефти имел вязкость  $1911 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $15,6^\circ\text{C}$ . В реакциях с катализаторами 1-9 LHSV составляла  $1 \text{ час}^{-1}$ , а газовая фаза представляла собой  $\text{CH}_4$ .

[0063] Экспериментальные реакции с катализаторами 10-15 осуществляли в реакторе периодического действия объемом 300 мл, и массовое отношение тяжелого нефтяного сырья к катализатору составляло 100:1. В типичной реакции 60 граммов тяжелого нефтяного сырья с определенным количеством катализатора (например, 1 мас.%) загружали в реактор Парра периодического действия емкостью 300 мл. В цилиндр нагнетали  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  или их смеси после удаления воздуха внутри реактора. Затем автоклав быстро нагревали до  $400^\circ\text{C}$  (т.е. до температуры реакции) и выдерживали при температуре реакции в течение 20-60 минут при перемешивании. Для остановки процесса облагораживания корпус автоклава погружали в ванну с холодной водой, что позволяло понизить температуру ниже  $300^\circ\text{C}$  менее чем за 2 минуты. После охлаждения до комнатной температуры газ из реактора удаляли перед сбором и анализом жидких продуктов.

[0064] Тяжелое нефтяное сырье в случае катализатора 10 имело вязкость  $1,10 \times 10^5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $15,6^\circ\text{C}$ . Тяжелое нефтяное сырье в случае катализаторов 11-15 имело вязкость  $2249 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при  $15,6^\circ\text{C}$ . В случае катализаторов 10-13 в реактор загружали  $\text{C}_3\text{H}_8$  под давлением 1,5 бар, затем заполняли  $\text{CH}_4$  под давлением 30 бар и нагревали до  $400^\circ\text{C}$ , после чего реактор выдерживали в течение 40 минут при непрерывном перемешивании. В случае катализаторов 14 и 15 реактор заполняли водой под давлением 30 бар и нагревали до  $400^\circ\text{C}$ , после чего его выдерживали в течение 40 минут при непрерывном перемешивании.

[0065] Как видно из результатов экспериментальных испытаний, проведенных с катализаторами, раскрытыми в настоящем описании, характеристики некоторых катализаторов на различных стадиях жизненного цикла различаются. В частности, выяснилось, что регенерированные катализаторы, приведенные в таблице 2 (катализаторы 4, 5, 7, 8 и 9), работали лучше, чем исходные катализаторы, с точки зрения пониженной вязкости продукта и увеличенного выхода жидкости. Как отмечалось ранее, это свидетельствует о том, что характеристики каталитической реакции улучшатся после процесса регенерации при длительном использовании в промышленности.

[0066] Таким образом, структуры гетерогенного катализатора, сформированные



способами, раскрытыми в настоящем описании, обеспечивают облагораживание углеводородного продукта (например, тяжелой нефти, такой как битум) в среде метана (или  $N_2$ , или  $H_2$ ), с получением нефтепродукта с пониженной вязкостью, а также более легких углеводородов (как определено, например, с помощью анализа SARA). Активированные частицы метана участвуют в процессе облагораживания углеводородов, улучшая качество, и встраиваются в молекулы продукта. Хорошие каталитические характеристики при облагораживании тяжелой нефти также достигаются в среде  $N_2$  или  $H_2$ . Использование структуры гетерогенного катализатора облегчает этот процесс облагораживания в более мягких и, следовательно, более экономичных условиях реакции (например, более низких температурах и давлениях). Кроме того, структура катализатора обеспечивает контроль над селективностью продукта, что дополнительно увеличивает коммерческую ценность крекинг-дистиллятов. Материалы носителя с изменяемой структурой, морфологией, кислотностью и пористостью обеспечивают регулируемые каталитические характеристики катализаторов при добавлении металлических промоторов, что дополнительно повышает эффективность катализатора.

[0067] Системы и способы облагораживания углеводородов с использованием каталитических структур

[0068] Конверсия нефтяного сырья и селективность в отношении образования более коротких углеводородных продуктов, таких как ароматические углеводороды и парафины, могут быть оптимизированы с помощью каталитических структур, представленных в настоящем описании, в средах метана,  $N_2$  или  $H_2$ . Различные реакторные системы и модифицированные рабочие условия (например, температура и давление), а также каталитические структуры внутри реакторных систем также могут быть реализованы для достижения различного уровня облагораживания первого углеводородного продукта с образованием второго облагороженного углеводородного продукта (например, более легкого углеводородного продукта).

[0069] Метан является особенно полезным для облагораживания тяжелой нефти в присутствии катализаторов, представленных в настоящем описании. Учитывая то, что метан считается химически инертным с точки зрения его стабильной структуры, активация метана является проблематичной при использовании природного газа. Однако было определено, что конверсию метана можно существенно увеличить в присутствии более высокомолекулярных углеводородных реагентов (таких как углеводороды, включая парафины, олефины и ароматические углеводороды) и при более низких температурах.

[0070] После реакции первого углеводородного продукта в реакционной системе, такой как изображена на фиг.1, с использованием метана и одной или более каталитических структур, представленных в настоящем описании, происходит облагораживание углеводородов, при котором облагороженный второй углеводородный продукт, выходящий из реакционной системы, улучшается, судя по изменению (из первого углеводородного продукта в облагороженный второй углеводородный продукт) одного или более свойств, включая, помимо прочего, изменение (уменьшение) плотности,

изменение (уменьшение) вязкости, изменение (уменьшение) содержания серы, изменение (уменьшение) ОКЧ (общего кислотного числа), изменение (уменьшение) количества (например, массового процента) олефинов, изменение (уменьшение) количества (например, массового процента) азота, изменение (уменьшение) температуры застывания, изменение (увеличение) количества (например, массового процента) одного или более ароматических углеводородов, изменение (увеличение) отношения водорода к углероду (отношение H/C) и изменение (увеличение) цетанового числа. Хотя на фиг. 1 в качестве вводимого газа показан метан, который объединяют с тяжелым нефтяным сырьем, в других вариантах осуществления вводимый газ может представлять собой любую комбинацию метана, азота и/или водорода.

[0071] Например, при облагораживании сырой нефти (например, тяжелой нефти) с помощью способа с каталитической структурой, представленного в настоящем описании, изменение свойств между первым и вторым (облагороженным) углеводородными продуктами достигается с точки зрения уменьшения вязкости, уменьшения плотности, уменьшения общего кислотного числа (ОКЧ), уменьшения крупных или более тяжелых углеводородов (например, уменьшения асфальтенов), уменьшения содержания или концентрации гетерогенных атомов (например, S и N) и увеличения содержания или концентрации парафинов и легких ароматических углеводородов, включая ВТХ. После реакции вязкость может быть снижена до 100-500 сП с более чем  $1 \times 10^5$  сП, в то время как плотность может быть уменьшена на 0,2-0,5 г/мл. Доля легких углеводородов с температурой кипения ниже 220°C во втором углеводородном продукте может быть увеличена на 5-30%.

[0072] Иллюстративная реакционная система для облагораживания углеводородного продукта способами, представленными в настоящем описании, схематически изображена на фиг. 1. Ссылаясь на фиг. 1, трубопровод 10 для углеводородного сырья (например, битума или другой тяжелой нефти) вместе с трубопроводом 20 для метана (или, альтернативно, H<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>) проведен ко входу реактора 30, который работает в подходящем диапазоне температур и давления. Например, рабочую температуру в способе облагораживания и внутри реактора можно регулировать в диапазоне примерно 200-500°C, например примерно 300-500°C или примерно 300-450°C. Рабочее давление внутри реактора может находиться в диапазоне от 1 до 200 атм или от 1 до 50 атм.

[0073] С использованием каталитических структур и способов, представленных в настоящем описании, может быть облагорожено множество различных видов тяжелого нефтяного сырья, при этом сырье может иметь вязкость  $1 \times 10^5$  мПа·с или более при 15,6°C. Также можно использовать различные типы реакционных систем, такие как системы реакторов высокого давления и высокой температуры периодического действия, реакторы непрерывного действия с мешалкой (CSTR), трубчатые реакторы непрерывного действия (CTR), полупериодические реакторы, нетепловые плазменные реакторы и различные каталитические реакторы (например, с неподвижным слоем, орошаемым слоем,

движущимся слоем, вращающимся слоем, псевдооживленным слоем, суспензионным слоем). Массовые отношения реагирующего углеводородного сырья к катализатору в системе реактора периодического действия могут находиться в пределах от 200:1 до 1:10, а в системе проточного реактора тяжелое нефтяное сырье может иметь часовую объемную скорость жидкости (LHSV) и/или массовую часовую объемную скорость (WHSV) равную примерно  $0,1-100 \text{ ч}^{-1}$ , например примерно  $0,1-10 \text{ ч}^{-1}$ . Поток газа (например, метана,  $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$ ) в системе проточного реактора также может быть выбран таким образом, чтобы его часовая объемная скорость газа (GHSV) находилась в диапазоне примерно  $0,1-100 \text{ ч}^{-1}$ , например, примерно  $0,1-10 \text{ ч}^{-1}$ .

[0074] В иллюстративном варианте осуществления на фиг. 1 реакционная система включает реактор 30 с неподвижным слоем катализатора. Система дополнительно включает сепаратор 40, масляный насос (не показан) для доставки тяжелой сырой нефти из резервуара сырой нефти в реактор 30, резервуар для продукта (не показан) для хранения облагороженного нефтепродукта и систему 50 охлаждения для охлаждения продуктов, выходящих из реактора. Неочищенную нефть можно предварительно нагреть до  $80^\circ\text{C}$  в резервуаре для сырой нефти. В трубопроводе 10 для подачи предварительно нагретой сырой нефти ее смешивают с метаном, подаваемым под высоким давлением из трубопровода 20 (метан при комнатной температуре и давлении 10 МПа), перед поступлением в реактор 30. При наличии каталитической структуры внутри реактора 30 с неподвижным слоем метан активируется и вступает в реакцию с сырой нефтью внутри реактора. Выбор конкретной каталитической структуры также может улучшить селективность образования легких углеводородных продуктов в реакторе. Частично облагороженная нефть может вытекать из нижней части реактора 30, затем поступать в блок 40 разделения. В блоке 40 разделения может происходить разделение газа и жидкости. Система 50 охлаждения может содержать теплообменник с водяным охлаждением при комнатной температуре и атмосферном давлении (или любой другой подходящий жидкостный теплообменник), который охлаждает облагороженную нефть (например, для достижения более высокого выхода жидкости). После процесса разделения образующийся жидкий нефтепродукт выходит через нижнее выпускное отверстие 60 в сепараторе 40 и собирается в резервуаре для продукта, в то время как газ выходит из отдельного выпускного отверстия 70 в сепараторе 40 и подвергается дополнительной обработке. Углеводороды, включая метан, необязательно могут быть возвращены обратно в реактор 30 после удаления серосодержащих соединений.

[0075] Способ облагораживания, представленный в настоящем описании, также минимизирует образование  $\text{CO}_2$  в ходе процесса. В частности, способы облагораживания с использованием раскрытых в настоящем описании каталитических структур, в которых первый углеводородный продукт предоставляется в качестве сырья для получения второго углеводородного продукта (имеющего одно или несколько свойств, отличных от первого углеводородного продукта, согласно тому, как раскрыто в настоящем описании), могут привести к образованию или производству  $\text{CO}_2$ , которое составляет менее 5% по массе

второго углеводородного продукта, в некоторых сценариях менее 4% по массе второго углеводородного продукта, или менее 3% по массе второго углеводородного продукта, или менее 2% по массе второго углеводородного продукта, или даже менее 1% по массе второго углеводородного продукта (например, в этом способе  $\text{CO}_2$  практически не образуется).

[0076] Ниже описаны некоторые примеры облагораживания тяжелой сырой нефти (также называемой сырой нефтью) с использованием каталитической структуры, представленной в настоящем описании, и системы, показанной на фиг. 1.

[0077] ПРИМЕР 4

[0078] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/цеолит А (1:1) получали следующим образом. Носитель на основе цеолита А (молярное отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:1) в форме порошка получали от Zeolyst USA. Цеолит экструдировали в таблетку следующего состава: катализатор:коллоидный диоксид кремния:метилцеллюлоза:раствор уксусной кислоты=1:0,5:0,2:0,1. После добавления всех компонентов и смешивания их надлежащим образом, выполняли экструзию с помощью экструдера при комнатной температуре. После экструзии влажные таблетки катализатора сушили при  $95^\circ\text{C}$  в течение ночи (например, примерно 8-12 часов) с последующим прокаливанием при  $300^\circ\text{C}$  в течение 12 часов.

[0079] Следующие соли металлов растворяли в деионизированной воде с образованием раствора предшественника металла:  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Формованный носитель на основе цеолита А в форме таблетки пропитывали раствором предшественника металла для достижения подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный порошок сначала сушили в печи при  $80^\circ\text{C}$  в течение ночи, а затем прокаливали при  $300^\circ\text{C}$  на воздухе в статическом режиме со скоростью линейного изменения  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

[0080] В качестве сырья для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия использовали образец тяжелой нефти с вязкостью 2488 мПа·с при  $15,6^\circ\text{C}$ . Реакцию выполняли при 3,0 МПа и  $400^\circ\text{C}$  в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. Нефтепродукт имел пониженную вязкость 103 мПа·с, и выход жидкости составил 97,2 мас.%. Наблюдалось заметное снижение плотности с  $0,96455 \text{ г}/\text{см}^3$  до  $0,95526 \text{ г}/\text{см}^3$ , что указывает на то, что в процессе облагораживания значительное количество тяжелой фракции было преобразовано в легкую фракцию.

[0081] ПРИМЕР 5

[0082] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/ZSM-5 (280:1) получали следующим образом. Порошкообразный носитель  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  (молярное отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  280:1), полученный от Zeolyst USA, прокаливали на воздухе в статическом режиме при  $600^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Цеолит экструдировали в таблетку следующего состава: катализатор:коллоидный диоксид кремния:коллоидный диоксид кремния:метилцеллюлоза:раствор лимонной кислоты=1:2:0,2:0,1. После добавления всех компонентов и смешивания их надлежащим образом выполняли экструзию с помощью

экструдера при комнатной температуре. После экструзии влажные таблетки катализатора сушили при 95°C в течение ночи (например, примерно 8-12 часов) с последующим прокаливанием при 700°C в течение 12 часов.

[0083] Следующие соли металлов растворяли в деионизированной воде с образованием раствора предшественника металла:  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Формованный носитель на основе цеолита А в форме таблетки пропитывали раствором предшественника металла для достижения подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный порошок сначала сушили в печи при 120°C в течение ночи, а затем прокаливали при 700°C на воздухе в статическом режиме с линейной скоростью 20°C/мин.

[0084] В качестве сырья для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия использовали образец тяжелой нефти с вязкостью 2488 мПа·с при 15,6°C. Реакцию выполняли при 3,0 МПа и 400°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. Нефтепродукт имел пониженную вязкость 67 мПа·с, и выход жидкости составил 94,7 мас.%. Наблюдали значительное снижение плотности с 0,96455 г/см<sup>3</sup> до 0,94130 г/см<sup>3</sup>, что указывает на то, что в процессе облагораживания значительное количество тяжелой фракции было преобразовано в легкую фракцию.

#### [0085] ПРИМЕР 6

[0086] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали следующим образом. Носитель NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (молярное отношение SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23:1) в форме порошка, полученный от Zeolyst USA, прокаливали на воздухе в статическом режиме при 600°C в течение 3 часов. Следующие соли металлов растворяли в деионизированной воде с образованием раствора предшественника металла:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AgNO}_3$ . Носитель HZSM-5 пропитывали раствором предшественника металла для достижения подходящей загрузки металла по массе. Полученный влажный порошок сначала сушили в печи при 92°C в течение ночи, а затем прокаливали при 550°C на воздухе в статическом режиме.

[0087] В качестве сырья для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия использовали образец тяжелой нефти с вязкостью 2488 мПа·с при 15,6°C. Реакцию выполняли при давлении 1 атм и 500°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 200:1. Полученный нефтепродукт имел пониженную вязкость 3 мПа·с, и выход жидкости составил 48,8 мас.%, что указывает на то, что в процессе облагораживания содержание легкой фракции сильно увеличилось.

#### [0088] ПРИМЕР 7

[0089] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[0090] В качестве сырья для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия использовали образец тяжелой нефти с вязкостью 2488 мПа·с при 15,6°C. Реакцию выполняли при 100 атм и 300°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 1:10. Полученный нефтепродукт имел пониженную

вязкость 118 мПа·с, и выход жидкости составил 95,8 мас.%, что указывает на то, что в процессе облагораживания содержание легкой фракции сильно увеличилось.

[0091] ПРИМЕР 8

[0092] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[0093] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе с неподвижным слоем в качестве сырья использовали образец тяжелой нефти с вязкостью 2488 мПа·с при 15,6°C. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. LHSV устанавливали на уровне 100 ч<sup>-1</sup>. Полученный нефтепродукт имел пониженную вязкость 1198 мПа·с, и выход жидкости составил 98,9 мас.%, что указывает на то, что в процессе облагораживания содержание легкой фракции увеличилось до определенной степени.

[0094] ПРИМЕР 9

Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23: 1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[0096] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе с неподвижным слоем в качестве исходного сырья использовали образец дизельного топлива с высоким содержанием серы 2306 ч./млн. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. LHSV устанавливали равной 2 час<sup>-1</sup>. Нефтепродукт имел пониженное содержание серы 959 ч./млн, и выход жидкости составил 95,2 мас.%. Снижение содержания серы на 60% указывает на удаление после процесса облагораживания большей части серы из исходной пробы дизельного топлива.

[0097] ПРИМЕР 10

[0098] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[0099] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия в качестве сырья использовали образец остатка вакуумной перегонки с вязкостью 660000 мПа·с при 30°C (> 1000000 при 15,6°C). Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. После реакции выход жидкости составил 96,2 мас.%. Стоит отметить, что вязкость сильно снизилась до 3927 мПа·с, что указывает на то, что способ облагораживания является очень эффективным для снижения вязкости образцов тяжелой нефти. Осветляющее действие этого процесса также было подтверждено снижением плотности с 0,9742 г/см<sup>3</sup> (вакуумный остаток) до 0,9533 г/см<sup>3</sup> (продукт).

[00100] ПРИМЕР 11

[00101] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[00102] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия в качестве сырья использовали образец судового дизельного топлива с содержанием серы 827 ч./млн. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. Нефтепродукт имел

пониженное содержание серы до 694 ч./млн, и выход жидкости составил 99,9 мас.%. Предполагается, что в процессе облагораживания содержание серы снизилось до некоторой степени. Подтверждением этого эффекта также является снижение плотности с  $0,8535 \text{ г/см}^3$  (судовое дизельное топливо) до  $0,8519 \text{ г/см}^3$  (продукт).

[00103] ПРИМЕР 12

[00104] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[00105] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия в качестве сырья использовали образец разбавленного битума с вязкостью 39,1 мПа·с при 15,6°C. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. Нефтепродукт имел пониженную вязкость 25,6 мПа·с, и выход жидкости составил 100,2 мас.%. Плотность образца нефти также снизилась с  $0,8590$  до  $0,8536 \text{ г/см}^3$ . Можно видеть, что в процессе облагораживания также происходит успешная конверсия тяжелых фракций в образце разбавленной тяжелой нефти в легкие фракции.

[00106] ПРИМЕР 13

[00107] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[00108] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе периодического действия в качестве исходного сырья использовали образец бункерного топлива с вязкостью 18900 мПа·с при 15,6°C и содержанием серы 14 597 ч./млн. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. Массовое отношение нефти к катализатору составляло 100:1. Нефтепродукт имел пониженную вязкость 98 мПа·с, и выход жидкости составил 99,0 мас.%. Кроме того, содержание серы в продукте сильно снизилось до 3638 ч./млн. Также уменьшилась плотность образца нефти с  $0,97745$  до  $0,95802 \text{ г/см}^3$ . Подтверждено, что вышеупомянутый способ каталитического облагораживания позволяет значительно снизить содержание серы, и одновременно преобразовать тяжелые фракции в легкие, что очень благоприятно для использования ресурсов бункерного топлива.

[00109] ПРИМЕР 14

[00110] Катализатор 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga-5 мас.% Mo-10 мас.% Ce/HZSM-5 (23:1) получали таким же способом, как описано в примере 6.

[00111] Для тестирования характеристик катализатора в реакторе с неподвижным слоем в качестве сырья использовали образец реактивного топлива. Реакцию выполняли при 30 атм и 400°C в среде метана. LHSV устанавливали равной  $2 \text{ час}^{-1}$ . Распределение различных типов частиц в сырье и нефтепродуктах приведено в таблице 3. Очевидно, что содержание ароматических веществ резко увеличилось после реакции, особенно заметным является увеличение содержания ВТЕХ: с 2,74 мас.% до 26,83 мас.%. Это является очень многообещающим, поскольку получаемые продукты имеют большую экономическую ценность.

[00112] Таблица 3: Распределение различных типов соединений в образцах сырья и

продукта примера 14

	Парафи н	Нафте н	Олефи н	Ароматически е соединения	Бензол	Толуо л	Этил- бензол	Ксило л
Сырье	53,19	14,92	1,05	30,84	0	0	0	2,74
Продук т	21,11	15,82	1,61	61,45	2,35	9,13	2,73	12,62

[00113] ПРИМЕР 15

[00114] Сырую нефть предварительно нагревают до 70°C в резервуаре для сырой нефти. Предварительно нагретый поток сырой нефти смешивают с метаном под высоким давлением перед подачей в реактор реакционной системы. В реактор с неподвижным слоем загружают каталитическую структуру 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) (например, каталитическую структуру, сформированную таким же или аналогичным способом, как описано в примере 1). В реактор вводят примерно 50 атм CH<sub>4</sub> и нагревают примерно до 420°C. Жидкий поток сырой нефти имеет часовую объемную скорость жидкости (LHSV) примерно 1 ч<sup>-1</sup>, и газовый поток имеет часовую объемную скорость газа (GHSV) примерно 12 ч<sup>-1</sup>. Тяжелая нефть реагирует с метаном в присутствии каталитической структуры в реакторе. После завершения реакции (при времени пребывания 3-15 минут) частично облагороженная нефть вытекает из нижней части реактора и затем поступает в разделительную установку. В сепарационной установке происходит разделение газа и жидкости. Систему водяного охлаждения регулируют для снижения температуры сепаратора примерно до комнатной. После разделения жидкость поступает в резервуар для продукта и собирается, а отделенный газ поступает в систему последующей обработки. После облагораживания в атмосфере метана и использования каталитической структуры вязкость тяжелой нефти снижается с 6,774 мПа·с до 119 мПа·с, и достигается выход жидкости 103 мас.%.

[00115] ПРИМЕР 16

[00116] Сырую нефть предварительно нагревается до 70°C в резервуаре для сырой нефти. Поток предварительно нагретой сырой нефти смешивают с CH<sub>4</sub> под высоким давлением перед подачей в реактор реакционной системы. В реактор с неподвижным слоем загружают каталитическую структуру 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) (например, каталитическую структуру, сформированную таким же или аналогичным способом, как описано в примере 1). В реактор вводят CH<sub>4</sub> под давлением примерно 100 атм и нагревают до примерно 420°C. Жидкий поток сырой нефти имеет часовую объемную скорость жидкости (LHSV) примерно 0,5 ч<sup>-1</sup>, и газовый поток имеет часовую объемную скорость газа (GHSV) примерно 20 ч<sup>-1</sup>. В реакторе тяжелая нефть реагирует с метаном. После завершения реакции (при времени пребывания 3-15 минут) частично облагороженная нефть вытекает из нижней части реактора, и затем подается в сепарационную установку. В сепарационной установке происходит разделение газа и



жидкости. Систему водяного охлаждения регулируют для снижения температуры сепаратора примерно до комнатной. После разделения жидкость поступает в резервуар для продукта и собирается, а отделенный газ поступает в систему последующей обработки. После облагораживания в атмосфере метана и использования каталитической структуры вязкость тяжелой нефти снижается с примерно 1911 мПа·с до примерно 42 мПа·с. Кроме того, достигается 100 мас.% выход жидкости.

[00117] Дополнительные примеры характеристик каталитических структур для облагораживания углеводородов в реакционной системе, представленной на фиг. 1, приведены в таблице 4. Все катализаторы, используемые в каждом из способов, приведенных в таблице 4, представляют собой 1 мас.% Ag-1 мас.% Ga/HZSM-5 (23:1) (полученные способом, описанным в примере 1). Все катализаторы были в форме таблетки, и все реакции выполняли в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем (аналогично испытанию, описанному в примере 1). Катализатор, используемый на входе 14, был регенерирован одним из следующих процессов регенерации: промывка каталитической структуры толуолом, сушка промытой каталитической структуры на воздухе для удаления толуола из каталитической структуры; и нагревание высушенной каталитической структуры на воздухе при температуре по меньшей мере примерно 500°C в течение по меньшей мере примерно 3 ч. Облагораживание осуществляли в присутствии метана, азота или водорода, причем для каждого примера дополнительно описаны рабочие условия в реакторе, а также начальная и конечная вязкости нефти, которую подвергали облагораживанию, и выход жидкости. Как видно из данных, представленных в таблице 4, облагороженный нефтепродукт в каждом примере имеет пониженную или более низкую вязкость по сравнению с исходной или сырой нефтью, используемой в каждом из способов, которые осуществляли в среде метана, азота или водорода, и в каждом примере выход жидкости также казался очень высоким.

[00118] Таблица 4 - Дополнительные примеры способа облагораживания тяжелой нефти

Ввод	Температура /°C	Давление/ МПА	Газ	Вязкость сырой нефти /мПа·с	Вязкость нефтепродукта/ мПа·с	Выход жидкости/ %
1	410	10	CH <sub>4</sub>	1,911	179	103
2	420	5	CH <sub>4</sub>	345	46	101
3	400	3	CH <sub>4</sub>	111,917	370	99
4	400	5	CH <sub>4</sub>	111,917	349	98
5	400	8	CH <sub>4</sub>	111,917	247	97
6	400	10	CH <sub>4</sub>	111,917	245	101
7	410	10	CH <sub>4</sub>	111,917	225	106
8	420	5	CH <sub>4</sub>	111,917	205	109
9	420	10	CH <sub>4</sub>	111,917	151	97
10	380	5	CH <sub>4</sub>	111,917	589	102

11	400	5	N <sub>2</sub>	111,917	1,009	104
12	420	5	N <sub>2</sub>	111,917	887	98
13	400	5	H <sub>2</sub>	111,917	223	99
14	400	3	CH <sub>4</sub>	111,917	530	98

[00119] Следовательно, способы облагораживания, представленные в настоящем описании, обеспечивают получение второго (облагороженного) углеводородного продукта из первого углеводородного продукта. Некоторые неограничивающие примеры типов облагороженных углеводородных продуктов, которые могут быть образованы в результате способа облагораживания с каталитической структурой, раскрытой в настоящем описании, включают:

[00120] Способ облагораживания тяжелой нефти, включающий введение тяжелой нефти в качестве исходного сырья в реактор и реакцию тяжелой нефти в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением нефтепродукта, причем газ содержит метан, водород или азот, и между тяжелой нефтью и нефтепродуктом достигается одно или более из следующих изменений свойств: вязкость нефтепродукта меньше вязкости тяжелой нефти, плотность нефтепродукта меньше плотности тяжелой нефти, содержание серы в нефтепродукте меньше, чем содержание серы в тяжелой нефти, ОКЧ нефтепродукта меньше ОКЧ тяжелой нефти, содержание ароматических веществ в нефтепродукте больше содержания ароматических веществ в тяжелой нефти, содержание асфальтенов в нефтепродукте меньше содержания асфальтенов в тяжелой нефти, отношение Н/С в нефтепродукте больше отношения Н/С в тяжелой нефти и/или содержание азота в нефтепродукте меньше содержания азота в тяжелой нефти.

[00121] Способ облагораживания легкой нефти, включающий введение легкой нефти в качестве исходного сырья в реактор и реакцию легкой нефти в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением нефтепродукта, причем газ содержит метан, водород или азот, и между легкой нефтью и нефтепродуктом достигается одно или более из следующих изменений свойств: содержание серы в нефтепродукте меньше содержания серы в легкой нефти, содержание азота в нефтепродукте меньше содержания азота в легкой нефти, содержание ароматических веществ в нефтепродукте больше содержания ароматических веществ в легкой нефти и/или температура застывания нефтепродукта меньше температуры застывания легкой нефти (что облегчает перекачку по трубопроводам легкой нефти, находящейся в твердом состоянии при комнатной температуре).

[00122] Способ облагораживания остатка, включающий введение остатка в качестве исходного сырья в реактор и реакцию остатка в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта из остатка, причем газ содержит метан, водород или азот, и между остатком и полученным из остатка продуктом достигается одно или более из следующих изменений свойств: содержание ароматических углеводородов в полученном из остатка продукте

больше содержания ароматических углеводородов в остатке, вязкость полученном из остатка продукте меньше вязкость остатка, плотность полученном из остатка продукте меньше плотности остатка, ОКЧ полученном из остатка продукте меньше ОКЧ остатка, отношение Н/С полученном из остатка продукте больше отношения Н/С в остатке и/или содержание азота в полученном из остатка продукте меньше содержания азота в остатке.

[00123] Способ облагораживания бензина, включающий введение бензина в качестве исходного сырья в реактор и реакцию бензина в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением бензинового продукта, причем газ содержит метан, водород или азот, и между бензином и бензиновым продуктом достигается по меньшей мере следующее изменение свойств: содержание ароматических углеводородов в бензиновом продукте больше содержания ароматических углеводородов в бензине и/или октановое число бензинового продукта больше октанового числа бензина.

[00124] Способ облагораживания дизельного топлива, включающий введение дизельного топлива в качестве исходного сырья в реактор и реакцию дизельного топлива в реакторе в присутствии газа и катализатора структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта дизельного топлива, причем газ содержит метан, водород или азот, и между дизельным топливом и продуктом дизельного топлива достигается одно или более из следующих изменений свойств: содержание серы в продукте дизельного топлива меньше содержания серы в продукте дизельном топливе и/или цетановое число дизельного топлива больше цетанового числа дизельного топлива.

[00125] Способ облагораживания реактивного топлива, включающий введение реактивного топлива в качестве исходного сырья в реактор и реакцию реактивного топлива в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта реактивного топлива, причем газ содержит метан, водород или азот, и между реактивным топливом и продуктом реактивного топлива достигается одно или более из следующих изменений свойств: содержание ароматических углеводородов в продукте реактивного топлива больше содержания ароматических углеводородов в реактивном топливе (этот признак обычно является желательным для обеспечения надлежащих уплотнений в реактивных двигателях) и/или содержание серы в продукте реактивного топлива меньше содержания серы в реактивном топливе.

[00126] Способ облагораживания бункерного топлива, включающий введение бункерного топлива в качестве исходного сырья в реактор и реакцию бункерного топлива в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта бункерного топлива, причем газ содержит метан, водород или азот, и между бункерным топливом и продуктом бункерного топлива достигается по меньшей мере следующее изменение свойств: содержание серы в продукте бункерного топлива меньше содержания серы в бункерном топливе.

[00127] Способ облагораживания бионефти, включающий введение бионефти в качестве исходного сырья в реактор и реакцию бионефти в реакторе в присутствии газа и

каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта бионефти, причем газ содержит метан, водород или азот, и между бионефтью и продуктом бионефти достигается по меньшей мере следующее изменение свойств: содержание кислорода в продукте бионефти меньше содержания кислорода в бионефти, и отношение Н/С в продукте бионефти больше отношения Н/С в бионефти.

[00128] Способ облагораживания FT (Фишера-Тропша) воска и масла, включающий введение в реактор FT воска и масла в качестве исходного сырья и реакцию FT воска и масла в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением продукта FT воска и масла, причем газ содержит метан, водород или азот, и между FT воском и маслом и продуктом FT воска и масла достигается по меньшей мере одно из следующих изменений свойств: вязкость продукта FT воска и масла меньше вязкости FT воска и масла, содержание серы в продукте FT воска и масла меньше содержания серы в FT воске и масле, содержание олефинов в продукте FT воска и масла меньше содержания олефинов в FT воске и масле и/или температура застывания продукта FT воска и масла меньше, чем температура застывания FT воска и масла.

[00129] Способ облагораживания сырья, включающий введение нефтяного сырья в реактор и реакцию нефти в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры, представленной в настоящем описании, с получением нефтепродукта, причем газ содержит метан, водород или азот, и между нефтью и нефтепродуктом достигается одно или более из следующих изменений свойств: вязкость нефтепродукта меньше вязкости тяжелой нефти, плотность нефтепродукта меньше плотности тяжелой нефти, содержание серы в нефтепродукте меньше содержания серы в тяжелой нефти, ОКЧ нефтепродукта меньше ОКЧ тяжелой нефти, содержание ароматических веществ в нефтепродукте больше содержания ароматических веществ в нефти, что позволяет получить нефтяной мягчитель или масло для наполнения, которое добавляют в резиновые смеси в процессе производства шин и других резиновых изделий, благодаря чему они становятся пригодными к обработке.

[00130] Хотя изобретение было описано подробно и со ссылкой на конкретные варианты осуществления, специалисту в данной области техники будет очевидно, что возможны различные изменения и модификации, не выходящие за рамки сущности и объема изобретения.

[00131] Таким образом, предполагается, что настоящее изобретение включает модификации и вариации настоящего изобретения при условии, что они входят в объем прилагаемой формулы изобретения и ее эквивалентов.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Каталитическая структура, содержащая:  
пористый носитель, содержащий алюмосиликатный материал, и  
любые два или более металлов, загруженные в пористый носитель, где два или  
более металлов выбирают из группы, состоящей из Ga, Ag, Mo, Zn, Co и Se;  
причем каждый металл, загруженный в пористый носитель, присутствует в  
количестве от примерно 0,1 до примерно 20 мас.%.
  2. Каталитическая структура по п.1, где пористый носитель содержит  
алюмосиликатный материал с отношением оксида кремния к оксиду алюминия в  
диапазоне от 1:1 до 280:1.
  3. Каталитическая структура по п.1, где каталитическая структура включает по  
меньшей мере три металла, загруженных в пористый носитель, при этом указанные три  
или более металлов выбирают из группы, состоящей из Ga, Ag, Mo, Zn, Co и Se.
  4. Каталитическая структура по п.1, где металлы, загруженные в пористый  
носитель, включают Ga, Ag, Mo, Co и Se.
  5. Каталитическая структура по п.1, где пористый носитель содержит  
алюмосиликатный материал, имеющий следующие металлы, загруженные в пористый  
носитель в следующих массовых процентах:  
Ag: 1 мас.%;  
Ga: 1 мас.%;  
Co: 2 мас.%;  
Mo: 6 мас.%; и  
Se: 10 мас.%.
    6. Каталитическая структура по п.1, где пористый носитель содержит  
алюмосиликатный материал, имеющий следующие металлы, загруженные в пористый  
носитель в следующих массовых процентах:  
Ag: 1 мас.%;  
Ga: 1 мас.%;  
Mo: 5 мас.%; и  
Se: 10 мас.%.
      7. Способ формирования каталитической структуры по п.1, включающий:  
растворение двух или более солей металлов в воде с образованием раствора  
предшественника металла, при этом указанные две или более соли металлов включают  
два или более металла;  
загрузку раствора предшественника металла в пористый носитель;  
сушку носителя, загруженного предшественником металла, в течение по меньшей  
мере 2 часов при температуре от примерно 80°C до примерно 120°C; и  
прокаливание высушенного носителя, загруженного предшественником металла,  
при температуре в диапазоне от примерно 300°C до примерно 700°C и при скорости  
нагрева, которая увеличивается на величину от примерно 5°C/мин до примерно 20°C/мин.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий регенерацию каталитической структуры путем выполнения следующих стадий:

промывку каталитической структуры толуолом;

сушку промытой каталитической структуры на воздухе для удаления толуола из каталитической структуры; и

нагревание высушенной каталитической структуры на воздухе при температуре по меньшей мере примерно 500°C в течение периода времени по меньшей мере примерно 3 часа.

9. Способ по п.8, дополнительно включающий многократное повторение регенерации каталитической структуры.

10. Способ по п.7, где пористый носитель содержит множество гранул так, что каталитическая структура сформирована в виде порошка.

11. Способ по п.10, дополнительно включающий после прокаливания формирование таблетки из каталитической структуры путем:

объединения каталитической структуры в форме порошка со связующим материалом в кислом растворе с образованием смеси;

экструдирования смеси через формовочную головку с образованием экструдированного элемента; и

сушку и прокаливание экструдированного элемента с образованием таблетки.

12. Способ по п.11, где связующий материал включает коллоидный диоксид кремния и метилцеллюлозу, и кислый раствор кислоты включает уксусную кислоту или лимонную кислоту.

13. Способ по п.12, где объединение дополнительно включает:

объединение каталитической структуры в форме порошка с метилцеллюлозой и кислым раствором с образованием первой смеси; и

объединение коллоидного диоксида кремния с первой смесью с образованием второй смеси, подлежащей экструзии через формовочную головку.

14. Способ по п.12, где смесь содержит следующее:

массовое отношение порошка катализатора к коллоидному диоксиду кремния, которое находится в диапазоне от 1:0,5 до 1:2;

массовое отношение порошка катализатора к метилцеллюлозе, которое находится в диапазоне от 1:0,05 до 1:0,2; и

массовое отношение порошка катализатора к раствору кислоты, которое находится в диапазоне от 1:0,1 до 1:0,5.

15. Способ облагораживания первого углеводородного продукта с образованием второго углеводородного продукта, включающий:

введение сырья первого углеводородного продукта в реактор; и

реакцию первого углеводородного продукта в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры по п.1 с получением второго углеводородного продукта, где газ содержит метан, водород или азот, при этом происходит изменение одного или более

свойств второго углеводородного продукта относительно первого углеводородного продукта.

16. Способ по п.15, где реактор содержит одно или комбинацию из следующего: систему реакторов периодического действия, трубчатый реактор непрерывного действия (CTR), реактор непрерывного действия с мешалкой (CSTR), реактор полупериодического действия и нетепловой плазменный реактор.

17. Способ по п.16, где каталитическая структура обеспечивается внутри реактора в виде неподвижного слоя, струйного слоя, подвижного слоя, вращающегося слоя, псевдооживленного слоя или в виде суспензии.

18. Способ по п.15, где температура реакции внутри реактора находится в диапазоне от примерно 300°C до примерно 500°C.

19. Способ по п.18, где давление внутри реактора составляет от примерно 1 атм до примерно 200 атм.

20. Способ по п.15, где реактор включает реактор периодического действия, а массовое отношение тяжелого нефтяного сырья к каталитической структуре составляет от примерно 200:1 до примерно 1:10.

21. Способ по п.15, где реактор включает проточный реактор непрерывного действия, и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) тяжелого нефтяного сырья находится в диапазоне от примерно 0,1 ч<sup>-1</sup> до примерно 100 ч<sup>-1</sup>.

22. Способ по п.15, где одно или более свойств второго углеводородного продукта, которые изменяются относительно первого углеводородного продукта, выбирают из группы, состоящей из вязкости, плотности, содержания серы, количества олефинов, количества одного или более ароматических углеводородов, количества одного или более парафинов, общего кислотного числа (ОКЧ), отношения водорода к углероду и цетанового числа.

23. Способ по п.15, дополнительно включающий после реакции первого углеводородного продукта в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры с получением второго углеводородного продукта, регенерацию структуры катализатора путем выполнения следующих стадий:

промывки каталитической структуры толуолом;

сушки промытой каталитической структуры на воздухе для удаления толуола из каталитической структуры; и

нагревания высушенной каталитической структуры на воздухе при температуре по меньшей мере примерно 500°C в течение периода времени по меньшей мере примерно 3 часов.

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ  
(по статье 34 РСТ)**

1. Каталитическая структура, содержащая:  
пористый носитель, содержащий алюмосиликатный материал, и множество металлов, загруженных в пористый носитель, причем множество металлов включает по меньшей мере три металла, выбирают из группы, состоящей из:  
Ga, Ag, Zn, Co и Ce, или  
Ga, Ag, Mo, Zn и Co;  
где каждый металл, загруженный в пористый носитель, присутствует в количестве от примерно 0,1 мас.% до примерно 20 мас.%.
  2. Каталитическая структура по п.1, в которой пористый носитель содержит алюмосиликатный материал с отношением оксида кремния к оксиду алюминия в диапазоне от 1:1 до 280:1.
  3. Каталитическая структура по п.1, в которой металлы, загруженные в пористый носитель, включают Ga, Ag, Mo, Co и Ce.
  4. Каталитическая структура по п.1, в которой пористый носитель содержит алюмосиликатный материал, имеющий следующие металлы, загруженные в пористый носитель в следующих массовых процентах:  
Ag: 1 мас.%;  
Ga: 1 мас.%;  
Co: 2 мас.%;  
Mo: 6 мас.%; и  
Ce: 10 мас.%.
    5. Каталитическая структура по п.1, в которой пористый носитель содержит алюмосиликатный материал, имеющий следующие металлы, загруженные в пористый носитель в следующих массовых процентах:  
Ag: 1 мас.%;  
Ga: 1 мас.%;  
Mo: 5 мас.%; и  
Ce: 10 мас.%.
      6. Способ формирования каталитической структуры по п.1, включающий:  
растворение трех или более солей металлов в воде с образованием раствора предшественника металла, причем две или более солей металлов включают три или более металлов;  
загрузку раствора предшественника металла в пористый носитель;  
сушку носителя, загруженного предшественником металла, в течение по меньшей мере 2 часов при температуре от примерно 80 до примерно 120°C; и  
прокаливание высушенного носителя, содержащего предшественник металла, при температуре от примерно 300 до примерно 700°C и при скорости нагрева, которая



увеличивается на величину от примерно 5 до примерно 20°C/мин.

7. Способ по п.6, дополнительно включающий регенерацию каталитической структуры путем выполнения следующих стадий:

промывки каталитической структуры толуолом;

сушки промытой каталитической структуры на воздухе для удаления толуола из каталитической структуры; и

нагревания высушенной каталитической структуры на воздухе при температуре по меньшей мере примерно 500°C в течение периода времени по меньшей мере примерно 3 часа.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий многократное повторение регенерации каталитической структуры.

9. Способ по п.8, в котором пористый носитель содержит множество гранул таких, что каталитическая структура сформирована в виде порошка.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий после прокаливания формирование таблетки из каталитической структуры путем:

объединения каталитической структуры в форме порошка со связующим материалом в кислом растворе с образованием смеси;

экструдирования смеси через формовочную головку с образованием экструдированного элемента; и

сушки и прокаливания экструдированного элемента с образованием таблетки.

11. Способ по п.10, где связующий материал включает коллоидный диоксид кремния и метилцеллюлозу, и кислый раствор содержит уксусную кислоту или лимонную кислоту.

12. Способ по п.11, где объединение дополнительно включает:

объединение каталитической структуры в форме порошка с метилцеллюлозой и кислым раствором с образованием первой смеси; и

объединение коллоидного диоксида кремния с первой смесью с образованием второй смеси, подлежащей экструзии через формовочную головку.

13. Способ по п.11, где смесь содержит следующее:

массовое отношение порошка катализатора к коллоидному диоксиду кремния, которое находится в диапазоне от 1:0,5 до 1:2;

массовое отношение порошка катализатора к метилцеллюлозе, которое находится в диапазоне от 1:0,05 до 1:0,2; и

массовое отношение порошка катализатора к раствору кислоты, которое находится в диапазоне от 1:0,1 до 1:0,5.

14. Способ облагораживания первого углеводородного продукта с образованием второго углеводородного продукта, включающий:

введение сырья первого углеводородного продукта в реактор; и

реакцию первого углеводородного продукта в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры по п.1 с получением второго углеводородного продукта, где газ

содержит метан, водород или азот, и происходит изменение одного или более свойств второго углеводородного продукта относительно первого углеводородного продукта.

15. Способ по п.14, где реактор содержит одно или комбинацию из следующего: систему реакторов периодического действия, трубчатый реактор непрерывного действия (CTR), реактор непрерывного действия с мешалкой (CSTR), реактор полупериодического действия и нетепловой плазменный реактор.

16. Способ по п.15, где каталитическая структура обеспечивается внутри реактора в форме неподвижного слоя, струйного слоя, подвижного слоя, вращающегося слоя, псевдооживленного слоя или в виде суспензии.

17. Способ по п.14, где температура реакции внутри реактора находится в диапазоне от примерно 300 до примерно 500°C.

18. Способ по п.17, где давление внутри реактора составляет от примерно 1 атм до примерно 200 атм.

19. Способ по п.14, где реактор включает реактор периодического действия, и массовое отношение тяжелого нефтяного сырья к каталитической структуре составляет от примерно 200:1 до примерно 1:10.

20. Способ по п.14, где реактор включает проточный реактор непрерывного действия, и часовая объемная скорость жидкости (LHSV) тяжелого нефтяного сырья находится в диапазоне от примерно 0,1 ч<sup>-1</sup> до примерно 100 ч<sup>-1</sup>.

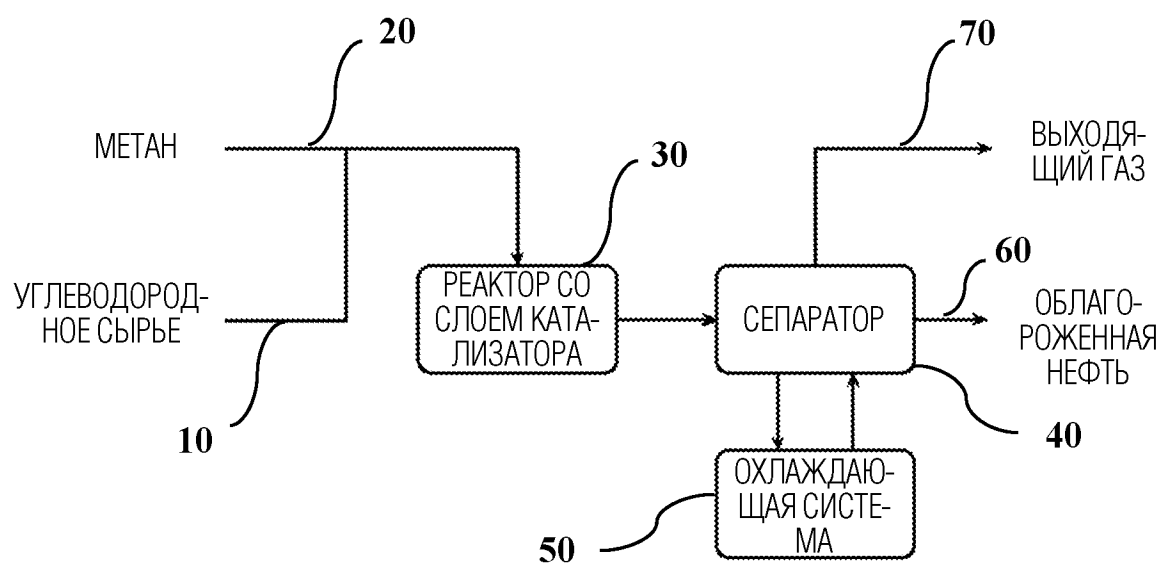
21. Способ по п.14, где одно или более свойств второго углеводородного продукта, которые изменяются относительно первого углеводородного продукта, выбирают из группы, состоящей из вязкости, плотности, содержания серы, количества олефинов, количества одного или более ароматических углеводородов, количества одного или более парафинов, общего кислотного числа (ОКЧ), отношения водорода к углероду и цетанового числа.

22. Способ по п.14, дополнительно включающий после реакции первого углеводородного продукта в реакторе в присутствии газа и каталитической структуры с получением второго углеводородного продукта регенерацию каталитической структуры путем выполнения следующих стадий:

промывки каталитической структуры толуолом;

сушки промытой каталитической структуры на воздухе для удаления толуола из каталитической структуры; и

нагревания высушенной каталитической структуры на воздухе при температуре по меньшей мере примерно 500°C в течение периода времени по меньшей мере примерно 3 часа.



ФИГ. 1