

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В  
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация  
Интеллектуальной Собственности  
Международное бюро



(10) Номер международной публикации  
**WO 2021/054856 A1**

(43) Дата международной публикации  
25 марта 2021 (25.03.2021)

(51) Международная патентная классификация :  
B01J 29/40 (2006.01) B01J 27/16 (2006.01)  
B01J 29/06 (2006.01) B01J 27/02 (2006.01)  
B01J 27/14 (2006.01) C10G 11/05 (2006.01)

(21) Номер международной заявки : PCT/RU20 19/000972

(22) Дата международной подачи :  
18 декабря 2019 (18.12.2019)

(25) Язык подачи : Русский

(26) Язык публикации : Русский

(30) Данные о приоритете :  
2019129196 16 сентября 2019 (16.09.2019) RU

(71) Заявитель : АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗ -  
ПРОМНЕФТЬ -ОМСКИЙ НПЗ " (А О "ГАЗПРОМ -  
НЕФТЬ -ОНПЗ ") (AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO  
"GAZPROMNEFT-OMSKY NPZ" (А О  
"GAZPROMNEFT-ONPZ")) [RU/RU]; Проспект Губ -  
кина , 1 г. Омск , 644040, g. Omsk (RU).

(72) Изобретатели : ДОРОНИН , Владимир Павлович  
(DORONIN, Vladimir Pavlovich); ул. 50 лет проф -  
союзов , 119-247 г. Омск , 644089, g. Omsk (RU).  
ПОТАПЕНКО , Олег Валерьевич (POTAPENKO,  
Oleg Valerevich); пр. Королева , 24, кори . 1-12 г.  
Омск , 644012, g. Omsk (RU). СОРОКИНА , Та -  
тьяна Павловна (SOROKINA, Tatyana Pavlovna);  
ул. 50 лет профсоюзов , 119-247 г. Омск , 644089,  
g. Omsk (RU). КЛЕЙМЕНОВ , Андрей Владими -  
рович (KLEIMENOV, Andrei Vladimirovich); Ма -  
лый проспект , В О , 90-252 Санкт -Петербург , 199406,

Sankt-Peterburg (RU). КОНДРАШЕВ , Дмитрий Оле -  
гович (KONDRASHEV, Dmitrii Olegovich); ул. Си -  
кейроса , 11/1-189 Санкт -Петербург , 194354, Sankt-  
Peterburg (RU). АНДРЕЕВА , Анна Вячеславовна  
(ANDREEVA, Anna Vyacheslavovna); ул. Вадима  
Шефнера , 10, корп . 2, ст. 1-45 Санкт -Петербург , 199226,  
Sankt-Peterburg (RU). ХРАПОВ , Дмитрий Валерьевич  
(HRAPOV, Dmitrii Valerevich); ул. Нефтезаводская ,  
28/2-95 г. Омск , 644065, g. Omsk (RU). ЕСИПЕНКО ,  
Руслан Валерьевич (ESIPENKO, Ruslan Valerevich);  
ул. Сазонова , 33-68 г. Омск , 644024, g. Omsk (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида национальной охраны) : АЕ, АG, АL, АМ,  
А О, АТ, АU, АZ, ВА, ВВ, ВG, ВН, ВN, ВR, ВW, ВY, ВZ,  
СА, СH, СL, СN, СO, СR, СU, СZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, ЕС, ЕЕ, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ш , IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для  
каждого вида региональной охраны) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

(54) Title: CATALYST FOR CRACKING OF OIL FRACTIONS

(54) Название изобретения : КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

(57) Abstract: The invention relates to the field of oil-refining, and more particularly to catalysts for obtaining light olefins. The proposed catalyst for cracking oil fractions includes phosphorus-modified zeolite ZSM-5 and a matrix, and is characterized in that the zeolite ZSM-5 has a Si/Al ratio of 40 to 150 and contains 1.0 to 4.0 wt% of phosphorus, and the matrix components used are aluminum oxide and bentonite clay, or aluminum oxide, bentonite clay and amorphous aluminosilicate, the catalyst containing the following relative amounts of components, in wt. % : 40-50 phosphorus-modified zeolite ZSM-5; 15-25 aluminum oxide; 20-35 bentonite clay; and 0-10 amorphous aluminosilicate. The following are used as oil fractions: straight-mn gasoline fraction 62-85C, a fraction with a boiling point of 70C, gasoline refined oil, a mixture of the specified fractions. The technical result is that of obtaining a highly active catalyst for cracking oil fractions which provides greater yield of light olefins.

(57) Реферат : Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей промышленности , а именно к катализаторам для получения легких олефинов . Предлагаемый катализатор крекинга нефтяных фракций включает модифицированный фосфо -  
ром цеолит ZSM-5 и матрицу и отличается тем , что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0  
мае . % фосфора , а в качестве компонентов матрицы используют оксид алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия ,  
бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в катализаторе , мае . % : модифи -  
цированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50; оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат  
0-10. В качестве нефтяных фракций используют следующие : прямогонная бензиновая фракция 62-85 С, фракция с началом  
кипения - 70С, бензин - рафинат , смеси указанных фракций . Технический результат - получение высокоактивного катализа -  
тора крекинга нефтяных фракций , обеспечивающего повышение выхода легких олефинов .



WO 2021/054856 A1

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована :

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

## КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей промышленности, а именно к катализаторам для получения легких олефинов.

Легкие олефины – этилен, пропилен, бутилены – в настоящее время находят применение в качестве сырья как для нефтехимии, так и при производстве высокооктановых компонентов моторных топлив. Одним из способов получения олефинов является каталитический крекинг углеводородных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Сырьем данного процесса могут выступать низкосортные бензиновые фракции, не находящие рационального применения в структуре современных нефтеперерабатывающих предприятий. Процесс может осуществляться как на специализированной установке для переработки только легких бензиновых фракций, так и на существующих установках каталитического крекинга вакуумного газойля.

Известен катализатор крекинга широкой углеводородной фракции C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, состоящий из модифицированного фосфором цеолита ZSM-5 с отношением Si/Al, равным 20-60, а также оксида кремния, бентонитовой и каолиновой глины (патент US 5171921). Содержание фосфора в цеолите варьируется от 0,1 до 10 % мас. Недостатками данного катализатора является необходимость паровой активации при температуре 500-700 °С и давлении 1-5 атм. в течение 1-48 ч, низкий модуль исходного цеолита ZSM-5, а также использование неактивной матрицы, уменьшающей общую активность катализатора.

Известен катализатор крекинга углеводородов, содержащий 20-50 мас.% цеолита ZSM-5, 10-45 мас.% глины, 10-45 мас.% неорганического оксида, 1-10 мас.% одного или нескольких металлов и 5-15 мас.% фосфора для увеличения выхода сжиженных газов, в котором модификацию фосфором проводят для цеолита ZSM-5 (патент RU 239781 1). Недостатком является низкая активность катализатора.

Известен катализатор крекинга углеводородов, который применяют при получении легких олефинов при крекинге фракции с пределами температур кипения 30-200 °C, на основе цеолита типа ZSM-5, природной глины, неорганического оксида с внесением оксида марганца и фосфора в катализатор (патент RU 2494809). Внесение предшественника фосфора осуществляют на композицию катализатора или его составляющие. Недостатком также является низкая активность катализатора.

Наиболее близким к предлагаемому катализатору крекинга нефтяных фракций является катализатор с использованием кислотного цеолита с малыми и средними порами (патент US 6080303, прототип, аналог заявка RU 2000125817). Способ его получения включает стадии обработки кислотного цеолита с малыми или средними порами 0,5-10 мас.% соединения фосфора с получением обработанного фосфором цеолита и совмещения этого обработанного фосфором цеолита с 1-50 мас.%  $AlPO_4$  в пересчете на массу цеолита. При этом крекингу на указанном катализаторе подвергаются бензиновые и бензино-лигроиновые фракции. Недостатком данного катализатора является низкий выход легких олефинов.

Целью настоящего изобретения является получение высокоактивного катализатора крекинга нефтяных фракций, обеспечивающего повышение выхода легких олефинов.

Предлагаемый катализатор крекинга нефтяных фракций включает модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 и матрицу и отличается тем, что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0 мас.% фосфора, а в качестве компонентов матрицы используют оксид алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия, бентонитовую глину и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в катализаторе, мас.%: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50; оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат 0-10.

В качестве нефтяных фракций используют следующие : прямогонная бензиновая фракция 62-85 °С, фракция с началом кипения - 70 °С, бензин - рафинат , смеси указанных фракций .

Показатели качества используемых фракций приведены в таблице 1.

5

Таблица 1

Показатели качества сырья	Бензин фр. н.к. -70 °С	Бензин фр. 62 - 85 °С	Бензин рафинат
Плотность при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	0,644	0,718	0,703
<b>Фракционный состав:</b>			
- начало кипения, °С	33	71	85
- 10%, °С	38	73	92
- 50%, °С	50	75	98
- 90%, °С	-	78	110
- 96%, °С	-	-	-
- 98%, °С	-	-	-
- конец кипения, °С	66	89	121
- выход, об. %	97,5	98	98
Содержание серы, ppm	20	33	менее 10
<b>Групповой состав:</b>			
- н-парафины, мас.%	42,9	12,6	21,8
- и-парафины, мас.%	51,7	10,4	60,0
- нафтены, мас.%	4,95	75,4	14,5
- олефины, мас.%	0,03	-	2,9
- арены, мас.%	0,37	1,6	0,8

Приготовление катализаторной композиции выполняют путем последовательного смешения суспензий составляющих ее компонентов . Последовательность смешения компонентов при приготовлении следующая :

1) приготовление алюминийсодержащего компонента в результате смешения суспензий бентонитовой глины и переосажденного гидроксида алюминия в необходимом соотношении;

2) ввод в суспензию алюминийсодержащего компонента суспензии цеолита;

3) добавление (если требуется) к полученной суспензии рассчитанного количества суспензии аморфного алюмосиликата.

