

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202200097** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.10.31

(51) Int. Cl. **C10G 11/08** (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.08.17

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА**

(31) **2022111642**

(32) **2022.04.27**

(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 переработки растительных масел с целью получения ценных газообразных и жидких углеводородов. В настоящее время представляет значительный интерес возможность получения углеводородных продуктов из возобновляемых видов сырья. В связи с этим изучение альтернативных путей получения полезных предельных и непредельных газообразных и жидких продуктов, а также моторных топлив и их компонентов путём более глубокого использования таких возобновляемых источников открывает широкие возможности для промышленности. Предлагаемый способ основан на применении катализатора на основе тетрахлорферрата натрия, нанесенного на цеолит в количестве до 5%. Заявленный эффект достигается при проведении процесса в диапазоне температур 350-450°C и скорости подачи растительного сырья 2 ч⁻¹. Техническим результатом процесса является достижение полного превращения растительного сырья в газообразные углеводороды C₁-C₅ и получение широкого спектра жидких ароматических и алифатических изомерных углеводородов C₅-C₇, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив. Описан способ осуществления и методика приготовления исходных компонентов катализатора в каталитическом процессе переработки растительных масел, приведены условия эффективного осуществления каталитического крекинга растительного масла с получением ценных углеводородных продуктов и приведено обоснование температурных режимов каталитической конверсии и режима подачи растительного сырья для достижения максимальной продуктивности процесса. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1, 2.

A1

202200097

202200097

A1

Способ получения газообразных и жидких углеводородов каталитической переработкой растительного масла

Изобретение относится к способу получения газообразных и жидких углеводородов путем каталитического крекинга растительного сырья с использованием в качестве катализатора тетрахлорферрата натрия, нанесенного на цеолит в количестве до 5%, и с осуществлением процесса в проточном реакторе, нагретом до температуры 350-450°C, при величинах скорости подачи растительного сырья до 2 ч⁻¹.

Задача поиска альтернативных источников топлив в настоящее время значительно ориентирована на переработку возобновляемых видов сырья растительного происхождения. Такими перспективными видами сырья представляются различные растительные масла и животные жиры, масличные культуры, биомасса и отходы сельскохозяйственного производства. Применение таких видов топлив имеет большие перспективы в плане увеличения объемов производства углеводородного сырья для получения полезных для нефтехимического синтеза углеводородов, а также компонентов моторных топлив. Наибольшее распространение получили процессы производства биотоплив и их компонентов методом модифицирования жиров путём переэтерификации натуральных жиров и масел. До настоящего времени предлагаемые способы переэтерификации жиров были связаны с применением токсичных катализаторов и активирующих агентов реакции на основе метилатов и других веществ с токсичными свойствами. Это делает затруднительным широкое внедрение таких известных процессов в промышленную практику.

Известен способ переработки биологических видов топлив растительных материалов в биодизельное топливо путём переработки различных масел, в частности, рапсового, пальмового, хлопкового, соевого, кукурузного, конопляного, подсолнечного и других, методом переэтерификации этих масел метанолом или этанолом [Патент РФ № 2366503, 2008 г.]. В результате переработки получают эфиры алифатических жирных кислот, которые можно добавлять к обычным дизельным топливам в количестве 3-5%. Реакция переэтерификации осуществляется в три стадии с превращением триглицеридов в диглицериды и их дальнейшим превращением в глицерин.

Переработка растительных масел и животных жиров производится путём последовательности процессов переэтерификации, гидрогенизации и крекинга в присутствии катализатора. Такие способы в значительной степени позволяют получать широкий спектр продуктов, как газообразных, так и

жидких. Техническим результатом указанного процесса является каталитическое превращение растительного масла в газообразные C_1-C_5 углеводороды и лёгкие жидкие углеводороды C_5-C_{15} . Для достижения этого результата метод осуществляют путем проведения процесса в температурном режиме $350-450^{\circ}C$ и скорости подачи сырья 2 ч^{-1} . Получаемые жидкие продукты представлены преимущественно ненасыщенными и ароматическими углеводородами.

