

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200096** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.07.31

(22) Дата подачи заявки
2022.08.17

(51) Int. Cl. **C07C 2/00** (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДЕСТРУКТИВНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ПРОПАНА**

(31) **2022100203**

(32) **2022.01.10**

(33) **RU**

(71) Заявитель:

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

(72) Изобретатель:

**Цадкин Михаил Авраамович,
Сахибгареев Самат Рифович,
Бадикова Альбина Дарисовна,
Гумерова Эльмира Фаиловна (RU)**

(74) Представитель:

Боровикова С.Р. (RU)

(57) Изобретение относится к области газо- и нефтепереработки, в частности к процессам получения легких газообразных и жидких углеводородов путем деструктивно-каталитической переработки пропана. Заявленный эффект достигается путем использования катализатора тетрахлорферрат натрия (ТХФН), находящегося в реакционной зоне в виде расплава. Описан способ подготовки экспериментальной установки, расплава катализатора и представлена методика осуществления процесса деструктивно-каталитической конверсии пропана, являющегося компонентом природного, попутного газов, а также газов нефтепереработки. Произведена оценка оптимальных условий получения максимальной эффективности процесса, приведено описание параметров для достижения поставленной задачи с обоснованием температурных режимов каталитической переработки и режимов подачи сырья. Техническим результатом процесса барботажа пропана через слой расплава ТХФН в температурном интервале 400-500°C и скорости подачи сырья 1-3 ч⁻¹ является конверсия пропана с получением газообразных и жидких углеводородов в количестве до 26-43 и 57-74 мас.% соответственно. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1-4.

A1

202200096

202200096

A1

Способ получения газообразных и жидких углеводородов деструктивно-каталитической переработкой пропана

Изобретение относится к области газо- и нефтеперерабатывающей промышленности, а именно к процессам получения легких газообразных и жидких углеводородов путем деструктивно-каталитической переработки пропана с применением катализатора тетрахлорферрат натрия (ТХФН) в расплаве при температуре 400-500 °С, и реализации процесса по схеме барботажа сырья через слой расплава катализатора при скорости подачи сырья 1-3 ч⁻¹.

Известен катализатор для получения из легких олефиновых углеводородов продуктов их димеризации, содимеризации и олигомеризации (Фельдблюм В.Ш., Баранова Т.И., Суровцев А.А., Пасхин В.М., Масагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Ган Т.О., Розенбаум Б.М., Кисельников Е.Г., Габутдинов М.С., Гусев Ю.В. Авторское свидетельство СССР SU 1599084 А1, 1986). В состав активной фазы катализатора входят, % мас.: NiO 15-80, силикат никеля 10-55; остальное – носитель. В качестве носителя в известном способе используют оксид кремния и/или алюминия. Кроме того, катализатор содержит промотер - R₂AlOR и R₃Al в молярном соотношении 0,1-10, где R - C₃H₅, i-C₄H₉. Применение катализатора по известному способу позволяет достигать конверсии этилена в продукты до 26-31 % мас., при этом селективность процесса по целевым бутиленам составляет 91-96 % мас. Осуществление каталитической конверсии пропилена в тех же условиях позволяет достигать величин конверсии до 81-92 % мас. Процесс реализуется в стальном трубчатом реакторе со стационарным слоем насыпного катализатора, на который сверху в потоке воздуха подается активатор (промотер) и сырье – этилен. Катализатор активируют в течение 2 часов при температуре 550 °С, а затем реакцию димеризации этилена в целевые продукты проводят при давлении 20 атм и непрерывном нагревании загруженного сырья - этилена - в реакторе до 100 °С в течение 80 часов. Полученные продукты анализируют хроматографически, а катализатор после 80 часов работы регенерируют в течение 2 часов азотовоздушной смесью. Недостатком данного способа является жесткий режим осуществления процесса с длительным 80-часовым компримированием сырья до высокого давления в 20 атм. При этом не достигается полная конверсия этилена, и выход продуктов составляет не более 26-31 % мас.

Известен также процесс каталитической переработки легких газов коксования (Weici W., Xiaoguang L., Fei G. Recovery Liquid Hydrocarbon from Delayed Coking Gas in Catalytic Cracking Unit [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2009, Vol. 2, P. 009) с целью получения жидких углеводородов.

Процесс предлагается реализовать на установке каталитического крекинга в регламентных условиях. При выборе данной технологии выход сухого газа достигает 4,62 %, а выход жидких углеводородов – до 16,67 %. Недостатком данного способа является недостаточно высокая конверсия газообразного сырья в целевые продукты.

Известен также катализатор для процесса жидкофазной изомеризации n-парафинов (Далин М.А., Лобкина В.В., Плаксунова С.Л. Авторское свидетельство СССР № 671836, 05.07.1979). Процесс осуществляют с использованием катализатора, содержащего хлористый алюминий (40-50 мас.частей) и включающего дополнительно диэтиловый эфир (10-15 мас.частей) и n-гексан (остальное). Катализатор представляет собой жидкофазное алюмоорганическое соединение, полученное при нагревании до 90 °С в течение 20 минут. Процесс каталитической конверсии парафинов нормального строения в изомерные продукты осуществляют в стационарном реакторе с нагреванием реакционной смеси до температуры 110 °С в течение 50 мин. Конверсия n-гексана составляет 81 % мас., выход изопарафина 76 % мас.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является процесс конверсии природного газа в спирты и алканы (Кадыров Р.Р., Язев В.А., Гусев В.В., Кадыров Р.Ф., Тарасов А.Л., Лицинер И.И., Малова О.В., Гусева Т.И., Пресняков Н.И., Блиничев В.Н., Беляев А.Ю. Виленский Л.М. Автоматизированный газоперерабатывающий комплекс «GTL», 2015). Процесс осуществляют в нагреваемом трубном пространстве в четырех параллельных реакторах, в которые одновременно подаются природный газ и окислитель. Далее смесь непрореагировавшего сырья и полученных продуктов поступает в теплообменник, где происходит их охлаждение и разделение. Далее полученная продукция поступает в блок синтеза из спиртов высокооктанового бензина. бензина с низким содержанием бензола и дуrolа. Этот этап отличается тем, что катализатор для получения высокооктановых бензинов нагревают в изотермическом реакторе с тепловыми трубами до температуры 280-320°С. Процесс контактирования сырья с катализатором, нагретым в изотермическом реакторе с тепловыми трубками, осуществляют при температуре 360-420 °С, давлении 0,1-1 МПа при подаче в реактор сырья с объемной скоростью подачи 1-5 ч⁻¹. Выход бензина из спиртов составляет от 95 % мас. по исходному газообразному сырью, конверсия метанола составляет 99-100 % мас. Отмечается производительность процесса равная 0,6 т бензина / 1 т катализатора в час. Межрегенерационный пробег катализатора составляет 500 часов.

Недостатком способа является высокая энергозатратность метода из-за необходимости осуществления многостадийного процесса. При этом реакции первой стадии в блоке прямого синтеза спиртов осуществляются с недостаточно высокой конверсией, в связи с чем непрореагировавшее сырье сбрасывается в топливные системы. Процессы второй стадии получения бензинов из спиртов характеризуются высокой конверсией, однако осуществляются при повышенном давлении из спиртов, получаемых с низкими выходами на первой стадии, и представляют собой высокочрезвычайно энергоемкую систему реакторов.

Целью предлагаемого способа получения катализатора является достижение высокой эффективности по превращению пропана в газообразные и жидкие продукты с одностадийным осуществлением процесса без использования окислительной среды и технологий с изменением давления. Для достижения данной задачи использовали катализатор тетрахлорферрат натрия (ТХФН) смешением одномолярных количеств исходных безводных компонентов хлоридов натрия и железа. Используемые реактивы соответствовали квалификации «химически-чистый» с содержанием основного компонента более 99,0 %. Спекание солей NaCl и FeCl₃ взятых в стехиометрическом соотношении, проводилось при температуре 330±1 °С с получением расплава ТХФН. Для этого исходные компоненты помещались в лабораторный реактор, который нагревался до рабочей температуры от 350 до 400 °С и выдерживался в течение 15 минут. В результате таким способом также удалялась часть адсорбированной влаги. После получения однородного состава, расплав считался готовым для проведения экспериментальных исследований.

Сырьем термokatалитической деструкции был выбран чистый пропан по ГОСТ 10879 (содержание пропана не менее 92,5 % мас.). Переработку пропана проводили на опытной установке с реактором «барботажного» типа с объемом обогреваемой зоны 250 см³. Сырье подавалось с помощью перистальтического насоса типа РР-2-1Б в печь предварительного нагрева, после чего сырье поступало в нижнюю часть реактора с расплавленным слоем катализатора через систему термостойких стеклянных капилляров. Обогрев реакционной зоны осуществлялся с помощью лабораторной трубчатой печи РТФ 12/50/250. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары и регистрировали потенциометром. Продукты деструкции конденсировались в системе холодильников, жидкий продукт поступал в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступали барабанный счетчик с жидкостным затвором для количественного определения. Состав газообразных продуктов определяли

на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000 на капиллярной колонке с использованием детектора ДТП. Жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5 ms. В таких условиях в исследованном диапазоне экспериментальных условий пропан подвергался полной переработке в продукты превращения за один проход, а температура в реакционной зоне и скорость подачи пропана в зону барботажа определяли получаемое в результате эксперимента соотношение газообразных и жидких продуктов между собой. Эффективность исследованного катализатора ТХФН иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Процесс каталитической переработки пропана осуществляют в реакторе барботажного типа с объемом обогреваемой зоны 250 см³. В качестве сырья используют пропан (ГОСТ 10879) с содержанием основного вещества не менее 92,5 % мас. и в реакционной зоне поддерживают температуру 450 °С, а пропан подают в зону барботажа со скоростью 2 ч⁻¹. Каталитическая переработка пропана протекает с полным превращением в газообразные и жидкие продукты, выход и соотношение которых в данных условиях приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Показатели процесса деструктивно-каталитической переработки пропана при барботаже через слой ТХФН со скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹ и температуре 450 °С

Состав	Выход продуктов, %
Газообразование 40,07%	
Метан	16,80
Этан	63,29
1,2-диметил- циклопропан	19,91
Жидкая фракция 59,93%	
2-метил-3-этил-гептен-1	20,58
2,4-диэтил-1-гексен	26,18
2,4,4-Триметил-1-гексен	22,20
1-метил-2-пропилциклогексан	12,08
2,4-Диэтил-1-гексан	14,64
6-Этил-2-метилоктан	4,32

Пример 2. Процесс каталитической переработки пропана осуществляют аналогично примеру 1 с тем отличием, что в реакционной зоне барботажа поддерживают температуру 400-500 °С. Результаты приведены в таблицах 2-3.