Основным требованием к осуществлению всех стадий приготовления катализаторной композиции является гомогенное смешение суспензий компонентов. Полученную композицию катализаторов формируют. Далее катализатор сушат сначала на воздухе при комнатной температуре, затем при 100 °С, прокаливают при 600 °С. Для оценки стабильной активности катализаторов образцы обрабатывают в среде 100 % водяного пара при 788 °С в течение 5 ч в соответствии с ASTM D 4463.

Каталитические испытания выполнены на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Испытания катализаторов выполнены для стабилизированных в среде водяного пара (100 % H<sub>2</sub>O, 788 °С, 5 ч) образцов.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на хроматографе «ГХ-1000» с капиллярной колонкой (SiO<sub>2</sub>, 30 м \* 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов. Содержание кокса на катализаторе определяли по убыли массы при прокаливании образца катализатора до 650 °С.

Конверсию сырья рассчитывали по формуле:

$$X \equiv 1 - E_{ж}, \quad (1)$$

где X – конверсия сырья, E<sub>ж</sub> – массовая доля жидких продуктов.

Состав катализаторов и результаты испытаний приведены в таблице 2.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. (сравнительный по прототипу).

Катализатор готовят путем смешения цеолита P/ZSM-5 (1,0 мас.% P), оксида кремния из его золя и раствора AlPO<sub>4</sub> с последующей формовкой.

сушкой и прокалкой в соответствии с примерами 2 и 3 по прототипу . Катализатор содержит 40 % цеолита , 55 % оксида кремния и 5 %  $AlPO_4$ .

Прямогонную бензиновую фракцию 62 - 85 °С подают в реактор с неподвижным слоем катализатора . Температура реактора равна 590 °С.

5           Пример 2.

Получение цеолита P-ZSM-5 осуществляют путем пропитки цеолита HZSM-5 раствором  $(NH_4)_2HP_0_4$ . Пропитанный цеолит отделяют от маточного раствора , сушат сутки на воздухе при комнатной температуре , затем при 100 °С в течение 10 ч, прокаливают при 600 °С в течение 5 ч. Катализатор готовят  
10 путем смешения цеолита P-ZSM-5 с суспензиями бентонитовой глины , пересажденного гидроксида алюминия и аморфного алюмосиликата , с последующей формовкой , сушкой катализатора при 100 °С в течение 12 ч и прокалкой в атмосфере воздуха при температуре 600 °С в течение 5 ч.

Катализатор содержит 40 % цеолита с отношением Si/Al равным 150,  
15 25 % бентонитовой глины , 25 % оксида алюминия и 10 % аморфного алюмосиликата . Содержание фосфора в цеолите 1,0 мас. %.

Прямогонную бензиновую фракцию 62 - 85 °С подают в реактор с неподвижным слоем катализатора . Температура реактора равна 590 °С.

Пример 3. Аналогичен примеру 2, отличается тем , что крекингу  
20 подвергают бензиновую фракцию н.к. -70 °С.

Пример 4. Аналогичен примеру 2, отличается тем , что крекингу подвергают бензин - рафинат .

Пример 5. Катализатор содержит 50 мас. % цеолита P/ZSM-5 с отношением Si/Al равным 40, 25 мас. % бентонитовой глины и 25 мас. %  
25 оксида алюминия . Содержание фосфора в цеолите 4 % . Крекингу подвергают смесь бензиновых фракций н.к.-70 °С, 62-85 °С и бензина рафината с массовым соотношением 1 : 1 : 2. Температура реактора 590 °С.

Пример 6. Катализатор содержит 50 мас. % цеолита P/ZSM-5 с отношением Si/Al равным 40, 20 % бентонитовой глины , 25 мас. % оксида  
30 алюминия и 5 % аморфного алюмосиликата . Содержание фосфора в цеолите

1 %. Крекингу подвергают прямогонную бензиновую фракцию 62 - 85 °. Температура реактора 540 °С.

5 Пример 7. Аналогичен примеру 6, но катализатор содержит 35 % бентонитовой глины и 15 % оксида алюминия . Температура реактора составляет 570 °С.

Пример 8. Аналогичен примеру 2, но содержание фосфора в цеолите 2,0 мас. %.

Пример 9. Аналогичен примеру 2, но температура крекинга составляет 640 °С.

10 Повышение температуры от 540 °С до 640 °С при одинаковых условиях процесса приводит к существенному увеличению выхода более низкомолекулярных углеводородов . В результате наблюдается резкое увеличение выхода этилена в диапазоне 590-640 °С.

15 Таким образом , как следует из примеров и таблицы 2, использование предлагаемого нового эффективного катализатора крекинга нефтяных фракций обеспечивает высокие выходы легких олефиновых углеводородов (этилен , пропилен и бутилены ).

20 Кроме того , дополнительным результатом изобретения является расширение сырьевой базы за счет привлечения низкосортных бензиновых фракций для получения легких олефинов и качественных товарных бензинов .

Таблица 2

№ примера	Содержание цеолита, мас. %	Отношение Si/Al	Содержание фосфора в цеолите, мас. %	Матрица катализатора	Температура процесса, °С	Фракция	Конверсия сырья, мас. %	Выход этилена, мас. %	Выход пропилена, мас. %	Выход бутенов, мас. %	Выход олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Выход кокса, мас. %
1	40	-	1,0	золе оксида кремния 55 %, AlPO <sub>4</sub> 5 %	590	62-85 °С	33,7	7,0	9,5	5,9	20,2	1,0
2	40	150	1,0	бentonитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	62-85 °С	55,4	10,4	21,5	9,6	41,6	1,4
3	40	150	1,0	бentonитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	н.к. -70°С	39,9	7,8	10,5	6,6	24,9	1,2
4	40	150	1,0	бentonитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	бензин рафинат	49,3	8,5	17,8	9,0	35,2	1,2

5	50	40	4,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25%	590	смесь бен- зинов	62,2	12,3	21,2	10,0	43,3	1,2
6	50	40	1,0	бентонитовая глина 20% оксид алюминия 25% алюмосиликат 5 %	540	62-85 °С	49,8	5,8	14,0	9,7	29,5	0,8
7	50	40	1,0	бентонитовая глина 35% оксид алюминия 15%	570	62-85 °С	60,9	9,4	17,0	9,8	36,1	1,1
8	40	150	2,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	590	62-85 °С	63,9	10,8	17,9	9,7	38,5	1,5
9	40	150	1,0	бентонитовая глина 25% оксид алюминия 25% алюмосиликат 10 %	640	62-85 °С	68,2	14,4	17,6	7,2	39,2	2,8

∞

## Формула изобретения

## «Катализатор крекинга нефтяных фракций»

1. Катализатор крекинга нефтяных фракций, включающий  
5 модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 и матрицу, отличающийся тем,  
что цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 40 до 150, содержит от 1,0 до 4,0  
мас.% фосфора, в качестве компонентов матрицы используют оксид  
алюминия и бентонитовую глину или оксид алюминия, бентонитовую глину  
и аморфный алюмосиликат при следующем соотношении компонентов в  
10 катализаторе, мас. %: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40-50;  
оксид алюминия 15-25; бентонитовая глина 20-35 и аморфный алюмосиликат  
**0-10.**

2. Катализатор крекинга нефтяных фракций По п.1, отличающийся тем,  
что в качестве нефтяных фракций используют следующие: прямогонная  
15 бензиновая фракция 62-85°C, фракция с началом кипения - 70°C, бензин -  
рафинат, смеси указанных фракций.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/RU 2019/000972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>B01J 29/40</b> (2006.01) <b>B01J 27/14</b> (2006.01) <b>B01J 21/02</b> (2006.01) <b>B01J 29/06</b> (2006.01) <b>B01J 21/16</b> (2006.01) <b>C10G 11/05</b> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 29/40, 29/06, 27/14, 21/16, 21/02, C10G 11/05		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch (RUPTO Internal), USPTO, PAJ, Espacenet, Information Retrieval System of FIPS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6080303 A (EXXON CHEMICAL PATENTS, INC.) 27.06.2000	1, 2
A	RU 2516847 C1 (OTKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHCHESTVO TAZPROMNEFT-OMSKY NPZ") 20.05.2014	1, 2
A	CN 1042201 C (RES INST PETROLEUM PROCESSING) 24.02.1999	1, 2
A	RU 2367518 C2 (CHAINA PETROLEUM END KEMIKEL KORPOREISHN et al.) 20.09.2009	1, 2
D, A	US 5171921 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 15.12.1992	1, 2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 15 May 2020 (15.05.2020)	Date of mailing of the international search report 21 May 2020 (21.05.2020)	
Name and mailing address of the ISA/ RU	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	



***B01J 29/40 (2006.01)***  
***B01J 29/06 (2006.01)***  
***B01J 27/14 (2006.01)***  
***B01J 21/16 (2006.01)***  
***B01J 21/02 (2006.01)***  
***C10G 11/05 (2006.01)***