В описанном способе задачи переэтерификации решаются с помощью катализаторов, представляющих собой следующие композиции: 1) на основе гексаалюмината – $MA_{12}O_{19}$ со структурой магнетоплюмбита или $\beta-Al_2O_3$, где $M - Ba, Sr$ или La ; 2) катализатор, имеющий структуру шпинели - MR_2O_4 , где $M - Ca, Sr$ или Ba , а в качестве R он содержит Y или La ; 3) катализатор, представляющий собой композицию на основе $MgO+R_2O_3$ +твердый раствор $R_{2-x}Mg_xO_3$ с гексагональной структурой, Также используют в качестве катализаторов смешанные растворы азотнокислых солей бария, кальция и лантана. Процесс превращения растительного сырья проводят при температуре $150^{\circ}C$ и давлении 25 атм. в стационарном реакторе с перемешиванием в 1300 об/мин. При этом соблюдают строго определенное соотношение растительного масла к спирту. Например, при переработке рапсового масла катализатор используют в количестве 7,4% по отношению к рапсовому маслу, и в результате проведения реакции его переэтерификации при соотношении масла к метанолу, равному 1:7, при температуре $200^{\circ}C$ и давлении 25 атм. в течение 3 часов достигают конверсии рапсового масла от 32% до его полного превращения в продукты переэтерификации.

Недостатком указанного способа превращения растительного масла является длительный многостадийный процесс приготовления катализатора и недостаточно высокая производительность процесса в стационарном реакторе с нагреванием реакционной массы в течение длительного времени в периодических циклах.

Известен также способ переработки растительного сырья [Патент РФ № 239799, 2006 г.] с осуществлением селективного получения углеводородов, пригодных для дизельного топлива. Способ характеризуется тем, что для достижения поставленной задачи применяются стадии декарбоксилирования/декарбонилирования посредством введения сырья, происходящего из возобновляемых источников. Сырье содержит C_8-C_{24} жирные кислоты, сложные эфиры C_8-C_{24} жирных кислот, триглицериды C_8-C_{24} жирных кислот, растворитель или смесь растворителей, а также твердый катализатор. Перед вступлением в контакт с сырьевым материалом катализатор предварительно обрабатывается водородом при температуре

100-500°C. В структуру катализатора включено от 0,5% до 20% одного или нескольких металлов, принадлежащих к VIII группе: платина, палладий, иридий, рутений и родий или от 2% до 55% никеля на носителе, состоящем из оксидов, мезопористых веществ, углеродсодержащих носителей. Процесс переработки растительного сырья проводят при температуре 200-400 °С и давлении от 0,1 МПа до 15 МПа с получением смеси углеводородов, которые могут быть пригодны для добавления в дизельное топливо.

Недостатком способа является необходимость применения технологий с высоким давлением в реакционной зоне для поддержания веществ, участвующих в реакции, в жидкой фазе на уровне, обеспечивающем давление выше, чем давление насыщенного пара сырья, и, таким образом, давление реакции варьируется до 15 МПа. Также характерной особенностью, технически усложняющей известный способ, является прием удаления газообразных продуктов, образующихся в ходе реакции, с помощью газового потока (газа-носителя), содержащего инертный газ (азот, гелий или аргон) или водород, либо их комбинации. Также недостатком способа можно считать необходимость предварительной обработки катализатора водородом, т.е. дополнительный расход водорода, который в настоящее время почти исключительно получают из ископаемого топлива.

Наиболее близким к предлагаемому является способ переработки растительного сырья [Патент РФ № 2456330, 2008 г.], направленный на решение задачи получения биотоплив и компонентов моторных топлив, в частности, в качестве добавки к обычным дизельным топливам марки В-100 и другим видам. Целью метода является получение насыщенных C₅-C₂₀ углеводородов путём переработки сырья биологического происхождения методами конденсации, ионизации, альдольной конденсации и спиртовой конденсации с получением компонентов и углеводородных соединений, которые могут быть использованы в качестве компонентов бензина, керосина и дизельного топлива. Исходное сырьё, произведенное из биологического материала, в данном способе конденсируют с последующим проведением стадии объединенных процессов гидродефункционализации и изомеризации.

Данное изобретение позволяет получать из исходных материалов биологического происхождения широкий ряд разветвлённых насыщенных углеводородов, а также органические вещества, которые могут быть применены в качестве компонентов топлив. Поставленная задача в данном изобретении решается путём конденсации исходного материала с проведением в дальнейшем стадии гидродефункционализации и изомеризации. В указанном способе под процессом гидродефункционализации понимается удаление атомов кислорода, азота и

серы при помощи водорода. Изомеризация углеводородов осуществляется путём каталитического превращения с гидрированием линейных углеводородов (*n*-парафинов) и получением цепочек разветвлённой структуры (*изо*-парафинов). Процесс осуществляется при температурах до 400°C с применением металл-оксидных катализаторов, которые могут быть нанесены также на носитель. В реакторе поддерживается давление от 0 до 10 МПа. Достоинством указанного изобретения является получение качественных углеводородов, которые могут быть использованы в моторных топливах, и использование возобновляемых ресурсов.

Недостатком данного способа является необходимость применения условий компримирования сырьевой массы в реакционной зоне до величин давления 10 МПа и многостадийность процесса. Следует также отметить применение на каждой стадии отдельного вида катализаторов, включая необходимость осуществления переработки растительного сырья с использованием стадии гидрирования водородом и применением составных катализаторов, требующих сложного многостадийного приготовления и использования дорогостоящих компонентов (платина, палладий и их смеси).

Целью предлагаемого способа каталитического крекинга возобновляемого сырья является выявление условий эффективной конверсии растительного масла в газообразные и жидкие углеводородные продукты, полезные для процессов нефтехимии, а также для их дальнейшего использования в качестве компонентов топлив. Способ позволяет эффективно решать задачу олеохимической каталитической переработки возобновляемого сырья, т.е. открывает перспективы расширения сырьевой базы процессов каталитического крекинга за счет использования широкого круга растительных масел. Заявленный эффект каталитической конверсии олео-сырья достигается путем использования в качестве катализатора активного комплекса, нанесенного на мезопористую структуру цеолита, сохраняющего структурные свойства при реализации высокотемпературного процесса крекинга.

Для достижения поставленной задачи был использован катализатор, полученный путем эквимольного спекания хлоридов натрия и железа. В результате этого получали комплексное соединение тетрахлорферрат натрия NaFeCl_4 , который затем наносили на цеолит HYmm в количестве до 5 % мас. В качестве сырьевого образца использовалось подсолнечное масло с обычными потребительскими свойствами.

Процесс осуществляли по проточной схеме подачи сырья через стационарный слой нагретого катализатора с выводом продуктов из реакционной зоны через систему теплообменников с водяным охлаждением

и улавливанием жидких продуктов в охлаждаемых ловушках. Газообразные продукты поступали для количественной оценки их выхода на газовый барабанный счетчик. Выход жидких продуктов определялся гравиметрическим методом оценки уловленных конденсатов. Эффективность и результативность предлагаемого способа каталитической переработки растительного сырья в ценные легкие углеводороды оценивалась по полноте конверсии сырья в газ и легкие жидкие продукты, а также путем оценки и минимизации роли побочных процессов коксообразования.

Заявленный эффект достигается путем использования в качестве катализатора комплексного соединения тетрахлорферрата натрия NaFeCl_4 , нанесенного на цеолит в количестве 5 %, и за счет осуществления процесса в проточном реакторе с непрерывной подачей сырья через стационарный слой катализатора, нагретого до 400-500 °С, и при скорости подачи олео-сырья 2,0 ч⁻¹. В испытанных условиях установлено, что диапазон температур 350-450°С позволяет достигать полного превращения сырья в продукты – газообразные и жидкие углеводороды. При этом с ростом температуры от 350 до 450°С наблюдается тенденция к возрастанию суммарного выхода газов от 54,27 % мас. до 67,63 % мас., причем дальнейшее повышение температуры в реакционной зоне объективно не является продуктивным в связи с некоторым ростом вклада вторичных процессов уплотнения и коксообразования (таблица 1).

Следует отметить, что мезопористая структура самого носителя – цеолита не является инертной, в связи с чем при проведении процесса на чистом цеолите также выявлена определенная эффективность в плане образования газообразных и жидких продуктов (таблица 2).

Оценка влияния количества нанесенного на цеолит активного компонента ТХФН в диапазоне содержаний 3-7% мас. показала оптимальность 5 %-ной добавки, как количества, при котором сохраняется достаточно высокая активность катализатора при незначительном вкладе процессов коксообразования (таблица 3).

При выборе режима скорости подачи сырья определяющим фактором также является баланс между высоким выходом целевых продуктов и низким вкладом побочных процессов коксообразования. Установлено, что в диапазоне скоростей подачи растительного масла 1,5-2,5 ч⁻¹ выход газообразных углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ изменяется в пределах 57,15-67,33 % мас., а жидкие углеводороды образуются в количестве 38,17-42,35 % мас. Таким образом, диапазон скоростей подачи олео-сырья может быть сужен до величины 2 ч⁻¹, как обеспечивающей оптимальные выходные параметры процесса (таблица 4).

Эффективность предлагаемого способа иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Процесс каталитического крекинга подсолнечного масла проводят в реакторе проточного типа. Для проведения каталитического крекинга растительного сырья используют катализатор NaFeCl_4 , нанесенный на цеолит HYmmm . Тетрахлорферрат натрия получают сплавлением эквимольных количеств хлорида натрия квалификации «хч» и безводного хлорида железа (III), затем полученный комплекс наносят на пористую структуру цеолита. В качестве растительного сырья используют подсолнечное масло пищевой кондиции.

Растительное масло подают с помощью перистальтического насоса в печь предварительного нагрева, после чего нагретое сырье поступает в реактор со стационарным слоем катализатора, нагретого до 350-450 °С. Обогрев реакционной зоны осуществляют с помощью лабораторной трубчатой печи.

Продукты деструкции улавливают и конденсируют в системе водяных теплообменников, жидкий продукт поступает в приемник конденсата. Газообразные продукты, пройдя через ловушку, поступают в барабанный счетчик с жидкостным затвором.

Анализ состава газообразных продуктов осуществляют на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл-5000 с капиллярной колонкой с применением детектора ДТП. Жидкие продукты анализируют на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 с применением капиллярной колонки Rxi-5ms . Результаты каталитического крекинга подсолнечного масла на катализаторе 5% ТХФН на цеолите HYmmm при температурах 350-450°С приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга подсолнечного масла при 350-450°С и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ (катализатор 5% ТХФН на цеолите HYmmm)

Температура, °С	Выход продуктов, % мас. при температуре		
	350	400	450
Наименование продукта			
Суммарный выход газа, % мас.	54,27	60,38	67,63
Метан	Сл.	3,45	2,63
Этилен	-	Сл.	0,83
Этан	15,61	11,46	8,14
Пропилен	-	Сл.	1,54

Пропан	14,65	7,64	19,65
Изобутан	3,61	17,12	14,17
Бутан	18,02	20,71	8,89
Бутен-2	2,38	Сл.	11,78
Суммарный выход жидкой фракции, % мас.	45,53	39,12	31,47
2-метилбутен-1	0,45	Сл.	2,98
2-метилбутан	3,99	12,71	5,40
<i>n</i> -пентан	13,21	13,07	2,80
Пентен-2	4,35	Сл.	0,81
2,2-Диметилбутан	Сл.	3,18	Сл.
2-Метилпентан	-	0,78	-
3-Метилпентан	Сл.	3,13	-
2,3-Диметилбутан		0,15	Сл.
Гексен-1	3,12	-	2,09
<i>n</i> -гексан	8,07	2,38	2,20
Транс-гексен-2	6,06	Сл.	2,08
3-метилпентен-2	2,53	-	5,99
Гексен-2	2,07	-	0,68
Метилциклопентан	1,68	1,05	0,53
Бензол+циклогексан	-	1,32	Сл.
2-Метилгексан	-	0,57	-
Диметилциклопентан	-	0,33	-
Метилциклогексан	-	0,14	Сл.
Толуол	-	0,31	Сл.
Пара-диметилбензол	-	-	3,99
Орто-ксилол	-	-	1,18
1,2,3-триметилбензол	-	-	0,74
Коксообразование, % мас.	0,2	0,5	0,9

В исследованном диапазоне температур наблюдается рост выхода газообразных углеводородов, а состав получаемых жидких продуктов в значительной степени представлен изомерными продуктами, что может представлять значительный интерес для их практического использования в нефтехимических процессах. Дальнейшее повышение температуры не представляется полезным в связи с повышением вклада вторичных процессов и некоторым увеличением коксуемости.

Пример 2. Эксперимент осуществляют аналогично примеру 1 с тем отличием, что каталитический крекинг осуществляют с использованием в качестве катализатора цеолита без нанесенного активного компонента ТХФН. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга подсолнечного масла при 350°C и скорости сырья 2,0 ч⁻¹ (катализатор – чистый цеолит HYmmn)

Наименование показателя	Выход, % мас.
Суммарный выход газа, в том числе:	43,75
Этан	9,88
Пропан	10,17
Изобутан	22,77
<i>n</i> -Бутан	10,93
Суммарный выход жидкой фракции, в том числе:	55,05
2-Метилбутан	20,82
<i>n</i> -Пентан	17,97
2,2-Диметилбутан	9,16
3-Метилпентан	7,10
<i>n</i> -Гексан	Сл.
Коксообразование, % мас.	< 0,2

Пример 3. Эксперимент осуществляют аналогично примеру 1 с тем отличием, что каталитический крекинг осуществляют с использованием катализатора, содержащего 3-7 % мас. активного компонента ТХФН. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга подсолнечного масла при 400°C и скорости подачи сырья 2,0 ч⁻¹ с использованием катализатор с нанесенным ТХФН на цеолите HYmmn

Суммарный выход продуктов, % мас.	Выход продуктов, % мас. на катализаторе, содержащем ТХФН в количестве, % мас.		
	3	5	7
Газообразные продукты	51,61	60,38	62,02
Жидкие продукты	47,99	39,12	37,38
Коксообразование, % мас.	0,40	0,50	0,60

Пример 4. Эксперимент осуществляют аналогично примеру 1 с тем отличием, что каталитический крекинг осуществляют с изменением скорости подачи растительного сырья в диапазоне 1,5-2,5 ч⁻¹. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав газообразных и жидких продуктов каталитического крекинга подсолнечного масла при 400°C и скорости подачи сырья 1,5-2,5 ч⁻¹ (катализатор 5% ТХФН на цеолите HYmmmm)

Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Выход продуктов, % мас. при скорости подачи сырья		
	1,5	2,0	2,5
Суммарный выход продуктов, % мас.			
Газообразные продукты	61,33	60,38	57,15
Жидкие продукты	38,17	39,12	42,35
Коксообразование, % мас.	0,50	0,50	0,50

Из приведенных примеров следует, что предлагаемый способ каталитического крекинга растительного масла, в частности, подсолнечного масла, может быть эффективно осуществлен при проведении процесса на катализаторе 5% ТХФН на цеолите HYmmmm при температуре 350-450°C и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Формула изобретения

Способ каталитической переработки растительного сырья с получением газообразных и жидких углеводородов путем каталитического крекинга растительного масла, отличающийся тем, что с целью повышения выхода целевых продуктов в качестве катализатора используют тетрахлорферрат натрия, нанесённый на цеолит, и процесс осуществляют в проточном реакторе с катализатором, нагретым до температуры 350-450 °С, и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

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

Номер евразийской заявки:

202200097

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C10G 11/08 (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)
C10G 11/00, 11/08, B01J23/00, 23/78, B01J27/00, 27/128

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

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	WO 2021/183155 A1 (RACIONAL ENERGY AND ENV COMPANY) 2021-09-16 формула, с.6-8, 13, 22-25, 34, 46-47, 57, 69, 73-75, фигуры 1-9	1
Y	SU 1277887 A3 (НОЕСНСТ АЗ) 1986-12-15 формула, колонка 2	1
A	RU 2488445 C1 (ООО "ЦЕЛЛОКОРМ") 2013-07-27 формула, с.5, примеры 1-8	1
A	RU 2677893 C2 (ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ) 2016-07-20 формула, с.6, примеры 1-4	1
A	RU 2366503 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК) 2009-09-10 формула, примеры 1-14	1
A	WO 2002/40411 A1 (HALLA ENGINEERING & IND DEVELO и др.) 2002-05-23 формула, с.3-5, таблица 1	1

последующие документы указаны в продолжении

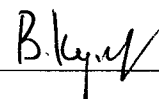
* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке
«E» - 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: **23/01/2023**

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



А.В. Чебан