Таблица 2 - Показатели процесса деструктивно-каталитической переработки пропана при барботаже через слой ТХФН

со скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹ и температуре 400 °С

Состав	Выход продуктов, %
Газообразование 26,1%	
Метан	9,38
Этан	76,63
1,2-диметил- циклопропан	13,99
Жидкая фракция 73,9%	
2-метил-3-этил-гептен-1	12,27
2,4-диэтил-1-гексен	23,48
2,4,4-триметил-1-гексен	32,08
1-метил-2-пропилциклогексан	13,95
2,4-диэтил-1-гексан	15,56
6-Этил-2-метилоктан	2,66

Таблица 3 - Показатели процесса деструктивно-каталитической переработки пропана при барботаже через слой ТХФН со скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹ и температуре 500 °С

Состав	Выход продуктов, %
Газообразование 43,07%	
Метан	31,21
Этан	43,57
1,2-диметил- циклопропан	25,22
Жидкая фракция 56,93%	
2-метил-3-этил-гептен-1	24,58
2,4-диэтил-1-гексен	25,27
2,4,4-Триметил-1-гексен	16,93
1-метил-2-пропилциклогексан	21,17
2,4-Диэтил-1-гексан	6,12
6-Этил-2-метилоктан	5,93

Пример 3. Процесс каталитической переработки пропана осуществляют аналогично примеру 1 с тем отличием, что скорость подачи сырья в зону барботажа изменяют в пределах 0,5-3,2 ч⁻¹. При скоростях подачи за выше 3,0 ч⁻¹ отмечены процессы, приводящие к появлению следов коксообразных веществ, что и определило ограничение скорости подачи сырья диапазоном 1-3 ч⁻¹.

Таблица 4 - Показатели процесса деструктивно-каталитической переработки пропана при барботаже через слой ТХФН (температура 450 °С) со скоростью подачи сырья 0,5- 3,2 ч⁻¹

Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Выход продуктов, % мас.		
	Газообразование	Жидкая фракция	Коксообразование
0,5	28,34	71,66	-
1,0	37,19	62,81	-
2,0	40,07	59,93	-
3,0	49,63	50,37	Сл.
3,2	59,33	40,66	0,01

Представленные данные показывают, что в процессе деструктивно-каталитической переработки пропана в реакторе барботажного типа в температурном интервале 400-500 °С и при скоростях подачи сырья 1-3 ч⁻¹ высокую эффективность проявляет катализатор тетрахлорферрат натрия в расплаве, полученный сплавлением стехиометрических количеств исходных компонентов. В процессе переработки пропана в слое катализатора происходит его эффективное превращение газообразные и жидкие углеводороды состава C₁-C₁₁.

Формула изобретения

Способ получения газообразных и жидких углеводородов путем деструктивно-каталитической переработки пропана, отличающийся тем, что с целью повышения выхода газообразных и жидких продуктов процесс осуществляют с использованием катализатора тетрахлорферрат натрия в расплаве при температуре 400-500 °С, и барботаж сырья через слой расплава катализатора проводят при скорости подачи сырья 1-3 ч⁻¹.

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

Номер евразийской заявки:

202200096

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C07C 2/00 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C07C2/00, C07C4/00, 4/06, C07C5/00, C07C11/00, C07C15/00, B01J23/00, 23/78, B01J27/00, 27/128

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 2402514 C1 (ПАХОМОВ А.Н. и др.) 2010-10-27 формула, таблицы 1-4, примеры 1-5	1
A	WO 2012/078511 A2 (SHELL OIL CO и др.) 2012-06-14 формула, с.5-7, таблица 3, примеры 1-4, фигура 1	1
A	SU 1277887 A3 (НОЕСНСТ АG) 1986-12-15 формула, колонка 2	1
A	SU 116936 A1 (ВОЛЫНКИН Н.И.) 1957-11-10 весь документ	1
A	SU 423493 A1 (ВОЛЫНКИН Н.И.) 1974-04-15 весь документ	1
A	ГАЛКИН М.А. и др. "ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ. ВЛИЯНИЕ УПРАВЛЯЮЩИХ ПАРАМЕТРОВ", Технологический аудит и резервы производства, 2015, Т.3, номер 4, стр.57-63, DOI:10.15587/2312-8372.2015.43874, реферат, параграфы 4-6	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
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.
"P" - 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
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
«Y» - 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: **20/01/2023**

Уполномоченное лицо:
Заместитель начальника Управления экспертизы
Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан