

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200098** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.28

(51) Int. Cl. **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C10G 11/08 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.08.17

**(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАССЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПИРОЛИЗА
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ**

(31) **2021129654**

(32) **2021.10.11**

(33) **RU**

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "БАШКИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Абдрахманов Барей Альбертович,
Бадикова Альбина Дарисовна,
Гумерова Эльмира Фаиловна,
Осипенко Евгений Вадимович,
Сахибгареев Самат Рифович, Цадкин
Михаил Авраамович, Шаяхметов
Ульфат Шайхизаманович (RU)**

(74) Представитель:
Боровикова С.Р. (RU)

(57) Изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к процессам получения легких газообразных олефинов путем каталитического пиролиза жидких углеводородных фракций. Заявленный эффект достигается путем использования катализатора, представляющего собой керамическую кассету с нанесенным на нее активным компонентом BaCl_2 . Описан способ подготовки исходных компонентов кассетного катализатора, а также методика приготовления исходных компонентов и нанесения активной фазы на пористый кассету-носитель. Приведены условия эффективного использования кассетного катализатора на основе BaCl_2 в процессе конверсии углеводородных фракций с описанием технологических приемов применения кассет катализатора, обоснованием температурных режимов каталитической конверсии и режимов подачи сырья для достижения максимальной эффективности заявляемого кассетного катализатора. Техническим результатом процесса является получение активного катализатора в виде керамических кассет с нанесенным на них активным компонентом BaCl_2 для превращения углеводородных фракций в газообразные углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_4$ - достигается при использовании кассет с нанесенным на него BaCl_2 в количестве до 15-20 мас.% в температурном интервале 700-750°C и скорости подачи сырья 0,5-1,2 ч⁻¹. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1-4.

A1

202200098

202200098

A1

Способ приготовления кассетного катализатора пиролиза углеводородных фракций

Изобретение относится к области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а именно к способу приготовления катализатора для пиролиза углеводородных фракций в газообразные углеводороды C_1 - C_4 , преимущественно C_2 - C_4 олефины, путем применения в в проточном реакторе в качестве катализатора керамической пористой кассеты с нанесенным на нее $BaCl_2$.

Известен способ получения катализатора для процесса пиролиза углеводородного сырья (аналог), который заключается в нанесении активного компонента на инертные сотовые блоки. Инертные металлические или керамические блоки обрабатывают активным компонентом с последующим прокаливанием полученного катализатора (Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E./Catal.Rev.-Sci.Eng.,1984, N 1, p. 1-5, 8). Сотовые блоки проявляют высокую стартовую активность в процессе пиролиза, однако структура катализаторных блоков способствует созданию высокого гидравлического сопротивления, что препятствует их использованию в режимах высоких скоростей процесса пиролиза.

Известен также способ получения катализатора пиролиза углеводородов (аналог) с получением из них олефиновых углеводородов (Российский патент 2000 года по МПК В01J37/02 В01J35/00), в котором в качестве инертного носителя катализатора используют пластинчатую насадку или п-лучевую в нормальном поперечном сечении объемную насадку из необожженного глинозема, а в качестве активного компонента - водную суспензию сульфата стронция, наносимую на поверхность свежесформованной высушенной насадки до получения равномерного его слоя. Катализатор сушат при $20^{\circ}C$ в течение 24 часов, а затем прокаливают его при $900^{\circ}C$ в течение 4 часов. Применение глиноземного носителя в известном способе способствует прочному закреплению на носителе активного компонента – сульфата стронция. Процесс пиролиза пропана осуществляется в реакторе в присутствии водяного пара в соотношении водяной пар - пропан 30:70 при времени пребывания реакционной смеси в реакторе 0,8 с и температуре $820^{\circ}C$. При использовании в качестве катализатора сульфата стронция выход этилена увеличивается по сравнению с термическим пиролизом на 13 %, при этом возрастает также суммарное содержание непредельных углеводородов в продуктах реакции с 51,2 до 62,93 %. Недостатком известного способа является высокая энергозатратность процесса за счет более высоких температур и необходимости применения водяного пара.

Наиболее близким к предлагаемому является способ приготовления катализатора пиролиза бензина для получения смеси углеводородных газов с преимущественным содержанием газообразных олефинов C_2 - C_4 в котором для повышения выхода газообразных олефинов, в частности этилена, а также с целью снижения степени разбавления сырья водяным паром по сравнению с известным способом в качестве катализатора используют смесь безводного

хлорида бария с графитом в соотношении 97-99 мас. % на 3-1 мас.% и процесс ведут при 725-750°C, объемной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹ с разбавлением сырья водяным паром (массовое соотношение сырья к пару 0,5-0,75:1 (Патент RU 2073063 27.07.1994). При этом конверсия сырья в газообразные продукты составляет 79,6-81,6 % мас., выход этилена при варьировании условий составляет 31,9-33,7 % мас., выход пропилена 12,0-12,9 % мас.

Недостатком способа является высокая энергозатратность метода из-за необходимости применения водяного пара, высокая доля метана в продуктах пиролиза – до 25 % мас. и недостаточно высокий выход олефиновых углеводородов.

Целью предлагаемого способа получения катализатора является достижение высокой эффективности конверсии углеводородного сырья в газообразные продукты с высоким выходом целевых олефиновых углеводородов при использовании беспаровой технологии осуществления процесса. Для достижения данной задачи использовали керамический блок типа ячеистой кассеты с нанесенным на него активным компонентом BaCl₂. Кассета представляет собой готовый блочный пористый картридж, изготовленный из модифицированной алюмооксидной керамики с порообразователем. Для изготовления шихты кассет использовалась глина (каолин Просняновского месторождения Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O), тальк Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, оксид алюминия γ-модификации, смесь которых в композиции с порообразователем экструдировалась через фильеры и затем последовательно прокаливалась при температурах от 600 до 1400 °C. Элементный состав получаемого отвержденного материала представлен следующими основными компонентами, 5 мас.: Al₂O₃ – 32,0, SiO₂ – 51, MgO – 15,0, примеси – 2%.

Далее для получения кассетного катализатора готовую керамическую кассетную матрицу погружали в раствор BaCl₂ и после выдерживания в течение 1 часа осуществляли постадийную просушку керамической кассеты с нанесенным активным компонентом при 500 °C и 800 °C. Образцы регулярных катализаторов изготавливались в виде кассетных блоков, имеющих шестигранное сечение с длиной стороны 24 мм и 164 внутренних канала квадратного сечения с размером стороны 2 мм. Растворы BaCl₂ готовились исходя из задачи нанесения активного компонента хлорида бария в количествах от 15 до 28 % мас. Ранее было установлено, что устойчивость нанесенного активного компонента в порах керамической кассеты в количествах выше 28 % мас. снижается, а BaCl₂, нанесенный в количествах менее 15 % мас., прочно удерживается на поверхности керамической кассеты, однако не характеризуется оптимальной активностью в целевом процессе каталитического превращения углеводородных фракций.

Таким образом, при сохранении высокой активности проявил оптимальную прочность кассетный блок катализатора с содержанием BaCl₂ в пределах 15-28 % мас. При этом также не происходит сколько-нибудь заметного изменения поверхностно-поровых показателей по сравнению с

исходной керамической матрицей. Применение кассет с регулярной сотовой структурой, получаемых пропиткой керамических блоков заданной структуры раствором хлорида бария с последующей сушкой и прокаливанием по сравнению с насыпным слоем катализатора в гранулированном состоянии обеспечивает уменьшение перепада давления в слое в 6 раз, что приводит при прочих равных условиях к увеличению конверсии углеводородного сырья. Эффективность кассетного катализатора иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Процесс каталитического пиролиза проводят в реакторе проточного типа с установленным в него кассетным блоком. В качестве сырья используют бензиновую фракцию со следующими основными характеристиками группового состава, % мас.: ароматические углеводороды – 8,0, нафтены – 22,0, парафиновые углеводороды – 70,0. Пределы выкипания: н.к. – 36 °С, к.к. – 187 °С. Плотность сырья – 0,7328 г/см³.

Таблица 1 – Выход газообразных продуктов каталитического пиролиза на керамических кассетах с различным содержанием активного компонента BaCl₂ (T=725 °С, скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹)

Содержание активного компонента BaCl ₂ , % мас.	Выход продуктов каталитического пиролиза							
	Суммарный выход газа, % мас.	В том числе, % мас.						
		H ₂ +CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
15	67,2	13,3	20,5	0,8	17,8	0,2	14,3	0,3
20	78,7	16,6	24,5	0,1	20,9	0,1	16,1	0,4
25	87,5	19,8	27,1	1,0	22,9	0,3	16,2	0,2
28	89,3	20,3	28,0	1,1	22,5	0,2	16,8	0,4

Пример 2. Опыт проводят аналогично примеру 1 с тем отличием, что процесс проводят при варьировании режима подачи сырья с объемными скоростями в пределах 0,5-1,2 ч⁻¹. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Выход газообразных продуктов каталитического пиролиза на керамических кассетах при различных скоростях подачи сырья (T=725 °С, содержание активного компонента BaCl₂ - 25%)

Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Выход продуктов каталитического пиролиза							
	Суммарный выход газа, % мас.	В том числе, % мас.						
		H ₂ +CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
0,5	90,2	19,6	29,1	0,7	23,4	0,3	17,0	0,1

0,8	88,6	19,6	28,9	0,9	22,4	0,4	16,2	0,2
1,0	87,5	19,8	27,1	1,0	22,9	0,3	16,2	0,2
1,2	86,3	20,5	26,2	1,2	21,8	0,4	15,8	0,4

Пример 3. Опыт проводят аналогично примеру 1 с тем отличием, что процесс осуществляют в температурном диапазоне 700-750 °С. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Выход газообразных продуктов каталитического пиролиза на керамических кассетах при различных температурах (содержание активного компонента BaCl_2 - 25%, скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹)

Температура, °С	Выход продуктов каталитического пиролиза							
	Суммарный выход газа, % мас.	В том числе, % мас.						
		H_2+CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$\Sigma\text{C}_4\text{H}_8$	$\Sigma\text{C}_4\text{H}_{10}$
700	79,6	17,2	24,5	1,4	79,8	0,6	15,9	0,2
725	87,5	19,8	27,1	1,0	22,9	0,3	16,2	0,2
750	89,8	20,6	28,8	0,7	23,5	0,2	15,8	0,2

Представленные данные показывают, что в процессе каталитического пиролиза в температурном интервале 700-750 °С и скоростях подачи сырья 0,5-1,2 ч⁻¹ высокую эффективность проявляет катализатор, полученный в виде керамической кассеты с нанесенным на него BaCl_2 в количестве 15-28 % мас. Нанесенная на керамическую кассету активная фаза BaCl_2 стабильна, структурных изменений, потерь активной фазы и физического разрушения кассет не происходит.

Формула изобретения

Способ приготовления катализатора переработки углеводородов путем пиролиза, отличающийся тем, что с целью повышения выхода газообразных углеводородов C_1 - C_4 каталитический пиролиз углеводородных фракций осуществляют с использованием катализатора, полученного путем нанесения прокаленного $BaCl_2$ в количестве 15-28 % мас. на алюмокерамическую пористую кассету и процесс каталитического пиролиза осуществляют при температурах 700-750 °C и скорости подачи сырья 0,5-1,2 ч⁻¹.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202200098

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C10G 11/08 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
B01J37/00, 37/02, 37/08, C10G11/00, 11/08, 47/00, 47/20

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
ЕАРАТIS, PATENTSCOPE, ESPACENET, ЯНДЕКС ПАТЕНТЫ

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2073063 C1 (БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ) 1997-02-10 весь документ	1
A	SU 1148847 A (ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ АН АЗССР) 1985-04-07 весь документ	1
A	RU 2372142 C2(ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЭНД КЕМИКЕЛ КОРПОРЕЙШН и др.) 2009-11-10 формула, с.11, 14, таблица 1	1
A	US 2020/377802 A1 (RACIONAL ENERGY & ENV COMPANY) 2020-12-03 формула, [0034], [0081], [0084]-[0085], [0107], [0117]-[0118]	1
A	EA 202092434 A1 (ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ Б.В) 2021-01-29 формула, с.5, 8	1
A	RU 2088330 C1 (БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ) 1997-08-27 весь документ	1

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

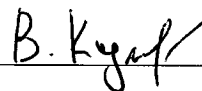
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **23/01/2023**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан