



(51) МПК  
*C10G 1/08* (2006.01)  
*C10G 1/10* (2006.01)  
*C10G 47/02* (2006.01)  
*C10G 47/26* (2006.01)  
*C08J 11/04* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C10G 1/08* (2023.05); *C10G 1/10* (2023.05); *C10G 47/02* (2023.05); *C10G 47/26* (2023.05); *C08J 11/04* (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2021120767, 20.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.12.2019

Дата регистрации:  
19.10.2023

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
21.12.2018 IT 102018000020818

(43) Дата публикации заявки: 24.01.2023 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 19.10.2023 Бюл. № 29

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 21.07.2021

(86) Заявка РСТ:  
IV 2019/061213 (20.12.2019)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2020/129020 (25.06.2020)

Адрес для переписки:  
101000, Москва, ул. Мясницкая, 13, стр. 5, ООО  
"Союзпатент", С.Б. Фелициной

(72) Автор(ы):

**БАЛЬДУЧЧИ, Даниеле (IT),  
 ГВИДЕТТИ, Стефания (IT),  
 СКАВЕЛЛО, Франческо (IT),  
 ВЕККИНИ, Никола (IT),  
 МАРИАНИ, Паоло (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЭНИ С.П.А. (IT),  
 ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 20160362609 A1, 15.12.2016. US  
6190542 B1, 20.02.2001. US 20110167713 A1,  
14.07.2011. JP 2009242555 A, 22.10.2009. EA 16773  
B1, 30.07.2012. RU 2481387 C2, 10.05.2013.

RU 2 805 551 C 2

RU 2 805 551 C 2

(54) СПОСОБ ГИДРОКОНВЕРСИИ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу гидроконверсии полимерной смеси и включает предварительную обработку полимерной смеси при использовании методов, выбираемых из группы, состоящей из механических методов, химических методов, термических методов или их комбинаций, для получения предварительно обработанной загрузки, которая является смешиваемой или суспендируемой в углеводородном остатке вакуумной перегонки. Смешивают упомянутую предварительно обработанную загрузку с углеводородным

остатком вакуумной перегонки. Подают в секцию гидроконверсии смеси из реагентов в суспензионной фазе маслорастворимого предшественника катализатора, содержащего молибден, причем указанный предшественник является жидким, и потока, содержащего водород, и проводят реакции гидроконверсии для производства отходящего продукта реакции. Разделяют отходящий продукт реакции в по меньшей мере одном сепараторе высокого давления и высокой температуры на паровую фазу и суспензионную фазу. Отправляют

отделенную паровую фазу в секцию обработки газа с функцией отделения жидкой фракции от газа, содержащего водород и углеводородные газы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода; при этом упомянутая жидкая фракция содержит лигроин, газойль атмосферной перегонки (AGO), газойль вакуумной перегонки (VGO). Отправляют суспензионную фазу в секцию разделения, которая обладает функцией отделения фракций масла вакуумной перегонки (VGO), тяжелого газойля вакуумной перегонки (HVGO), легкого газойля вакуумной перегонки (LVGO), газойля атмосферной перегонки (AGO) от потока тяжелых органических продуктов, которые содержат асфальтены, загрузку, не подвергшуюся превращению, катализатор и твердое вещество,

образовавшееся во время реакции гидроконверсии. Рециркулируют часть упомянутых тяжелых органических продуктов в секцию гидроконверсии или их смешивают с предварительно обработанной загрузкой до подачи на гидроконверсию; при этом остаток упомянутых тяжелых органических продуктов, который не рециркулирован в секцию гидроконверсии или не смешан с предварительно обработанной загрузкой до подачи на гидроконверсию, образует поток продуваемого вещества. Технический результат – получение легких углеводородных фракций в результате реализации суспензионных технологий гидроконверсии. 26 з.п. ф-лы, 19 пр., 4 табл., 2 ил.

R U 2 8 0 5 5 5 1 C 2

R U 2 8 0 5 5 5 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C10G 1/08* (2006.01)  
*C10G 1/10* (2006.01)  
*C10G 47/02* (2006.01)  
*C10G 47/26* (2006.01)  
*C08J 11/04* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C10G 1/08* (2023.05); *C10G 1/10* (2023.05); *C10G 47/02* (2023.05); *C10G 47/26* (2023.05); *C08J 11/04* (2023.05)

(21)(22) Application: **2021120767, 20.12.2019**(24) Effective date for property rights:  
**20.12.2019**Registration date:  
**19.10.2023**

Priority:

(30) Convention priority:  
**21.12.2018 IT 102018000020818**(43) Application published: **24.01.2023** Bull. № 3(45) Date of publication: **19.10.2023** Bull. № 29(85) Commencement of national phase: **21.07.2021**(86) PCT application:  
**IB 2019/061213 (20.12.2019)**(87) PCT publication:  
**WO 2020/129020 (25.06.2020)**

Mail address:

**101000, Moskva, ul. Myasnitskaya, 13, str. 5, OOO  
"Soyuzpatent", S.B. Felitsinoj**

(72) Inventor(s):

**BALDUCCI, Daniele (IT),  
GUIDETTI, Stefania (IT),  
SCAVELLO, Francesco (IT),  
VECCHINI, Nicola (IT),  
MARIANI, Paolo (IT)**

(73) Proprietor(s):

**ENI S.P.A. (IT),  
VERSALIS S.P.A. (IT)****(54) METHOD FOR HYDROCONVERSION OF POLYMER MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: hydroconversion of a polymer mixture.

SUBSTANCE: invention is related to a method for hydroconversion of a polymer mixture and includes pre-treatment of the polymer mixture using methods selected from the group consisting of mechanical methods, chemical methods, thermal methods or combinations thereof, to obtain a pre-treated charge that is mixed or suspended in a hydrocarbon residue under vacuum distillation. The above-mentioned pre-treated charge is mixed with the hydrocarbon residue of vacuum distillation. A mixture of reagents in the suspension phase of an oil-soluble catalyst precursor containing molybdenum, said precursor being liquid,

and a stream containing hydrogen are supplied to the hydroconversion section, and hydroconversion reactions are carried out to produce a waste reaction product. The effluent reaction product is separated in at least one high-pressure and high-temperature separator into a vapor phase and a suspension phase. The separated vapor phase is sent to a gas processing section with the function of separating the liquid fraction from the gas containing hydrogen and hydrocarbon gases containing from 1 to 4 carbon atoms; wherein said liquid fraction contains naphtha, atmospheric gas oil (AGO), and vacuum gas oil (VGO). The suspension phase is sent to the separation section, which has the function of

separating the fractions of vacuum oil (VGO), heavy vacuum gas oil (HVGO), light vacuum gas oil (LVGO), atmospheric gas oil (AGO) from the stream of heavy organic products that contain asphaltenes, the unconverted feed, the catalyst and the solid formed during the hydroconversion reaction. A portion of said heavy organic products is recycled to the hydroconversion section or mixed with the pre-treated feed prior to being sent to the hydroconversion unit;

wherein the remainder of said heavy organic products, which is not recycled to the hydroconversion section or mixed with the pre-treated feed before being supplied to the hydroconversion, forms a purge stream.

EFFECT: production of light hydrocarbon fractions as a result of the implementation of suspension hydroconversion technologies.

27 cl, 19 ex, 4 tbl, 2 dwg

R U 2 8 0 5 5 5 1 C 2

R U 2 8 0 5 5 5 1 C 2

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В данной патентной заявке притязает на приоритет итальянской патентной заявки № 102018000020818, поданной 21 декабря 2018 года, полное раскрытие которой посредством ссылки на нее включается в настоящий документ.

5 Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение попадает в сферу способов химической вторичной переработки пластмасс, которые выполняют функцию придания ценности пластмассовым материалам, в противном случае предназначенным для утилизации на полигонах для захоронения отходов или при сжигании отходов для получения энергии.

10 В частности, настоящее изобретение относится к способу гидроконверсии при использовании суспензионной технологии, которая преобразует смеси из полимеров или пластмасс в основном в углеводороды, имеющие температуру кипения, которая варьируется в диапазоне от 65°C до 170°C, также известные под наименованием лигроинового погона (фракция нефти).

15 Настоящее изобретение попадает в объем способов деполимеризации пластмасс, которые могут соответствовать подходу, относящемуся к молекулярному или химическому типу.

В соответствии с молекулярным подходом полимеры подвергаются обработке для получения мономеров, использованных вначале. Вместо этого в соответствии с химическим подходом исходя из пластмассы возможно получить структурные элементы для нефтехимической промышленности.

Настоящее изобретение соответствует подходу химической вторичной переработки, относящемуся к химическому типу, как раз именно потому, что он исходит из полимерных или пластмассовых материалов для получения в качестве продукта в основном лигроина, который представляет собой один из основных реагентов для производства пластмасс.

Предложенное решение делает возможным вставление пластмассовых материалов в контур экономики замкнутого цикла, которые в противном случае были бы предназначены для утилизации на полигонах для захоронения отходов или при сжигании отходов для получения энергии, что оказывает положительное воздействие на уменьшение потребления материалов исходного сырья как ископаемого происхождения (полимерных материалов нефтяного происхождения), так и растительного происхождения (полимерных материалов на биооснове). Таким образом данным материалам придается ценность вследствие получения легких углеводородных фракций в результате реализации суспензионных технологий гидроконверсии, например, способа гидроконверсии суспензионной технологии от компании Eni (EST).

В настоящей патентной заявке термин «полимерные смеси» подразумевает обозначение твердой смеси одного или нескольких полимеров, возможно содержащих добавки органического или неорганического происхождения.

40 В настоящей патентной заявке термин «суспензионная фаза» подразумевает обозначение смеси из жидкости и твердого вещества.

В настоящей патентной заявке термин «продувка» (purging) подразумевает обозначение органических потоков суспензионной фазы, которые содержат количество углеводородов, имеющих температуру кипения, большую или равную 540°C, составляющее более, чем 65% (масс.), количество асфальтенов, большее или равное 20% (масс.), и характеризуются содержанием твердого вещества, большим или равным 4% (масс.), при этом остаток представляет собой углеводороды, имеющие температуру кипения, заключенную в пределах между 350°C и 500°C. Продуваемые твердые вещества

(purge solids) содержат углеродистые остатки и соединения металлов, которые могут включать сульфиды переходных металлов, таких как, например, молибден, железо, никель и ванадий, и имеют субмиллиметровые размеры.

Для целей данного обсуждения термин «твердое вещество» подразумевает обозначение фракции, нерастворимой в тетрагидрофуране, что обозначается в данном тексте акронимом THF-i.

Для целей данного обсуждения термин «асфальтены» подразумевает обозначение органической фракции, растворимой в тетрагидрофуране, но нерастворимой в н-пентане.

Асфальтены классифицируют в соответствии с их нерастворимостью в н-парафинах (в типичном случае содержащих от 5 до 7 (C5 – C7) атомов углерода). Такие соединения в общем случае образованы ядрами различным образом разветвленных ароматических поликонденсатов и соединены друг с другом через линейные цепи. Данные соединения могут содержать в себе гетероатомы (S, N), которые придают им их полярную природу.

В настоящей патентной заявке термин «кек» подразумевает обозначение твердого материала при комнатной температуре, демонстрирующего характеристики стеклообразного вещества, (то есть, внешний вид кека демонстрирует характеристики стекла), которые делают его легко измельчаемым и, следовательно, транспортируемым даже на протяженные расстояния без термостатического контролирования. Данная характеристика сохраняется при температурах, находящихся в интервале, заключенном в пределах между 50°C и 60°C.

Кек является твердым при комнатной температуре, демонстрируя температуру размягчения, заключенную в пределах между 80°C и 100°C, и степень пенетрации в диапазоне от 2 дмм до 5 дмм (дмм указывает на децимиллиметры). Температура размягчения является температурой, при которой твердый кек становится мягким, и указывает на зависимость консистенции кека от температуры. Степень пенетрации измеряется в соответствии с методом ASTM-D5-06 и выражает пенетрацию, которой подвергается материал при комнатной температуре под воздействием иглы известной массы, в децимиллиметрах.

Консистенция кека обуславливается присутствием твердого вещества (THFi) при большей концентрации, чем другие потоки и присутствием асфальтеновых соединений.

Кек содержит твердые вещества, которые были прежде определены в тексте настоящей патентной заявки.

Твердое вещество кека содержит углеродистые остатки и соединения металлов, которые могут включать сульфиды переходных металлов, таких как, например, молибден, железо, никель и ванадий, и имеют субмиллиметровые размеры.

В настоящей патентной заявке термин «мальтены» подразумевает обозначение набора тех соединений, которые являются растворимыми как в тетрагидрофуране, так и в н-пентане.

В настоящей патентной заявке термин «стирольный остаток» подразумевает обозначение побочного продукта промышленного происхождения, происходящего от производства стирола и этилбензола и/или производства стирольных полимеров/сополимеров. В частности, он включает ароматические органические соединения, такие как, например, бензол, этилбензол, стирол, толуол, ксилолы, пропилбензолы, альфа-метилстирол, полиэтилбензолы, стирольные олигомеры, олигомеры сополимера SAN (стирола-акрилонитрила), полициклические ароматические углеводородные соединения (нафталин, антрацен, флуорантен и тому подобное); как коротко-цепочечные углеводороды, то есть, при содержании атомов углерода, меньшем или равном 12, так и длинно-цепочечные углеводороды, то есть, при содержании атомов углерода, равном

или большем 12, минеральные масла, содержащие атомы углерода в количестве, заключенном в пределах между 10 и 40; другие ненасыщенные соединения, такие как, например, акрилонитрил, и смеси из перечисленных выше компонентов.

5 В настоящей патентной заявке термин «фенольный остаток» подразумевает обозначение побочного продукта промышленного происхождения, происходящего от производства фенола и его производных, таких как циклогексанон и циклогексанол. В частности, фенольный остаток может содержать ароматические органические соединения, такие как фенол, крезолы, ацетофенон, кумол, альфа-метилстирол; как коротко-цепочечные углеводороды, то есть, при содержании атомов углерода, меньшем  
10 или равном 12, так и длинно-цепочечные углеводороды, то есть, при содержании атомов углерода, равном или большем 12, минеральные масла, содержащие атомы углерода в количестве, заключенном в пределах между 10 и 40, и смеси из перечисленных выше компонентов.

В настоящей патентной заявке все рабочие условия, о которых сообщается в тексте,  
15 должны пониматься как предпочтительные условия даже в случае отсутствия однозначного заявления об этом.

Для целей настоящего обсуждения термин «содержит» или «включает» также включает термин «заключается в» или «по существу состоящий из».

Для целей настоящего обсуждения определения интервалов всегда включают  
20 граничные значения, если только не будет указываться на другое.

Гидроконверсия обычно проводится исходя из тяжелых нефтесодержащих продуктов и может быть достигнута в результате использования различных технологических схем.

В настоящей патентной заявке термин «тяжелые нефтесодержащие продукты» подразумевает обозначение сырых нефтей, тяжелых сырых нефтей, битума из  
25 битуминозных песков, остатки после перегонки, тяжелые отгоняемые погоны, остатки после деасфальтизации, синтетические масла, произведенные при использовании способа Фишера-Тропша, растительные масла, масла, произведенные из кокса, и нефтеносный сланец, масла, полученные в результате термического разложения отходов, полимеров, биомассы.

30 Уровень техники

Реактор гидроконверсии традиционно может относиться к типу с неподвижным слоем, кипящим слоем или слоем, относящимся к суспензионному типу. В суспензионном реакторе катализатор диспергируется в реакционной среде и однородно распределяется  
внутри самого реактора.

35 Возможная конфигурация способа гидроконверсии тяжелых нефтепродуктов состоит из суспензионной технологии от компании Eni, которая является собственностью компании Eni и известна под обозначением акронимом EST.

Данная конфигурация обеспечивает секцию гидроконверсии, в которой в реакторы загружают катализатор на молибденовой основе, имеющий такие размеры, чтобы он  
40 был полностью диспергирован в реакционной среде для того, чтобы иметь возможность работать в суспензионной фазе. Реакция производит верхний отходящий продукт, который впоследствии отправляют в секцию сепаратора, которая включает, по меньшей мере, один фазовый сепаратор высокого давления и высокой температуры (НР/НТ).

Паровую фазу, покидающую сепаратор НР/НТ, отправляют в секцию, из которой  
45 в результате конденсирования извлекают лигроин, газойль атмосферной перегонки (AGO), газойль вакуумной перегонки (VGO) и газовый поток, обогащенный по водороду, который содержит C1 – C4 газ, и которую рециркулируют в секцию гидроконверсии за исключением газового образца, который может быть введен в отходящий продукт

реакции.

Нижний поток, покидающий сепаратор НР/НТ, находится в суспензионной фазе и отправляется в секцию разделения, которая в типичном случае включает последовательность из (серии) устройств понижения давления и температуры – таких как сепаратор среднего давления, колонна атмосферной перегонки и колонна вакуумной перегонки – в целях отделения VGO от более тяжелых продуктов.

Тяжелые нижние продукты содержат загрузку, не подвергшуюся превращению, катализатор и твердое вещество, образовавшееся во время реакции. Часть упомянутых тяжелых продуктов отправляют на вторичную переработку в секцию реакции, а остаток удаляют из способа в качестве потока продуваемого вещества (продувочного потока). Поток продуваемого вещества, в свою очередь, может быть отправлен в секцию разделения для получения плотного потока, называемого кеком, и менее плотного потока, называемого осветленным веществом. Данный последний поток может быть отправлен на вторичную переработку в секцию реакции, секцию смешивания или удален из способа.

Продукты реакции способа EST также могут быть получены исключительно в паровой фазе, как это имеет место в способе EST с отводом паровой фазы (EST-VPO), описанном в нескольких патентных заявках, соответствующих прогрессивному развитию технологии. Заявитель кратко обобщенно излагает ниже патентные заявки, которые используют технологию EST-VPO.

В публикации WO 2008/141830 описывается способ гидроконверсии тяжелых масел, при котором реакция имеет место в относящемся к барботажному типу реакторе, способном накапливать, по меньшей мере,  $50 \text{ кг/м}^3$  твердых веществ, топливом для которого являются водород или смесь из водорода и серной кислоты, в которой водород характеризуется массовой долей по отношению к загрузке, составляющей, по меньшей мере, 0,3. Концентрация молибдена, использованного в качестве катализатора, составляет, по меньшей мере, 5 кг при расчете на каждый  $1 \text{ м}^3$  загрузки.

В публикации WO 2008/141831 описывается система для гидроконверсии тяжелых масел, которая состоит из реактора накопления твердого вещества и секции отпаривания вне или внутри реактора. При внутреннем расположении секции отпаривания реактор может быть полностью или частично заполнен, и секция отпаривания может быть расположена в верхней части реактора или по ходу технологического потока ниже канала внутри реактора. При внешнем расположении секции отпаривания реактор, полностью заполненный, обеспечивает наличие контура принудительного отпаривания жидкой фазы на вторичную переработку в сам реактор. Также возможным является и наличие сепаратора в системе пар-жидкость по ходу технологического потока ниже реактора.

В публикации WO 2016/103199 описывается система для гидроконверсии тяжелых масел, включающая реактор, сепаратор в системе пар-жидкость и секцию отпаривания для продуктов превращения вне реактора. Отпаривающий газ вводят непосредственно в отходящий продукт реакции через канал для введения отпаривающего газа, расположенный в точке соединительного канала между верхом реактора и сепаратором в системе пар-жидкость, при этом упомянутый соединительный канал является наклонным, по меньшей мере, начинаясь от точки введения и идя снизу вверх под наклоном в диапазоне между 2% и 20% по отношению к горизонтальной плоскости. Канал для введения отпаривающего газа является наклонным по отношению к оси соединительного канала между верхом реактора и сепаратором в системе пар-жидкость под углом, заключенным в пределах между  $20^\circ$  и  $65^\circ$ . Течение потока отпаривающего



газа, который вводят в соединительный канал между верхом реактора и сепаратором, имеет направление от верха к низу. После отпаривания отходящий продукт отправляют в фазовый сепаратор НР/НТ для разделения жидкой фазы, также содержащей маленькое количество твердого вещества (твердого вещества, образовавшегося во время реакции, и диспергированного катализатора), которую отправляют на вторичную переработку в реактор, и паровой фазы, содержащей продукты реакции.

В публикации WO 2018/078555 описывается способ гидроконверсии тяжелых нефтесодержащих продуктов, которые вводят в реакцию в реакторе гидроконверсии, совместно со вторичной переработкой, включающей гидрирующий газ, и в присутствии подходящего для использования катализатора, производящего двухфазный отходящий продукт.

Отходящий продукт реакции подают на стадию отпаривания высокого давления и высокой температуры, которую проводят при давлении реакции, при использовании потока в качестве отпаривающего газа, характеризующегося той же самой композицией, что и газ, подаваемый в реактор; и, таким образом, производя поток в паровой фазе и поток в суспензионной фазе, содержащей тяжелые продукты и твердые вещества. Суспензию частично отправляют на вторичную переработку в секцию гидроконверсии, а частично отбирают, непрерывно формируя поток продуваемого вещества. Для обработки продуваемого вещества было разработано несколько технологических процессов в целях извлечения компонентов, которым может быть придана ценность, таких как, например, катализаторные металлы.

В публикации WO 2014/025561 описывается способ извлечения катализатора гидрокрекинга из отходящего продукта, поступающего из суспензионной зоны гидрокрекинга. В упомянутом способе предлагается разделить отходящего продукта на первый поток, содержащий растворитель и осветленное вещество (пек), и второй поток, содержащий пек и катализатор.

Разделение может иметь место в результате центрифугирования, фильтрования, декантирования или электростатического разделения. Второй поток подвергают обработке в результате выщелачивания под воздействием кислоты таким образом, чтобы экстрагировать катализатор и получить водный раствор и остаток. После этого водный раствор подвергают обработке под воздействием анионов для получения нерастворимой соли, катализатора и дополнительного количества водного раствора.

В публикации US 2013/0247406 описывается интегрированный способ, который включает:

- способ придания ценности тяжелым сырым нефтям в результате превращения их в более легкие продукты в присутствии катализатора;
- способ удаления масла, при котором тяжелые остатки и более тяжелые продукты, происходящие от обработки тяжелых сырых нефтей, разделяют под воздействием отработанного катализатора, который впоследствии будет извлечен;
- зону синтеза катализатора.

Отделение катализатора имеет место в результате обработки при использовании технологий фильтрования на мембранах и последующей ступени термического удаления летучих веществ.

В публикации WO 2009/070778 описывается технологический процесс извлечения металлов из отработанного катализатора, использованного в суспензионном способе, что придает ценность тяжелым маслам. В соответствии с публикацией WO 2009/070778 фазу, содержащую отработанный катализатор, подвергают пиролизу, а пиролизный остаток вводят в контакт с выщелачивающим раствором, содержащим аммиак, и с

воздухом для растворения металлов из групп VIB и VIII и получения суспензии под давлением. Упомянутая суспензия содержит, по меньшей мере, один растворимый комплекс металла из группы VIB и VIII, сульфат аммония и твердый остаток, содержащий, по меньшей мере, один комплекс металла из группы VB и кокс.

5 Впоследствии твердый остаток, содержащий метаванадат аммония и кокс из компримированной суспензии, отделяют и удаляют. Часть металлов из группы VIII осаждают. Осаждение проводят при предварительно определенном значении pH для селективного осаждения части комплексов металлов из групп VIB и VIII.

10 Публикация US 2010/0122938 относится к способу отделения сверхмелких твердых катализаторов гидрокрекинга от жидкой суспензии углеводородов, при этом упомянутые твердые вещества присутствуют в количестве, заключенном в пределах между 5% и 40% (масс.). Способ предусматривает следующие далее ступени:

- охлаждение суспензионного потока, содержащего углеводороды и твердые вещества, предпочтительно при температуре в диапазоне от 55°C до 75°C;

15 - смешивание упомянутого охлажденного потока с растворителем при массовом соотношении растворитель/суспензия в диапазоне от 3 : 1 до 1 : 3 для получения первой смеси, содержащей жидкие углеводороды, растворитель и поток, содержащий тяжелый углеводород, который инкапсулирует твердое вещество катализатора;

20 - разделение первой смеси в первой центрифуге для получения второй смеси, содержащей маленькую концентрацию тяжелого углеводорода, который инкапсулирует твердое вещество катализатора, и третьей смеси, содержащей тяжелый углеводород, который инкапсулирует твердое вещество катализатора;

25 - разделение второй смеси в, по меньшей мере, одной второй центрифуге для получения четвертой смеси, содержащей растворитель и жидкие углеводороды, и пятой смеси, содержащей значительную концентрацию тяжелого углеводорода, который инкапсулирует твердое вещество катализатора;

- смешивание третьей смеси и пятой смеси для получения конечной смеси;

- высушивание конечной смеси для получения смеси углеводородов с примесями в паровой фазе и твердого остатка, относящегося к типу кокса;

30 - отделение примесей от углеводородов и извлечение твердого остатка.

В публикации US 7,790,646 описывается способ превращения мелких катализаторов, присутствующих в количествах в диапазоне между 5 и 40% (масс.) и содержащихся в суспензионном потоке совместно с тяжелыми маслами в материалах, относящихся к типу кокса, из которых извлекают катализаторные металлы. Способ включает

35 следующие далее стадии:

- смешивание суспензии, содержащей тяжелые масла и отработанный катализатор, содержащий сульфиды металлов из групп VIII и VI, с растворителем, предпочтительно при объемном соотношении, заключенном в пределах между 0,5/1 и 5/1, предпочтительно при температуре в диапазоне от 25°C до 80°C, что, таким образом, приводит к

40 осаждению асфальтенов;

- отделение, предпочтительно в результате декантирования и/или центрифугирования, отработанного катализатора и осажденных асфальтенов от тяжелых масел и растворителя;

45 - превращение осажденных асфальтенов в коксообразный материал, содержащий металлы, которые будут извлечены в результате термического пиролиза.

В публикации EP 2440635 описывается способ извлечения металлов из потока, обогащенного по углеводородам, и углеродных остатков, который включает следующие далее ступени:

- отправление упомянутого потока на первичную обработку, проводимую на одной или нескольких ступенях, в ходе которой упомянутый поток подвергают обработке в присутствии разжижающего вещества в подходящем для использования аппарате при температуре в диапазоне от 80°C до 180°C и подвергают разделению в системе жидкость/ твердое вещество для получения осветленного вещества, состоящего из жидкостей и кека;

- необязательно проведение для упомянутого отделенного кека высушивания для удаления углеводородного компонента, который демонстрирует пониженную температуру кипения, при температуре в диапазоне от 300°C до 350°C из кека;

- отправление упомянутого кека, необязательно высушенного, на вторичную термическую обработку, которая включает:

○ беспламенный пиролиз при температуре, заключенной в пределах между 400°C и 800°C;

○ окисление пиролизного остатка, проводимое в условиях окисления и при температуре, заключенной в пределах между 400°C и 800°C.

В патентной заявке US 2010/0326887 описывается отделение неклеящего пека от углеводородной суспензии в результате дистилляционной обработки, которая доводит уровень содержания газойля вакуумной перегонки (VGO) в конечном продукте до менее, чем 14% (масс.). Твердые вещества концентрируют в кубе колонны для получения пека.

В публикации WO 2017/109728 описывается способ обработки потоков продуваемого вещества нефтеперерабатывающей установки, который включает следующие далее стадии:

- отбор потока продуваемого вещества из нефтеперерабатывающей установки, содержащего углеводородный компонент в суспензионной фазе, демонстрирующий температуру кипения, большую или равную 140°C, характеризующийся присутствием количеств асфальтенов, больших или равных 5% (масс.), и характеризующийся наличием уровня содержания твердого вещества, большего или равного 5% (масс.);

- смешивание при температуре, большей или равной 100°C, упомянутого продуваемого вещества со смесью из углеводородов или разжижителем, которые характеризуются совокупным уровнем содержания ароматических соединений, заключенным в пределах между 50% и 70% (масс.), и начальной температурой кипения, равной или большей в сопоставлении с температурой, при которой проводят смешивание, таким образом, чтобы получить суспензию, характеризующуюся уровнем содержания, большим или равным 10% (масс.), соединений, демонстрирующих температуру кипения  $T_{bp}$ , меньшую или равную 350°C;

- отправление упомянутой суспензии на ступень разделения в системе жидкость-твердое вещество, которая функционирует при температуре, большей или равной 100°C, разделение твердой фазы, содержащей остаточный органический компонент и твердый компонент, – кека – и жидкой фазы, содержащей твердые остатки;

- охлаждение таким образом полученной твердой фазы ниже 60°C и запасание ее, выдерживая ее при температуре, меньшей или равной 60°C.

В упомянутом способе массовое соотношение между продуваемым веществом и разжижителем варьируется в диапазоне между 1 : 0,5 и 1 : 4, а среднее время пребывания смеси во время смешивания и до разделения в системе жидкость-твердое вещество является меньшим или равным в сопоставлении с 12 часами. Как это утверждалось прежде, поток продуваемого вещества составляет величину, заключенную в пределах между 6% и 8% от свежей загрузки, таким образом, чтобы совокупная степень

превращения, которая может быть получена в нормальных рабочих условиях, варьировалась бы в диапазоне от 92% до 94%.

В литературе документируется возможность производства жидких топлив из отходов от переработки пластмассовых материалов. Используемые способы могут быть

каталитическими или термическими. Некоторые из данных документов перечисляются:

- Production of Liquid Fuels from Waste Plastics, THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, VOLUME 77, OCTOBER, 1999;

- Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels Edited by J. Scheirs and W. Kaminsky 2006 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-470-02152-7;

- Chemical Recycling of Plastic Waste (PVC and other resins); TNO-report STB-99-55 Final; Tukker, de Groot, Simins, Wiegersma; December 1999 (ASSIGNOR: European Commission, DG II).

Чисто термическое разложение полимерных отходов исследовали как в лабораторном, так и в полупромышленном масштабах.

Для класса полимеров, относящихся к стирольному типу, хорошие выходы по стиролу (большие или равные 75%) могут быть получены в результате быстрого пиролиза (деполимеризации при использовании молекулярного подхода). В целях эффективного осуществления данного способа деполимеризации и получения исходного стирольного мономера в способ необходимо подавать только полистирольную загрузку, способ не является эффективным при использовании в качестве загрузки смеси из полимеров.

Для полиэтиленов, полипропиленов и поливинилхлорида выходы мономеров являются маленькими, и в основном производятся высокомолекулярные углеводороды (масла) и газы, характеризующиеся высокой теплотворной способностью. Это говорит о невозможности деполимеризации полимеров, таких как полиэтилены, полипропилены и поливинилхлорид, до мономеров или до структурных элементов в цепочке производства пластмасс.

С другой стороны, упомянутые классы полимеров, подвергнутых обработке в смеси, образуют низкокачественные топливные масла, которые должны быть облагорожены в целях придания ценности исходя из их низшей теплоты сгорания топлива. Поэтому в данном случае обсуждается низкоэффективная вторичная переработка пластмасс в энергию. Кроме того, еще стимулируется образование в качестве побочного продукта кокса, который становится причиной обрастания соответствующих установок и невозможности непрерывного функционирования. Вследствие данных критических аспектов данный способ не применяется в промышленном масштабе.

Каталитические способы превращения пластмасс имеют различную природу и обычно предусматривают термическую предварительную обработку пластмассового материала в целях получения тяжелого углеводорода (тяжелого масла), который может быть подан в способ каталитической гидроконверсии для производства углеводородов, в том числе лигроинового погона.

#### Раскрытие изобретения

Для данной цели заявитель обнаружил способ гидроконверсии полимерных смесей, который включает следующие далее стадии:

- предварительная обработка полимерной смеси при использовании методов,

выбираемых из механических методов, химических методов, термических методов или их комбинаций, для получения предварительно обработанной загрузки;

- смешивание упомянутой предварительно обработанной загрузки с углеводородным остатком вакуумной перегонки, необязательно предварительно нагретым, для получения

смеси из реагентов;

- подача в секцию гидроконверсии смеси из реагентов в суспензионной фазе, предшественника катализатора, содержащего молибден, и потока, содержащего водород, и проведение реакции гидроконверсии для производства отходящего продукта реакции;

- разделение отходящего продукта реакции в, по меньшей мере, одном сепараторе высокого давления и высокой температуры на паровую фазу и суспензионную фазу;

- после этого отправление отделенной паровой фазы в секцию обработки газа, обладающую функцией отделения жидкой фракции от газа, содержащего водород и углеводородные газы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода; при этом упомянутая жидкая фракция содержит лигроин, газойль атмосферной перегонки (AGO), газойль вакуумной перегонки (VGO);

- после этого отправление суспензионной фазы в секцию разделения, которая обладает функцией отделения фракций масла вакуумной перегонки (VGO), тяжелого газойля вакуумной перегонки (HVGO), легкого газойля вакуумной перегонки (LVGO), газойля атмосферной перегонки (AGO) от потока тяжелых органических продуктов, которые содержат асфальтены, загрузку, не подвергшуюся превращению, катализатор и твердое вещество, образовавшееся во время реакции гидроконверсии;

- отправление части упомянутых тяжелых органических продуктов для вторичной переработки (рециркуляцию части упомянутых тяжелых органических продукт) в секцию гидроконверсии или их смешивание с загрузкой, подвергнутой предварительной обработке, до подачи на гидроконверсию и с остатком для получения потока продуваемого вещества.

Один дополнительный вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой смесь из полимеров в твердой фазе, которая содержит:

- один или несколько полимеров, предпочтительно все из полимеров, выбираемых из:

- этиленовых полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена низкой плотности (LDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена очень низкой плотности (VLDPE), полиэтилена сверхнизкой плотности (ULDPE), металлоценового каталитического полиэтилена (m-PE), полимеров этилена-винилацетата (EVA) и их смесей;

- пропиленовых полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полипропилена (PP) или каучуков этилена-пропилена-диенового мономера (EPDM) и их смесей;

- стирольных полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полистирола (PS), вспениваемого полистирола (EPS), ударопрочного полистирола (HIPS), полимеров акрилонитрила-стирола-бутадиена (ABS), стирольных сополимеров акрилонитрила (SAN), блок-сополимера стирола-бутадиена-стирола (SBS), блок-сополимеров стирола-этилена-бутилена-стирола (SEBS) и их смесей;

- винилхлоридных полимеров или сополимеров или винилидендихлоридных сополимеров, их смесей, предпочтительно выбираемых из поливинилхлорида (PVC), поливинилиденхлорида (PVDC) и их сополимеров и их смесей;

- сложных полиэфиров, предпочтительно выбираемых из поликарбоната (PC), полиэтилентерефталата (PET), политриметилентерефталата (PTT), полибутилентерефталата (PBT), полимолочной кислоты (PLA), поли(L-молочной кислоты) (PLLA), поли(D-молочной кислоты) (PDLA), поли(D,L-молочной кислоты)

(PDLA), полигидроксиалканоата (ПНА) и их смесей;

○ полиамидов, предпочтительно выбираемых из нейлона 6 (РА6), нейлона 66 (РА66), нейлона 46 (РА46), нейлона 12 (РА12);

○ полимеров, содержащих уретановые связи и предпочтительно выбираемых из полиуретанов (PU), содержащих алифатические или ароматические группы или группы сложного эфира или простого эфира или мочевины, и их смесей;

○ произведенных из целлюлозы полимеров, предпочтительно выбираемых из нитрата целлюлозы, ацетата целлюлозы, ацетата-бутирата целлюлозы, пропионата целлюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, бензилцеллюлозы и регенерированной целлюлозы и их смесей;

○ их смесей,

- возможно добавки органического или неорганического происхождения, обладающие, например, функцией антиоксидантов, термостабилизаторов, антацидов, зародышеобразователей, УФ-стабилизаторов, веществ, препятствующих слипанию, веществ, понижающих трение, веществ, препятствующих проскальзыванию, пластификаторов, наружных смазок, разделительных веществ, антипиренов, полимерных технологических добавок, красителей (органических и неорганических), антистатиков, сшивателей, добавок, содействующих сшиванию, масел для наполнения, ускорителей вулканизации, противоозонотарителей и их смесей.

В выгодном случае при использовании описанного и заявленного способа возможно продемонстрировать гибкость загрузок в способе гидроконверсии и возможность химической вторичной переработки полимеров, при этом лигроин находится в основании нефтехимической цепочки. Данным образом возможно придать ценность бросовому продукту в результате вторичной переработки пластмасс или полимеров.

Описанный и заявленный способ делает возможным увеличение лигроиновой фракции благодаря превращению полимерной загрузки.

Кроме того, он концентрирует неорганические компоненты, присутствующие в первоначальной полимерной смеси, в твердых остатках без загрязнения углеводородных продуктов. Продукты, полученные при использовании способа гидроконверсии полимерных смесей, приводят к производству мономеров, включаемых в цепочку синтеза пластмассовых материалов, подходящих для использования в каждой области применения.

Один из основных недостатков производства продуктов в результате механической вторичной переработки пластмассовых материалов представляется тем, что не всегда возможно предназначить продукт, полученный в результате механической вторичной переработки, для той же самой области применения, из которой были произведены отходы. Собственно говоря, существуют области применения, которые являются очень чувствительными к загрязнению, присутствующему в потоках сбора отходов, (например, «пищевые» области применения, то есть, наличие контакта с пищей).

Вместо этого при использовании описанного способа производят лигроин, который может быть использован в цепочке поставок для синтеза полимеров, которые также могут быть использованы в «пищевых» областях применения (от которых происходит наибольшая доля отходов после использования продуктов и изделий).

Технология гидроконверсии или EST включает в себя характеристические преимущества способов химической вторичной переработки в результате гидроконверсии во всех случаях при избегании одного из основных критических аспектов, который представляет собой дезактивирование катализатора вследствие примесей, введенных при использовании загрузки полимера.

Говоря подробно, в результате гидроконверсии пластмассовых материалов при использовании гидроконверсии или при использовании технологии EST имеют место:

- высокий выход лигроина;
- узкое распределение исходящих продуктов;
- 5 - высокое качество продукта (высокое соотношение Н/С, низкий уровень содержания ароматических соединений);
- возможность использования гетерогенной смеси из полимерных материалов в качестве загрузки.

Краткое описание чертежей

10 Дополнительные цели и преимущества настоящего изобретения станут восприниматься более ясно исходя из следующего далее описания изобретения и прилагающихся фигур, приведенных исключительно в порядке неограничивающего примера, которые представляют собой предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения.

15 Фиг. 1 демонстрирует один предпочтительный вариант осуществления способа, соответствующего настоящему изобретению, в котором смесь из полимеров (1) подают в секцию предварительной обработки (G); после этого смесь, подвергнутую предварительной обработке, смешивают в (F) с остатком вакуумной перегонки (14) и предшественниками катализаторов (2) совместно с тяжелым продуктом (12) и продуктом 20 осветленного вещества (11) для получения, таким образом, смеси из реагентов (15).

После этого смесь из реагентов (15) подают в реактор гидроконверсии (A) совместно с потоком, содержащим водород. Отходящий продукт реакции подают в сепаратор высокого давления и высокой температуры (B), который образует газовый поток (5) и суспензию (7). Газ (5) подают в секцию обработки (C), где газовый поток, содержащий 25 водород (4), отделяют от лигроина, газойля атмосферной перегонки (AGO) и газойля вакуумной перегонки (VGO) (жидкой фракции), указанной в позиции 6. Часть газового потока, содержащего водород, выдувают (16), в то время как остальную часть (4) смешивают с подпиточным водородом (3), а получающийся в результате поток подают в реактор гидроконверсии (A), по меньшей мере, один газ насыщения (13) отбирают с 30 газовой вторичной переработки (газовой рециркуляции) и подают в низ сепаратора высокого давления и высокой температуры (B).

Суспензию (7) подают в секцию разделения (D) для отделения газойля вакуумной перегонки (VGO) от тяжелого продукта, который частично отправляется на рециркуляцию в секцию смешивания (12, F), а частично образует поток продуваемого 35 вещества (9). Продуваемое вещество подвергают разделению в системе жидкость-твердое вещество (E), где тяжелую или плотную фазу (10) отделяют от легкой фазы или фазы осветленного вещества (11), которую рециркулируют в секцию смешивания (F).

Фиг. 2 иллюстрирует один предпочтительный вариант осуществления способа, 40 соответствующего настоящему изобретению, в котором предшественники катализатора (2) подают в секцию гидроконверсии (A); часть тяжелого продукта рециркулируют в реактор гидроконверсии (A), продукт осветленного вещества (11) рециркулируют в реактор гидроконверсии (A). Остальная часть способа подобна тому, что описывается на фиг. 1.

45 Наилучший способ осуществления изобретения

Теперь способ гидроконверсии полимерных смесей, который представляет собой цель настоящей патентной заявки, будет описываться подробно, также и при обращении к фиг. 1 и фиг. 2.

Смесь из полимеров (1) подходящим для использования образом подвергают предварительной обработке, после этого ее смешивают с остатком вакуумной перегонки (14). Предшественники катализатора (2) могут быть поданы в смеситель (F) или в реактор гидроконверсии (A). После этого смесь (15) подвергают реакции гидроконверсии, производящей углеводороды, имеющие меньшую температуру кипения, чем исходная загрузка. В частности, наблюдают превращение смеси из полимеров в углеводородные продукты, имеющие температуры кипения предпочтительно в диапазоне от 65°C до 170°C, которые также известны под наименованием лигроинового погона (фракция нефти).

В настоящей патентной заявке термин «остаток вакуумной перегонки» подразумевает обозначение остаточного потока промышленного происхождения, который остается после вакуумной перегонки запаса сырых нефтей, поступающих на нефтеперерабатывающее предприятие.

Для целей настоящего изобретения смесь из полимеров, смешанных с остатком вакуумной перегонки, содержит полимерные отходы, происходящие, например, от цикла сортировки разнородных твердых городских пластмассовых отходов, от отбора из несортированных твердых городских отходов, от отходов от промышленной, ремесленной, торговой и сельскохозяйственной деятельности. Подвергнутые обработке полимерные смеси находятся в твердой фазе и содержат:

- один или несколько полимеров, предпочтительно все полимеры, выбранные из следующих далее классов:

○ этиленовых полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена низкой плотности (LDPE), линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена очень низкой плотности (VLDPE), полиэтилена сверхнизкой плотности (ULDPE), металлоценового каталитического полиэтилена (m-PE), полимеров этилена-винилацетата (EVA) и их смесей;

○ пропиленовых полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полипропилена (PP) или каучуков этилена-пропилена-диенового мономера (EPDM) и их смесей;

○ стирольных полимеров или сополимеров, их смесей; предпочтительно выбираемых из полистирола (PS), вспениваемого полистирола (EPS), ударопрочного полистирола (HIPS), полимеров акрилонитрила-стирола-бутадиена (ABS), стирольных сополимеров акрилонитрила (SAN), блок-сополимера стирола-бутадиена-стирола (SBS), блок-сополимеров стирола-этилена-бутилена-стирола (SEBS) и их смесей;

○ винилхлоридных полимеров или сополимеров или винилиденхлоридных сополимеров, их смесей, предпочтительно выбираемых из поливинилхлорида (PVC), поливинилиденхлорида (PVDC) и их сополимеров и их смесей;

○ сложных полиэфиров, предпочтительно выбираемых из поликарбоната (PC), полиэтилентерефталата (PET), политриметилентерефталата (PTT), полибутилентерефталата (PBT), полимолочной кислоты (PLA), поли(L-молочной кислоты) (PLLA), поли(D-молочной кислоты) (PDLA), поли(D,L-молочной кислоты) (PDLLA), полигидроксикапроата (PHA) и их смесей;

○ полиамидов, предпочтительно выбираемых из нейлона 6 (PA6), нейлона 66 (PA66), нейлона 46 (PA46), нейлона 12 (PA12);

○ полимеров, содержащих уретановые связи и предпочтительно выбираемых из полиуретанов (PU), содержащих алифатические или ароматические группы или группы сложного эфира или простого эфира или мочевины, и их смесей;



○ произведенных из целлюлозы полимеров, предпочтительно выбираемых из нитрата целлюлозы, ацетата целлюлозы, ацетата-бутирата целлюлозы, пропионата целлюлозы, этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, бензилцеллюлозы и регенерированной целлюлозы и их смесей;

5 ○ их смесей,

- возможно добавки органического или неорганического происхождения, обладающие, например, функцией антиоксидантов, термостабилизаторов, антацидов, зародышеобразователей, УФ-стабилизаторов, веществ, препятствующих слипанию, веществ, понижающих трение, веществ, препятствующих проскальзыванию, пластификаторов, наружных смазок, разделительных веществ, антипиренов, полимерных технологических добавок, красителей (органических и неорганических), антистатиков, сшивателей, добавок, содействующих сшиванию, масел для наполнения, ускорителей вулканизации, противоозонстарителей и их смесей.

15 Неорганический компонент полимерной смеси (состоящий из золы) и полимеры, не подвергшиеся превращению, вместо этого концентрируются во фракции, обозначаемой как ТНФ-і, (нерастворимой в тетрагидрофуране).

Одна предпочтительная смесь содержит 35 – 60% (масс.) полиэтилена (PE), 15 – 40% (масс.) полипропилена (PP), 0 – 25% (масс.) полистирола (PS), 0 – 15% (масс.) полиэтилентерефталата (PET), 0 – 5% (масс.) поливинилхлорида (PVC), 0 – 15% (масс.) неорганических загрузок.

Полимерные смеси смешивают с остатком вакуумной перегонки предпочтительно при 5% (масс.), более предпочтительно при 20% (масс.).

Способ, который представляет собой цель настоящей патентной заявки, включает несколько стадий, в числе которых стадию предварительной обработки полимерной смеси (G), которая имеет своей целью получение полимерной смеси, смешиваемой или суспендируемой в остатке вакуумной перегонки (масле вакуумной перегонки); и стадию гидроконверсии (A) смеси из реагентов для производства углеводородных продуктов, в числе которых предпочтительно фракцию лигроиновых погонов. Лигроин находится в основании нефтехимической цепочки и, таким образом, делает возможным придание ценности бросовому продукту от вторичной переработки пластмасс или полимеров.

30 Полимерная смесь (1) может быть подвергнута предварительной обработке при использовании методов, выбираемых из механических методов, химических методов, термических методов или их комбинаций, в секции предварительной обработки (G) для получения загрузки, подвергнутой предварительной обработке.

35 В число предпочтительных механических предварительных обработок входит измельчение, также низкотемпературное, полимерной смеси в целях уменьшения среднего размера для самой загрузки  $D_{50}$  до значения, меньшего или равного 1 мм.

40 Распределение частиц по размерам для измельченной полимерной смеси оценивали, используя измерения светорассеяния, проводимые при использовании устройства Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Размер ( $M_{T50}$  или  $D_{50}$ ) измеряется при использовании лазерного гранулометра и представляет собой диаметр, соответствующий 50% (масс.) частиц, имеющих меньший диаметр, и 50% (масс.) частиц, имеющих больший диаметр.

45 В число предпочтительных химических предварительных обработок входят соответствующие варианты, выбираемые из:

- получения полимерной смеси в кислотной или основной атмосфере при комнатной температуре, предпочтительно выбираемой из водного раствора  $H_2SO_4$  при 10% (масс./

масс.), водного раствора NaOH при 10% (масс./масс.), водного раствора Ca(OH)<sub>2</sub> при 10% (масс./масс.);

- приготовления полимерной смеси с углеводородными соединениями при низкой или высокой молекулярной массе при комнатной температуре; предпочтительно  
5 выбранных из «стирольных остатков» и/или «фенольных остатков».

В число предпочтительных термических предварительных обработок входит метод, который включает нагревание полимерной смеси до температуры T, большей или  
равной 200°C, в инертной окружающей среде, возможно, также при использовании  
10 оборудования, такого как экструдеры, что, таким образом, делает возможным достижение однородного смешивания полимерных компонентов и наилучшего последующего смешивания с маслом вакуумной перегонки.

Предварительные обработки предпочтительно могут быть объединены друг с другом в целях получения наилучшей устойчивости конечных раствора или суспензии.

Предварительные обработки также могут быть объединены друг с другом, причем  
15 предпочтительные комбинации представляют собой нижеследующее:

- полимерную смесь измельчают, также при использовании низкотемпературного  
измельчения, в целях уменьшения среднего размера для самой загрузки D<sub>50</sub> до значения,  
меньшего или равного 1 мм; после этого измельченную полимерную смесь добавляют  
20 к кислотам или основаниям при комнатной температуре, предпочтительно выбираемым из водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 10% (масс./масс.), водного раствора NaOH при 10% (масс./масс.), водного раствора Ca(OH)<sub>2</sub> при 10% (масс./масс.), стирольным остаткам и/или фенольным остаткам; или

- полимерную смесь измельчают, также при использовании низкотемпературного  
25 измельчения, в целях уменьшения среднего размера для самой загрузки D<sub>50</sub> до значения, меньшего или равного 1 мм; после этого измельченную полимерную смесь повторно нагревают до температуры T, большей или равной 200°C, в инертной окружающей среде; или

- полимерную смесь нагревают до температуры, большей или равной 200°C, в  
30 инертной атмосфере, после этого нагретую полимерную смесь добавляют к кислотам или основаниям при комнатной температуре, предпочтительно выбираемым из водного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 10% (масс./масс.), водного раствора NaOH при 10% (масс./масс.), водного раствора Ca(OH)<sub>2</sub> при 10% (масс./масс.), стирольным остаткам и/или фенольным  
35 остаткам.

Сразу после предварительной обработки загрузки она может быть смешана в секции  
смешивания (F) с углеводородным остатком вакуумной перегонки, необязательно  
предварительно нагретым, для получения смеси из реагентов, которая впоследствии  
может быть подана в секцию гидроконверсии в суспензионной фазе (A). В данной фазе  
40 также может быть добавлен предшественник катализатора, содержащий молибден; в противном случае упомянутый предшественник может быть добавлен в реактор.

Смесь, полученную таким образом, и, возможно, предшественники подают совместно  
с потоком, содержащим водород, в реактор гидроконверсии (A) для проведения реакции  
гидроконверсии, производящей отходящий продукт реакции.

Предпочтительно реактор гидроконверсии в суспензионной фазе представляет собой  
45 барботажную колонну. Могут быть использованы один или несколько реакторов гидроконверсии, расположенных параллельно; подобным образом могут быть использованы один или несколько параллельно расположенных сепараторов высокого давления и высокой температуры.

Предпочтительно в сепаратор высокого давления и высокой температуры подают часть водородсодержащего газа вторичной переработки (13).

Отходящий продукт реакции может быть разделен в, по меньшей мере, одном сепараторе высокого давления и высокой температуры (В) на паровую фазу и суспензионную фазу. Отделенная паровая фаза впоследствии может быть отправлена в секцию вакуумной обработки (С), обладающую функцией отделения жидкой фракции от водородсодержащего газа.

Секция обработки пара функционирует при постепенно уменьшающихся давлении и температуре.

Упомянутая секция может включать теплообменники, перемежаемые промывной колонной, в которой используют VGO в качестве растворителя, сепаратором высокого давления и средней температуры, сепаратором высокого давления и низкой температуры.

Из секции обработки пара извлекают лигроин, газойль атмосферной перегонки (AGO), газойль вакуумной перегонки (VGO) и газовый поток, обогащенный по водороду, который содержит углеводородные газы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, и который отправляют на вторичную переработку в секцию гидроконверсии (4) за исключением газового образца, который может быть подан в сепаратор высокого давления и высокой температуры (В).

Суспензионная фаза впоследствии может быть отправлена в секцию разделения (D), которая обладает функцией отделения фракций газойля вакуумной перегонки (VGO), тяжелого газойля вакуумной перегонки (HVGO), легкого газойля вакуумной перегонки (LVGO), газойля атмосферной перегонки (AGO) от потока тяжелых органических продуктов, которые содержат асфальтены, загрузку, не подвергшуюся превращению, катализатор и твердое вещество, образовавшееся во время реакции гидроконверсии.

Упомянутая секция разделения жидкости (D) предпочтительно может включать последовательность из устройств уменьшения давления и температуры. На первой стадии суспензию подают в сепаратор высокой температуры и низкого давления, который исполняет функцию накопителя; на второй стадии отделенную паровую фазу подают в колонну предварительного мгновенного испарения, в конечном счете, кубовый ток подают в отпарную колонну для отделения легких масел и, в заключение, на третьей стадии обогащенный поток, покидающий отпарную колонну, подают в колонну вакуумной перегонки; в альтернативном варианте, отпарная колонна отсутствует, и кубовый поток подают в колонну вакуумной перегонки. Из вакуумной колонны извлекают фракцию газойля вакуумной перегонки (VGO), фракцию легкого газойля вакуумной перегонки (LVGO), фракцию тяжелого газойля вакуумной перегонки (HVGO), промывное масло и остаток вакуумной перегонки. Остаток вакуумной перегонки покидает куб вакуумной колонны и является обогащенным по асфальтенам, твердым веществам, металлам и катализаторам и образует поток тяжелых продуктов.

Одну часть тяжелых продуктов (12, фиг. 1) отправляют на вторичную переработку в секцию смешивания (F) или в секцию гидроконверсии в суспензионной фазе (12, фиг. 2), в то время как остальная часть образует поток продуваемого вещества (9).

Описанный и заявленный способ может включать дополнительную стадию переработки продуваемого вещества, которая обеспечивает обработку в виде разделения в системе жидкость-твердое вещество, выбираемую из седиментации, фильтрования или центрифугирования.

В первом способе разделения продуваемое вещество может быть нагрето до температуры, большей или равной 185°C и составляющей не более, чем 220°C, предпочтительно находящейся в диапазоне между 200°C и 220°C.

Впоследствии горячее продуваемое вещество может быть охлаждено в результате поступательного и контролируемого уменьшения температуры до минимальной температуры 100°C, предпочтительно заключенной в пределах между 100°C и 170°C, более предпочтительно заключенной в пределах между 100°C и 160°C, без проведения перемешивания продуваемого вещества таким образом, чтобы получить легкую фазу (осветленное вещество) и тяжелую фазу (кек) в зависимости от плотности.

Контролируемое уменьшение температуры может происходить различным образом:

- при использовании имеющего надлежащий размер и термостатированного резервуара, например, резервуара, термостатированного при использовании горячего масла, или

- в результате смешивания декантируемого теплого потока, например, нагретого продуваемого вещества, с холодным потоком, например, осветленным веществом, который может иметь температуру, находящуюся в диапазоне от 200°C до 80°C, с учетом надлежащего теплового баланса системы для вычисления их расходов.

Контролируемое уменьшение температуры имеет значение, находящееся в диапазоне от 3°C в минуту до 10°C в минуту, предпочтительно от 5°C в минуту до 10°C в минуту, более предпочтительно составляющее 10°C в минуту.

Охлажденное продуваемое вещество может быть подвергнуто осаждению, например, в резервуаре статической седиментации (E); во время статической седиментации температура должна быть такой, чтобы сделать асфальтены нерастворимыми и в то же самое время сделать часть в виде осветленного вещества подвижной, что делает возможным ее экстрагирование.

В температурном диапазоне, заключенном в пределах между 100°C и 160°C, отделение плотной фазы (кека) является оптимальным.

Во время фазы седиментации продуваемое вещество не встряхивают. Седиментация образует легкую фазу, называемую осветленным веществом, и тяжелую фазу, называемую кеком, в зависимости от плотности.

Время, требуемое для образования тяжелой фазы или кека, может находиться в диапазоне от предпочтительно 15 минут до 2 часов, более предпочтительно оно находится в диапазоне между 20 минутами и 1 часом. Скорость седиментации предпочтительно заключена в пределах между 85 мм/час и 300 мм/час.

Произведенный кек является «стеклообразным» при комнатной температуре, демонстрируя температуру размягчения, которая может находиться в диапазоне от 80°C до 100°C, и пенетрацию 2 дмм.

Консистентность кека обуславливается присутствием твердого вещества (ТНFi) при большей концентрации, чем другие потоки и присутствием асфальтовых соединений.

Осветленное вещество (11), полученное таким образом, предпочтительно может быть отправлено на вторичную переработку в секцию смешивания (F) или в секцию гидроконверсии (A).

В одном альтернативном способе разделения продуваемое вещество смешивают при температуре, большей или равной 100°C, со смесью из углеводов или разжижителем, которые характеризуются совокупным уровнем содержания ароматических соединений, находящимся в диапазоне от 50% до 70% (масс.), и начальной температурой кипения, равной или большей в сопоставлении с температурой, при которой проводят смешивание, таким образом, чтобы получить суспензию, характеризующуюся уровнем содержания, большим или равным 10% (масс.), соединений, демонстрирующих температуру кипения  $T_{bp}$ , меньшую или равную 350°C.

После этого упомянутую суспензию подвергают воздействию ступени разделения в

системе жидкость-твердое вещество, которая функционирует при температуре, большей или равной 100°C, что обеспечивает разделение твердой фазы, содержащей остаточный органический компонент и твердый компонент, – кека и жидкой фазы, содержащей твердые остатки.

5 Разделение в системе жидкость-твердое вещество предпочтительно проводят в результате фильтрования или при использовании устройства для центробежного декантирования (центрифугирования), которое функционирует при температуре. За разделением следуют охлаждение твердой фазы (кека), полученной таким образом, ниже 60°C, включая верхнюю границу, и выдерживание ее при температуре, меньшей  
10 или равной 60°C.

Катализатор, использованный во время реакции гидроконверсии, образуется «по месту» под воздействием маслорастворимого предшественника, содержащего Мо, который может быть подан в реактор гидроконверсии в жидкой фазе непосредственно совместно с загрузкой или в смеситель совместно с остатком вакуумной перегонки.  
15 Обычно используемый предшественник состоит из раствора соли, полученной из Мо и 2-этилгексановой кислоты, (2-этилгексаноата), содержащего 15,5% (масс.) Мо.

Предшественник катализатора представляет собой жидкость и вступает в реакцию с сульфидом, поступающим из загрузки, и водородом, присутствующим в реакторе, образуя MoS<sub>2</sub> (твердый молибденит, тонкодиспергированный в жидкой фазе) в виде  
20 ламелл.

Реакторы гидроконверсии могут функционировать в температурном диапазоне, заключенном в пределах между 420°C и 440°C, при давлении, заключенном в пределах между 155 атм и 160 атм.

Сепараторы высокого давления и высокой температуры функционируют в тех же  
25 самых рабочих условиях, что и реакторы гидроконверсии, за исключением потерь напора и тепловых потерь вдоль магистрали, которая соединяет реакторы с сепараторами.

Теперь будут описываться некоторые примеры применения настоящего изобретения, которые имеют исключительно описательное и неограничивающее назначение, и  
30 которые представляют собой предпочтительные варианты осуществления.

#### Примеры

##### Описание полимерной загрузки

Полимерная загрузка, использованная в следующих далее примерах и обозначенная термином PLASMIX, представляет собой смесь, поступающую из сортировки отдельного  
35 сбора пластмассовой упаковки. Данные материалы имеют своим происхождением промышленные остатки и/или утильсырье.

В частности, подвергали испытаниям выходной продукт неотобранной фракции со способа сортировки, состоящий из смеси гетерогенных пластмасс, большей частью, полиолефинов.

40 Смесь состоит из чешуек, имеющих размеры  $D_{50} > 1$  см, и характеризуется кажущейся плотностью 200 кг/м<sup>3</sup> согласно измерению в соответствии с методом ASTM D1895-96. Описанная загрузка является нерастворимой в тетрагидрофуране.

Во всех примерах смесь из полимеров или пластмасс (полимерная загрузка) содержит  
45 35 – 60% (масс.) полиэтилена (PE), 15 – 40% (масс.) полипропилена (PP), 0 – 25% (масс.) полистирола (PS), 0 – 15% (масс.) полиэтилентерефталата (PET), 0 – 5% (масс.) поливинилхлорида (PVC), 0 – 15% (масс.) неорганических загрузок.

Смеси из полимеров или пластмасс смешивают с остатком вакуумной перегонки

предпочтительно при 5% (масс.) по отношению к остатку вакуумной перегонки.

Пример 1. Механическая предварительная обработка в результате измельчения

Для измельчения использовали устройство Retsch Mill, имеющее диаметр ротора 130 мм и снабженное двигателем на 1,5 кВт, при следующих далее рабочих условиях:

- 5 - число оборотов в минуту = 1500
- времена измельчения = 10 минут при расчете на 100 граммов продукта
- сетка «с пределом пропускания» 2,5 мм; сетка с пределом пропускания может иметь «отверстия» различных размеров в зависимости от получаемой конечной гранулометрии. Мелкоячеистые сетки предполагают более продолжительные времена при наличии
- 10 риска перегревания материала и «смятия» всей сетки. 2,5 мм представляет собой компромисс, который заявители идентифицировали для данного типа начальной мелкой фракции производственных отходов.
- измельчение полимерной загрузки приводило к производству распределения частиц по размерам, характеризующегося значением  $D_{50} < 1$  мм.

- 15 Пример 2. Механическая предварительная обработка в результате низкотемпературного измельчения

Для измельчения использовали устройство Retsch Mill ZM200, снабженное ультрацентрибежным ротором с кольцевыми ситами, при потреблении тока 1300 Вт и скорости вращения в диапазоне между 6000 и 18000 об./мин. Рабочие условия:

- 20 - дозирование материала через пробоотборник Retsch DR100 при скорости подвижного органа 5
- число оборотов = 10000
- время измельчения = 60 минут при расчете на 15 – 20 граммов продукта
- кольцевое сито на 0,12 мм
- 25 - добавление сухого льда к ротору для охлаждения
- сборный резервуар аспирационного циклона
- измельчение полимерной загрузки приводило к производству распределения частиц по размерам, характеризующегося значением  $D_{50} < 0,2$  мм.

- 30 Пример 3. Химическая предварительная обработка

100 мл водного раствора NaOH при 10% (масс./масс.) приготавливают при комнатной температуре в стеклянной колбе. К данному раствору добавляют полимерную загрузку при 5% (масс./масс.). Это означает то, что из 100 граммов смеси из реагентов 5 граммов представляют собой полимерную смесь, а 95 граммов представляют собой остаток вакуумной перегонки. Систему первоначально перемешивают при использовании якоря мешалки, а впоследствии таким образом полученную суспензию оставляют в состоянии

35 покоя на протяжении 12 часов.

Пример 4. Химическая предварительная обработка

100 мл водного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при 10% (масс./масс.) приготавливают при

40 комнатной температуре в стеклянной колбе. К данному раствору добавляют полимерную загрузку при 5% (масс./масс.). Систему первоначально перемешивают при использовании якоря мешалки, а впоследствии таким образом полученную суспензию оставляют в состоянии покоя на протяжении 12 часов.

Пример 5. Химическая предварительная обработка

45 100 мл водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 10% (масс./масс.) приготавливают при комнатной температуре в стеклянной колбе. К данному раствору добавляют полимерную загрузку при 5% (масс./масс.). Систему первоначально перемешивают при использовании якоря мешалки, а впоследствии таким образом полученную суспензию оставляют в состоянии

покоя на протяжении 12 часов.

Предварительные обработки, о которых сообщается в примерах 2 – 3 – 4, также повторяли при добавлении к различным водным растворам 10% (масс./масс.) и 20% (масс./масс.) полимерной загрузки.

5 Пример 6. Химическая предварительная обработка

100 мл водного раствора NaOH при 10% (масс./масс.) приготавливают при комнатной температуре в стеклянной колбе. К данному раствору добавляют полимерную загрузку при 5% (масс./масс.). Систему первоначально перемешивают при использовании якоря мешалки, а впоследствии таким образом полученную суспензию оставляют в состоянии  
10 покоя на протяжении 12 часов. Суспензию отфильтровывают для удаления водной фазы; твердую фазу, оставшуюся на фильтре, высушивают в печи при 120°C на протяжении одной ночи.

Предварительную обработку, о которой сообщается в примере 5, также повторяли при использовании раствора Ca(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

15 Пример 7. Химическая предварительная обработка

45 граммов «стирольного остатка» нагревают до 120°C, выдерживая перемешивание на протяжении 2 часов, после чего добавляют 15 граммов полимерной загрузки. Смесь выдерживают при 120°C на протяжении 16 часов при хранении в азотной атмосфере.

Пример 8. Химическая предварительная обработка

20 11 тонн «стирольного остатка» перегоняют, получая фракцию, содержащую соединения, демонстрирующие температуры кипения, составляющие более, чем 350°C. После этого данную тяжелую фракцию нагревают до 200°C, механически перемешивают и добавляют 5% полимерной загрузки. Вслед за этим смесь охлаждают и располагают в ультразвуковой ванне при 50°C на протяжении 2 часов.

25 Пример 9. Химическая предварительная обработка

11 тонн «стирольного остатка» перегоняют, получая фракцию, содержащую соединения, демонстрирующие температуры кипения, составляющие менее, чем 350°C. После этого данную тяжелую фракцию нагревают до 120°C, механически перемешивают и добавляют 5% полимерной загрузки. Вслед за этим смесь охлаждают и располагают  
30 в ультразвуковой ванне при 50°C на протяжении 2 часов.

Пример 10. Термическая предварительная обработка

20 г полимерной загрузки располагают в печи с азотной вентиляцией при 200°C на протяжении 16 часов.

Пример 11. Термическая предварительная обработка

35 20 г полимерной загрузки располагают в печи с азотной вентиляцией при 250°C на протяжении 16 часов.

Пример 12. Термическая предварительная обработка

20 г полимерной загрузки располагают в печи с азотной вентиляцией при 350°C на протяжении 16 часов.

40 Пример 13. Термическая предварительная обработка

2 кг полимерной смеси загружают в двухчервячный экструдер с сонаправленно вращающимися червяками, снабженный пластиной мундштука, имеющей цилиндрические отверстия. Все экструдировать в результате проведения операций при профиле постоянной температуры, равном 300°C, при давлении по ходу  
45 технологического потока выше пластины мундштука, равном 50 бар, при совокупном расходе, равном 10 кг/час, и при скорости вращения червяка, равной 200 об./мин. Материал экструдировать в форме «спагетти», охлаждают в водяной бане, высушивают на воздухе и гранулируют при использовании режущего устройства.

Пример 14. Термическая предварительная обработка

2 кг полимерной смеси загружают в двухчервячный экструдер с сонаправленно вращающимися червяками, снабженный пластиной мундштука. Все экструдировать в результате проведения операций при профиле постоянной температуры, равном 300°C, при давлении по ходу технологического потока выше пластины мундштука, равном 15 бар, при совокупном расходе, равном 10 кг/час, и при скорости вращения червяка, равной 200 об./мин. Материал, расплавленный при использовании экструдера, добавляют к остатку вакуумной перегонки.

Пример 15. Объединенные предварительные обработки

5 граммов материала, подвергнутого пиролизу, отбирают при 200°C (пример 10) и смешивают с 95 граммами ацетона.

Пример 16. Объединенные предварительные обработки

5 граммов материала, подвергнутого пиролизу, отбирают при 250°C (пример 11) и смешивают с 95 граммами ацетона.

Пример 17. Объединенные предварительные обработки

5 граммов материала, подвергнутого термической обработке, отбирают в результате экструдирования (пример 13) и подвергают предварительной обработке при использовании способа измельчения (пример 1).

Пример 18. Заявленный способ

Приготовление смеси

Случай 1: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 1, то есть, измельчают. Отбирают 5 граммов полимерной загрузки, подвергнутой предварительной обработке, доступных при комнатной температуре, и добавляют 95 граммов остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь выдерживают теплой при 200°C на протяжении 2 часов при механическом перемешивании.

Случай 2: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 1, то есть, измельчают. Отбирают 20 граммов полимерной загрузки, подвергнутой предварительной обработке, и добавляют 80 граммов остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь выдерживают теплой при 200°C на протяжении 2 часов при механическом перемешивании.

Случай 3: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 1, то есть, измельчают. Впоследствии отбирают 5 граммов измельченной полимерной загрузки и подвергают обработке так же, как и в примере 3, то есть, подвергают химической предварительной обработке при использовании раствора NaOH при 10% (масс./масс.). Полимерную загрузку, подвергнутую предварительной обработке таким образом, добавляют к 95 граммам остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь нагревают до 200°C на протяжении 2 часов при механическом перемешивании.

Случай 4: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 2, то есть, измельчают. Отбирают 5 граммов полимерной загрузки, подвергнутой предварительной обработке, доступных при комнатной температуре, и добавляют 95 граммов остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь выдерживают теплой при 200°C на протяжении 2 часов при механическом перемешивании.

Реакция

При использовании микроавтоклавного реактора 30cc проводили несколько экспериментов.



Испытания проводили в следующих далее рабочих условиях:

- 430°C;
- 160 бар водорода;
- 4 часа;
- 3000 ч./млн. молибдена.

Смеси, подвергнутые испытаниям в различных случаях, характеризовали количественным образом в результате осаждения количества нерастворимых веществ в тетрагидрофуране (ТНФ-и), нерастворимых веществ в н-пентане (Ins-C<sub>5</sub>, фракции, обычно рассматриваемой в качестве асфальтеновой фракции) и в результате получения характеристик таким образом деасфальтированной фракции при использовании метода ASTM D2887. В конце испытания собирают количественно описанные и охарактеризованные продукты реакции.

Газовую фазу характеризуют при использовании метода ASTM D7833 Standard Refinery Gas Analysis method. В жидкой фазе в результате осаждения количественно определяют нерастворимое вещество в ТНФ (ТНФ-и) и нерастворимое вещество в н-пентане (Ins-C<sub>5</sub>), а деасфальтированную фракцию анализируют при использовании метода D2887. Таблицы демонстрируют выходы, рассчитанные в соответствии со следующей далее формулой:

$$\text{Выход}_{\text{продукт}, \%} = \frac{m_{\text{продукт(ИСХ)}}}{m_{\text{смесь(ВХ)}}} \%$$

$m_{\text{продукт(ИСХ)}}$ : масса исходящего продукта (г)

$m_{\text{смесь(ВХ)}}$ : масса загруженной смеси (г)

Рассмотренные исходящие продукты являются газообразными продуктами, содержащими от 1 до 4 атомов углерода (C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>), газообразными продуктами, содержащими 5 атомов углерода, и жидкими продуктами, демонстрирующими температуру кипения, заключенную в пределах между 65°C и 170°C (65°C (C<sub>5</sub>) – 170°C), рассматриваемую в качестве лигроинового погона; жидкими продуктами, демонстрирующими температуру кипения в диапазоне между 170°C и 350°C (170°C – 350°C); жидкими продуктами, демонстрирующими температуру кипения в диапазоне между 350°C и 500°C (350°C – 500°C); жидкими продуктами, демонстрирующими температуру кипения, составляющую более, чем 500°C (500+°C), продуктами, нерастворимыми в н-пентане, (Ins-C<sub>5</sub>) и продуктами, нерастворимыми в тетрагидрофуране, (ТНФ-и).

Таблица 1

		Базовый случай EST	Случай 1	Случай 2
Характеристики смеси ВХ.				
НТК – 350°C	% (масс.)	1,8	2,8	1,4
350°C – 500°C	% (масс.)	11,2	7,0	9,0
500°C+	% (масс.)	68,4	67,6	54,7
Ins-C <sub>5</sub>	% (масс.)	18,5	17,5	14,8
ТНFi	% (масс.)	0,0	5,1	20,0
Выход продуктов ИСХ.				
C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	7,8%	8,3%	10,7%
65°C(C <sub>5</sub> ) – 170°C	масс./масс.ПОДАЧА	13,7%	17,0%	22,6%
170°C – 350°C	масс./масс.ПОДАЧА	28,2%	29,3%	26,9%

350°C – 500°C	масс./масс.ПОДАЧА	22,3%	21,4%	16,5%
500°C+	масс./масс.ПОДАЧА	16,7%	13,0%	6,9%
Ins-C <sub>5</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	8,4%	7,8%	11,0%
ТНF-i	масс./масс.ПОДАЧА	2,9%	3,3%	5,4%
5				
Степень превращения для продукта PLASMIX согласно оценке			90%	85%

Базовый случай EST представляет реакционную способность одного только остатка вакуумной перегонки в условиях гидроконверсии. Полимерная загрузка является нерастворимой в тетрагидрофуране и составляет фракцию ТНF-i, присутствующую в загрузке.

В случае 1 загрузку остатка вакуумной перегонки подвергали обработке, добавляли к 5% полимерной загрузки, подвергнутой механической предварительной обработке, (смотрите описание случая 1 для приготовления смеси), в то время как в случае 2 количество введенной полимерной загрузки увеличивали от 5% до 20%. Совместно с увеличением загрузки, подвергнутой обработке, наблюдают увеличение выходов фракции при 65°C – 170°C.

ТНF-i также увеличивается от базового случая до случая 1 к случаю 2. Данная фракция состоит из продуктов реакции ТНF-i (смотрите базовый случай), продукта ТНF-i, происходящего от органической фракции не подвергшегося превращению пластмассового материала, накопления в ТНF-i неорганической фракции (зола из полимерной загрузки).

Таблица 2

		Случай 1	Случай 3
25	Характеристики смеси ВХ.		
	НТК – 350°C	% (масс.) 2,8	1,1
	350°C – 500°C	% (масс.) 7,0	5,8
	500°C+	% (масс.) 67,6	65,1
30	Ins-C <sub>5</sub>	% (масс.) 17,5	22,7
	ТНFi	% (масс.) 5,1	5,4
	Выход продуктов ИСХ.		
	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	масс./масс.ПОДАЧА 8,3%	12,3%
35	65°C(C <sub>5</sub> ) – 170°C	масс./масс.ПОДАЧА 17,0%	16,0%
	170°C – 350°C	масс./масс.ПОДАЧА 29,3%	25,8%
	350°C – 500°C	масс./масс.ПОДАЧА 21,4%	14,2%
	500°C+	масс./масс.ПОДАЧА 13,0%	6,9%
	Ins-C <sub>5</sub>	масс./масс.ПОДАЧА 7,8%	12,5%
	ТНFi	масс./масс.ПОДАЧА 3,3%	12,3%
40	Степень превращения для продукта PLASMIX согласно оценке	90%	

В случае 3 сообщается о реакционной способности в тех же самых рабочих условиях при использовании смеси остатка вакуумной перегонки с 5% (масс./масс.) продукта Plasmix, подвергнутого химической предварительной обработке при использовании NaOH. Как это можно видеть, несмотря на сохранение выхода лигроинового погона при 65°C – 170°C производство ТНF-i значительно увеличивается, что указывает на то, как присутствие NaOH создает препятствия для слишком высокого производства

твердых углеродистых соединений.

Таблица 3

		Случай 1	Случай 4
5	Характеристики смеси ВХ.		
	НТК – 350°C	% (масс.)	2,8
	350°C – 500°C	% (масс.)	7,0
	500°C+	% (масс.)	67,6
	Ins-C <sub>5</sub>	% (масс.)	17,5
	ТНFi	% (масс.)	5,1
10			
	Выход продуктов ИСХ.		
	C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	8,3%
	65°C(C <sub>5</sub> ) – 170°C	масс./масс.ПОДАЧА	17,0%
	170°C – 350°C	масс./масс.ПОДАЧА	29,3%
15	350°C – 500°C	масс./масс.ПОДАЧА	21,4%
	500°C+	масс./масс.ПОДАЧА	13,0%
	Ins-C <sub>5</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	7,8%
	ТНFi	масс./масс.ПОДАЧА	3,3%

20 В случае 4 сообщается о реакционной способности в тех же самых рабочих условиях при использовании смеси остатка вакуумной перегонки с 5% (масс./масс.) продукта Plasmix, подвергнутого предварительной обработке в результате измельчения, при  
 25 получении продукта Plasmix при D50 < 0,2 мм. Как это можно видеть, выход лигроинового погона при 65 – 170°C в сопоставлении со случаем 1, в котором продукт Plasmix был измельчен более грубо, слегка увеличивается, как и производство твердых  
 30 веществ. Уменьшение диаметра частиц полимерной загрузки способствует как смешиванию, так и гомогенизированию полимерной загрузки с остатком вакуумной перегонки на фазе приготовления смеси и, помимо этого, делает материал более доступным для реакции в отношении как лигроинового погона, так и углеродистых  
 35 твердых веществ.

Пример 19. Сравнение

Приготовление смеси

Случай 5: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 1, то есть, измельчают. Отбирают 5 граммов полимерной загрузки, подвергнутой  
 35 предварительной обработке, доступных при комнатной температуре, и добавляют 95 граммов остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь выдерживают теплой при 200°C на протяжении 2 часов при механическом  
 40 перемешивании.

Случай 6: Полимерную загрузку подвергают обработке так же, как и в примере 2, то есть, измельчают. Отбирают 5 граммов полимерной загрузки, подвергнутой  
 40 предварительной обработке, доступных при комнатной температуре, и добавляют 95 граммов остатка вакуумной перегонки, предварительно нагретого до 200°C. Смесь выдерживают теплой при 200°C на протяжении 2 часов при механическом  
 45 перемешивании.

Реакция

При использовании микроавтоклавного реактора 30сс проводили несколько экспериментов.

Испытания проводили в следующих далее рабочих условиях:

- 400°C;
- 1 час;
- 20 бар азота.

В соответствии с описанием изобретения в примере 18 смеси, подвергнутые  
 5 испытаниям в различных случаях, и продукты реакции характеризовали количественным  
 образом в результате осаждения количества нерастворимых веществ в тетрагидрофуране  
 (ТНFi), нерастворимых веществ в н-пентане (Ins-C<sub>5</sub>, фракции, обычно рассматриваемой  
 в качестве асфальтеновой фракции) и в результате получения характеристик таким  
 10 образом деасфальтированной фракции при использовании метода ASTM D2887. Газовую  
 фазу характеризуют при использовании метода ASTM D7833 Standard Refinery Gas  
 Analysis method.

В базовом случае, о котором сообщается в представленной ниже таблице, и в случаях  
 5 и 6 рабочие условия реакции выдерживались неизменными и представляют собой  
 условия способа термической обработки.

15 Таблица 4

		Термический базовый случай	Случай 5	Случай 6
Характеристики смеси ВХ.				
НТК – 350°C	% (масс.)	1,8	2,7	2,4
350°C – 500°C	% (масс.)	11,2	7,0	7,1
500°C+ - Ins-C <sub>5</sub>	% (масс.)	86,9	85,3	85,4
ТНFi	% (масс.)	0,0	5,0	5,1
Выход продуктов ИСХ.				
C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	4,5%	6,2%	3,6%
65°C(C <sub>5</sub> ) – 170°C	масс./масс.ПОДАЧА	3,0%	2,4%	0,9%
170°C – 350°C	масс./масс.ПОДАЧА	9,9%	10,2%	10,2%
350°C – 500°C	масс./масс.ПОДАЧА	17,3%	17,2%	16,9%
500°C+ - Ins-C <sub>5</sub>	масс./масс.ПОДАЧА	64,9%	61,4%	65,0%
ТНFi	масс./масс.ПОДАЧА	0,5%	2,6%	3,4%

Термический базовый случай представляет реакционную способность одного только  
 остатка вакуумной перегонки в условиях термического превращения. Полимерная  
 загрузка является нерастворимой в тетрагидрофуране и составляет фракцию ТНF-и,  
 присутствующую в загрузке.

В случае 1 загрузку остатка вакуумной перегонки подвергали обработке, добавляли  
 к 5% полимерной загрузки, подвергнутой механической предварительной обработке,  
 (смотрите описание случая 5 для приготовления смеси), в то время как в случае 6  
 приготавливали смесь остатка вакуумной перегонки, которую добавляли к 5%  
 40 полимерной загрузки, подвергнутой механической предварительной обработке, таким  
 образом, чтобы получить частицы при D<sub>50</sub> < 0,2 мм. Как это можно наблюдать исходя  
 из сопоставления базового случая со случаями, в которых добавляют полимерную  
 загрузку, в условиях способа термического превращения выход лигроина в любом  
 случае является меньшим, чем в базовом случае. В то же самое время имеют место  
 45 свидетельства уменьшения степени превращения полимерной загрузки, поскольку в  
 конце испытания количество ТНF-и является намного большим. Как это можно  
 наблюдать, рассматривая ТНF-и в конце испытания в качестве полимерной загрузки,  
 не подвергшейся превращению, степень превращения в случае 5 является большей, чем  
 в случае 6. Исходя из сопоставления двух случаев (5 и 6) можно наблюдать увеличение

выходов газа (C1 – C4) и лигроинового погона в случае 5, что указывает на превращение полимерной загрузки в легкие продукты даже в способе термического превращения, но преимущественно при образовании C1 – C4 газообразных соединений.

(57) Формула изобретения

1. Способ гидроконверсии полимерной смеси, который включает следующие далее стадии:

• предварительная обработка полимерной смеси при использовании методов, выбираемых из группы, состоящей из механических методов, химических методов, термических методов, включающих нагревание полимерной смеси при температуре больше или равной 200°C в инертной окружающей среде, или их комбинаций, для получения предварительно обработанной загрузки, которая является смешиваемой или суспендируемой в углеводородном остатке вакуумной перегонки;

• смешивание упомянутой предварительно обработанной загрузки с углеводородным остатком вакуумной перегонки, необязательно предварительно нагретым, для получения смеси из реагентов;

• подача в секцию гидроконверсии смеси из реагентов в суспензионной фазе, маслорастворимого предшественника катализатора, содержащего молибден, причем указанный предшественник является жидким, и потока, содержащего водород, и проведение реакции гидроконверсии для производства отходящего продукта реакции;

• разделение отходящего продукта реакции в по меньшей мере одном сепараторе высокого давления и высокой температуры на паровую фазу и суспензионную фазу;

• затем отправление отделенной паровой фазы в секцию обработки газа с функцией отделения жидкой фракции от газа, содержащего водород и углеводородные газы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода; при этом упомянутая жидкая фракция содержит лигроин, газойль атмосферной перегонки (AGO), газойль вакуумной перегонки (VGO);

• затем отправление суспензионной фазы в секцию разделения, которая обладает функцией отделения фракций масла вакуумной перегонки (VGO), тяжелого газойля вакуумной перегонки (HVGO), легкого газойля вакуумной перегонки (LVGO), газойля атмосферной перегонки (AGO) от потока тяжелых органических продуктов, которые содержат асфальтены, загрузку, не подвергшуюся превращению, катализатор и твердое вещество, образовавшееся во время реакции гидроконверсии;

• рециркуляцию части упомянутых тяжелых органических продуктов в секцию гидроконверсии или их смешивание с предварительно обработанной загрузкой до подачи на гидроконверсию; при этом остаток упомянутых тяжелых органических продуктов, который не рециркулирован в секцию гидроконверсии или не смешан с предварительно обработанной загрузкой до подачи на гидроконверсию, образует поток продуваемого вещества.

2. Способ по п. 1, где смесь из полимеров в твердой фазе содержит:

- один или несколько полимеров, выбираемых из:

• этиленовых полимеров или сополимеров и их смесей;

• пропиленовых полимеров или сополимеров и их смесей;

• стирольных полимеров или сополимеров и их смесей;

• полимеров или сополимеров винилхлорида или сополимеров винилидендихлорида и их смесей;

• сложных полиэфиров;

• полиамидов;

• полимеров, содержащих уретановые связи;

- полимеров, произведенных из целлюлозы;
  - их смесей;
- необязательно добавки из органического или неорганического источника.

3. Способ по п. 2, где этиленовые полимеры или сополимеры выбирают из  
5 полиэтилена высокой плотности (HDPE), полиэтилена низкой плотности (LDPE),  
линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полиэтилена очень низкой плотности  
(VLDPE), полиэтилена сверхнизкой плотности (ULDPE), металлоценового  
каталитического полиэтилена (m-PE), полимеров этилена-винилацетата (EVA) и их  
смесей.

10 4. Способ по п. 2, где пропиленовые полимеры или сополимеры выбирают из  
полипропилена (PP) или каучуков этилена-пропилена-диенового мономера (EPDM) и  
их смесей.

5. Способ по п. 2, где стирольные полимеры или сополимеры выбирают из  
полистирола (PS), вспениваемого полистирола (EPS), ударопрочного полистирола  
15 (HIPS), полимеров акрилонитрила-стирола-бутадиена (ABS), сополимеров стирола-  
акрилонитрила (SAN), блок-сополимера стирола-бутадиена-стирола (SBS), блок-  
сополимеров стирола-этилена-бутилена-стирола (SEBS) и их смесей.

6. Способ по п. 2, где полимеры или сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида  
выбирают из поливинилхлорида (PVC), поливинилиденхлорида (PVDC) и их сополимеров  
20 и их смесей.

7. Способ по п. 2, где сложные полиэфиры выбирают из поликарбоната (PC),  
полиэтилентерефталата (PET), политриметилентерефталата (PTT),  
полибутилентерефталата (PBT), полимолочной кислоты (PLA), поли(L-молочной  
кислоты) (PLLA), поли(D-молочной кислоты) (PDLA), поли(D,L-молочной кислоты)  
25 (PDLLA), полигидроксикарбоната (PHA).

8. Способ по п. 2, где полиамиды выбирают из найлона 6 (PA6), найлона 66 (PA66),  
найлона 46 (PA46), найлона 12 (PA12) и их смесей.

9. Способ по п. 2, где полимеры, содержащие уретановые связи, выбирают из  
полиуретанов (PU), содержащих алифатические или ароматические группы, или группы  
30 сложного эфира, или простого эфира, или мочевины, и их смесей.

10. Способ по п. 2, где полимеры, произведенные из целлюлозы, выбирают из нитрата  
целлюлозы, ацетата целлюлозы, ацетата-бутирата целлюлозы, пропионата целлюлозы,  
этилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, гидроксипропилцеллюлозы, бензилцеллюлозы  
и регенерированной целлюлозы и их смесей.

35 11. Способ по п. 1, где реактор гидроконверсии в суспензионной фазе представляет  
собой барботажную колонну.

12. Способ по п. 1, где реакция протекает в одном или нескольких реакторах  
гидроконверсии, расположенных параллельно, и подобным образом разделение  
отходящего продукта происходит в одном или нескольких сепараторах высокого  
40 давления и высокой температуры, расположенных параллельно.

13. Способ по п. 1, где секция обработки газа включает теплообменники,  
перемежаемые промывной колонной, сепаратором высокого давления и средней  
температуры, сепаратором высокого давления и низкой температуры.

14. Способ по п. 1, где упомянутая секция разделения включает сепаратор высокой  
45 температуры и низкого давления, который исполняет функцию накопителя; колонну  
предварительного мгновенного испарения, возможно, отпарную колонну для отделения  
легких компонентов и, в заключение, колонну вакуумной перегонки для извлечения  
фракции VGO, фракции LVGO, фракции HVGO, промывного масла и остатка вакуумной

перегонки.

15. Способ по п. 1, где механическую предварительную обработку выбирают из измельчения и низкотемпературного измельчения.

16. Способ по п. 1, где химическую предварительную обработку выбирают из:

5 ○ получения полимерной смеси в кислотной или основной атмосфере при комнатной температуре, предпочтительно выбираемой из водного раствора  $H_2SO_4$  при 10% масс./масс., водного раствора NaOH при 10% масс./масс., водного раствора  $Ca(OH)_2$  при 10% масс./масс.;

10 ○ приготовления полимерной смеси с углеводородными соединениями при низкой или высокой молекулярной массе при комнатной температуре; предпочтительно выбираемыми из стирольных остатков и/или фенольных остатков.

17. Способ по п. 1, где термическая предварительная обработка включает нагревание полимерной смеси при температуре, большей или равной  $200^\circ C$ , в инертной атмосфере.

15 18. Способ по п. 1, где предварительную обработку выбирают из следующих далее методов:

▪ полимерную смесь измельчают, предпочтительно при использовании низкотемпературного измельчения; затем измельченную полимерную смесь добавляют к кислотам или основаниям при комнатной температуре, предпочтительно выбранных из водного раствора  $H_2SO_4$  при 10% масс./масс., водного раствора NaOH при 10% масс./масс., водного раствора  $Ca(OH)_2$  при 10% масс./масс., стирольным остаткам и/или фенольным остаткам; или

▪ полимерную смесь измельчают, предпочтительно при использовании низкотемпературного измельчения; затем измельченную полимерную смесь нагревают до температуры  $T$ , большей или равной  $200^\circ C$ , в инертной атмосфере; или

25 ▪ полимерную смесь нагревают до температуры, большей или равной  $200^\circ C$ , в инертной атмосфере, затем нагретую полимерную смесь добавляют к кислотам или основаниям при комнатной температуре, предпочтительно выбираемым из водного раствора  $H_2SO_4$  при 10% масс./масс., водного раствора NaOH при 10% масс./масс., водного раствора  $Ca(OH)_2$  при 10% масс./масс., стирольным остаткам и/или фенольным остаткам.

19. Способ по п. 1, где продуваемое вещество подвергают обработке следующим далее образом:

35 • нагревание до температуры, заключенной в пределах  $185\text{--}220^\circ C$ ;  
• горячее продуваемое вещество охлаждают в результате поступательного и контролируемого уменьшения температуры до минимальной температуры  $100^\circ C$  без проведения перемешивания продуваемого вещества таким образом, чтобы получить легкую фазу или фазу осветленного вещества и тяжелую фазу или кек в зависимости от плотности.

40 20. Способ по п. 19, где контролируемое поступательное уменьшение температуры может происходить различным образом:

• при использовании имеющего надлежащий размер и термостатированного резервуара или  
45 • в результате смешивания нагретого продуваемого вещества с холодным потоком, предпочтительно фазой осветленного вещества, с учетом надлежащего теплового баланса процесса для расчета расходов.

21. Способ по п. 19, где упомянутую тяжелую фазу или кек формируют в течение времени, которое варьируется в диапазоне от 15 минут до 2 часов.

22. Способ по п. 19, где упомянутую тяжелую фазу или кек формируют при скорости седиментации, заключенной в пределах между 85 мм/ч и 300 мм/ч.

23. Способ по п. 19, где легкую фазу или фазу осветленного вещества смешивают с предварительно обработанной загрузкой или рециркулируют в секцию гидроконверсии.

5 24. Способ по п. 1, где продуваемое вещество подвергают обработке следующим далее образом:

• продуваемое вещество смешивают при температуре, большей или равной 100°C, со смесью из углеводородов или разжижителем, которые характеризуются совокупным уровнем содержания ароматических соединений, заключенным в пределах между 50% и 70% масс., и начальной температурой кипения, равной или большей чем температура, при которой проводят смешивание, таким образом, чтобы получить суспензию, характеризующуюся уровнем содержания, большим или равным 10% масс., соединений, имеющих температуру кипения  $T_{bp}$ , меньшую или равную 350°C;

15 • после этого упомянутую суспензию отправляют на ступень разделения в системе жидкость-твердое вещество, которая функционирует при температуре, большей или равной 100°C, разделяя твердую фазу, содержащую остаточный органический компонент и твердый компонент, и жидкую фазу, содержащую твердые остатки;

• охлаждение таким образом полученной твердой фазы ниже 60°C, включая верхнюю границу, и выдерживание температуры, меньшей или равной 60°C.

20 25. Способ по п. 24, где разделение в системе жидкость-твердое вещество проводят в результате фильтрования или при использовании устройства для центробежного декантирования (центрифугирования), которое функционирует при температуре.

26. Способ по п. 1, где предшественник катализатора представляет собой раствор соли, полученной из Mo и 2-этилгексановой кислоты, содержащий 15,5% масс. Mo.

25 27. Способ по п. 1, где реакторы гидроконверсии и сепараторы высоких давления и температуры работают в температурном диапазоне, заключенном в пределах между 420°C и 440°C, при давлении, заключенном в пределах между 155 атм и 160 атм.

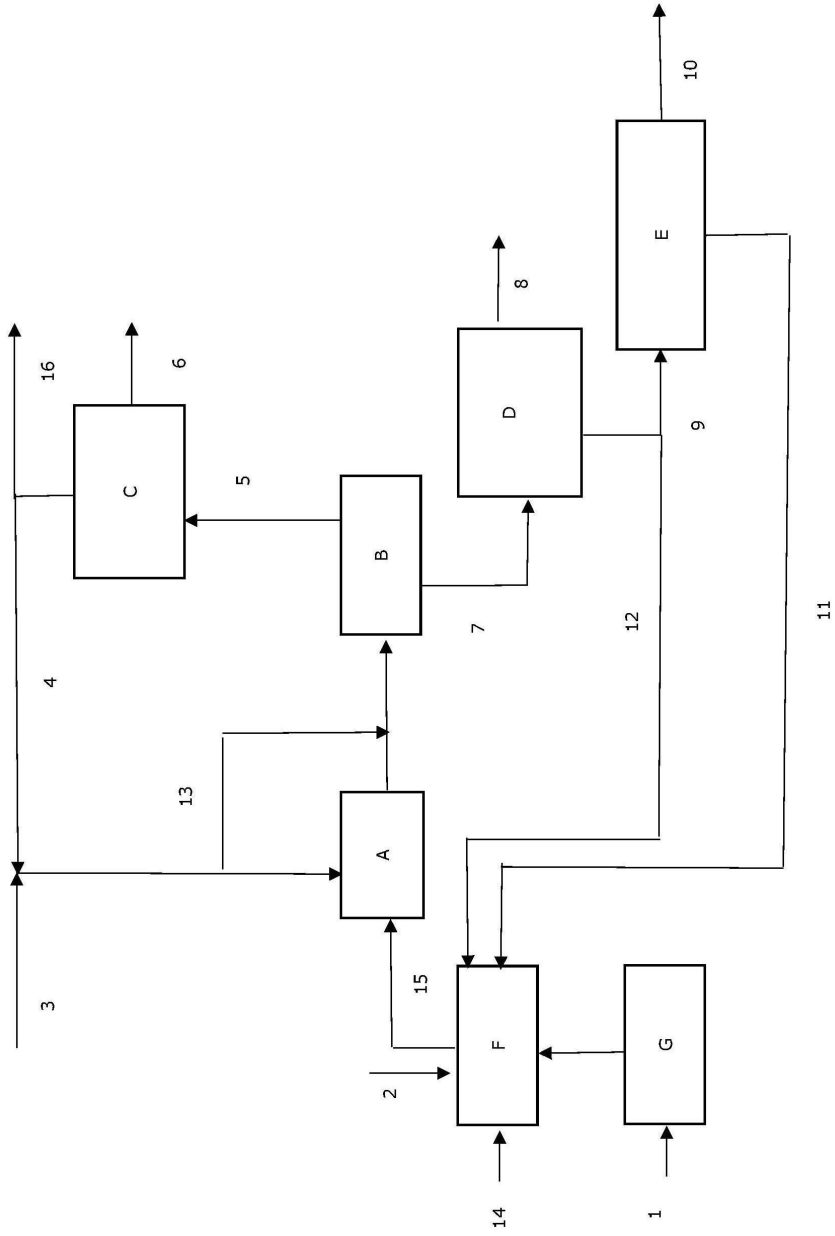
30

35

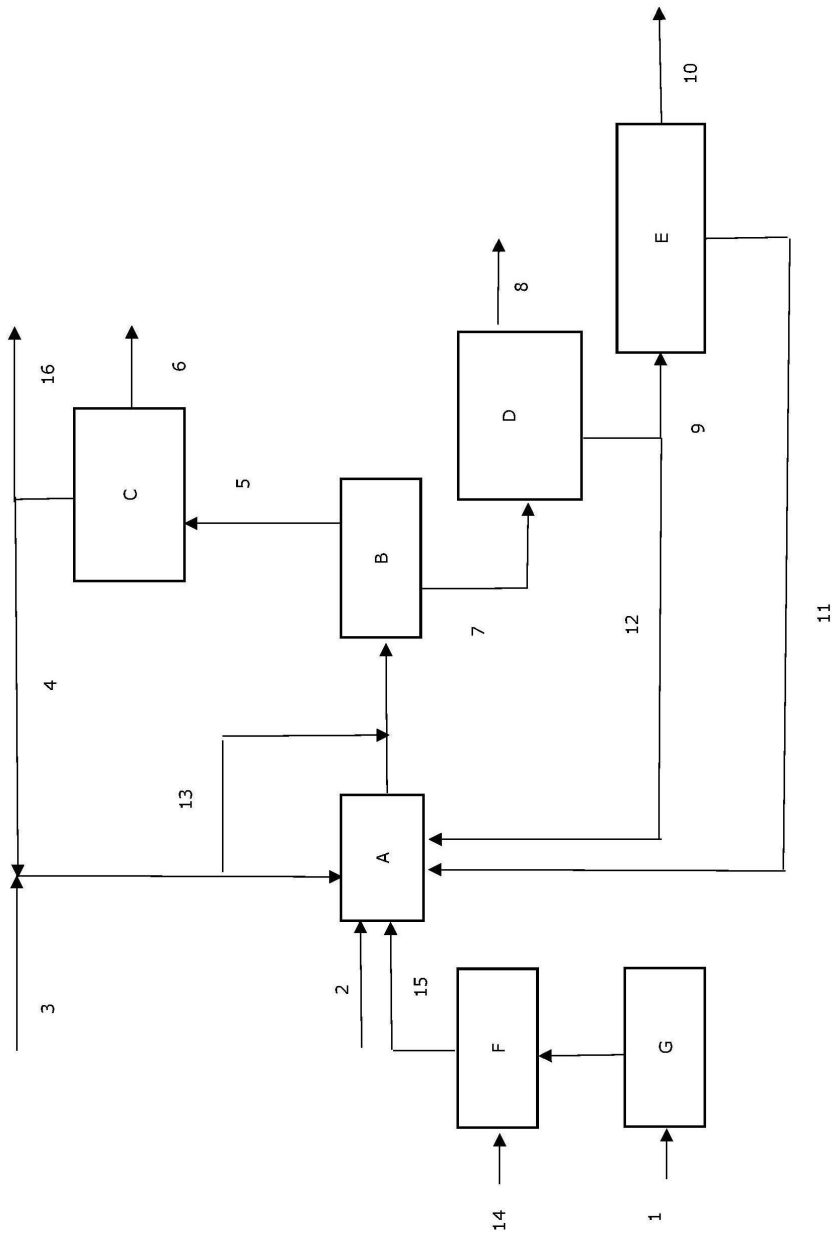
40

45





ФИГ. 1



ФИГ. 2