

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047242**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.24

(21) Номер заявки
202490472

(22) Дата подачи заявки
2022.09.19

(51) Int. Cl. **C08J 11/08** (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

(31) 2021127920

(32) 2021.09.23

(33) RU

(43) 2024.04.09

(86) PCT/RU2022/050298

(87) WO 2023/048600 2023.03.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ВИПС
ИНЖИНИРИНГ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Панферов Андрей Анатольевич,
Оронов Марк Игоревич, Смирнов
Дмитрий Евгеньевич (RU)**

(74) Представитель:
Насонова К.В. (RU)

(56) RU-C1-2262520
FEDERALNOE AGENTSTVO PO
OBRAZOVANIIU. Gosudarstvennoe obrazovatelnoe
uchrezhdenie vysshego professionalnogo
obrazovaniia "Uralskii gosudarstvennyi universitet
im. A.M. Gorkogo". IONTS "Ekologiya
prirodopolzovaniia". Khimicheskii fakultet kafedra
vysokomolekuliarnykh soedinenii. VTORICHNAIA
PERERABOTKA POLIMEROV I SOZDANIE
EKOLOGICHESKI CHISTYKH POLIMERNYKH
MATERIALOV. Ekaterinburg 2008, p. 43-44, p. 49,
razdel, Selektivnoe rastvorenie
RU-C1-2699065
RU-C2-2496587
US-A1-4175211
RU-C2-2430910
RU-C2-2393203
RU-C1-2275397
RU-C1-2262519
WO-A1-2019193957
RU-C1-2140434
RU-U1-57278
RU-C2-2257955

(57) Изобретение относится к способу получения углеводородов из полимерных отходов, включающему а) нагрев предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов, и б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов.

B1

047242

047242

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения углеводов из полимерных отходов посредством каталитического крекинга полимерсодержащей смеси с предварительным получением из полимерных отходов полимерсодержащей смеси, содержащей раствор целевого полимера в смеси жидких углеводов.

Уровень техники

Ввиду большого количества полимерных отходов в настоящее время остро стоит вопрос переработки полимерных отходов во избежание загрязнения окружающей среды. Также является желательным получать из полимерных отходов продукты, которые могут быть в дальнейшем использованы в различных областях техники.

Из патента US 4175211 (МПК C07C 3/26, опубл. 20.11.1979) известен способ переработки полимерных отходов, включающий расплавление полимерных отходов в присутствии тяжелого рециклового газойля с последующим каталитическим крекингом с использованием дисперсного катализатора. Одним из недостатков данного способа является отсутствие эффективного отделения целевых полимеров от нецелевых продуктов. Еще одним недостатком способа согласно уровню техники является необходимость проведения каталитического крекинга при высоких температурах, что приводит к существенно повышенным требованиям к энергетике процесса и к пониженному выходу конечного коммерческого продукта. Следующим недостатком данного способа является прямая загрузка дисперсного катализатора в виде частиц в реактор каталитического крекинга, при которой неизбежны потери катализатора, связанные с его уносом технологическими потоками, что требует большего расхода катализатора и, в целом, негативно сказывается на общей эффективности процесса.

Сущность изобретения

В основу изобретения положена задача создания такого способа получения углеводов из полимерных отходов, который за счет эффективного отделения целевых полимеров от нецелевых продуктов и за счет использования катализатора, обеспечивающего возможность проводить каталитический крекинг при пониженных температурах, позволяет существенным образом снизить требования к энергетике процесса и увеличить выход конечного коммерческого продукта.

Одним из технических результатов настоящего изобретения является обеспечение способа получения углеводов из полимерных отходов с высокой эффективностью, в частности, за счет конверсии полимеров, содержащихся в полимерных отходах.

Другим техническим результатом настоящего изобретения является обеспечение эффективного использования катализатора при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

Еще одним техническим результатом настоящего изобретения является эффективная очистка/отбор целевых полимеров из полимерных отходов.

Указанная задача решается, а технические результаты достигаются посредством способа получения углеводов из полимерных отходов по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение относится к способу получения углеводов из полимерных отходов, включающему:

а) нагрев предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводов;

б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводов.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором целевой полимер представляет собой полиолефин.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором температуру перехода фракций полимерных отходов, содержащих полиэтилен, полипропилен, в жидкую фазу поддерживают в интервале от 200 до 250°C.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором нерастворенные примеси содержат фтор и азотсодержащие соединения.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, дополнительно включающий фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси до ее подачи на стадию каталитического крекинга с отделением от нее остальных фракций полимерных отходов, содержащих механические и нерастворенные в смеси жидких углеводов примеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором катализатор получен диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводов, причем предшественник представляет собой металлоорганическое соединение. В одном из вариантов осуществления смесь жидких углеводов может представлять собой смесь жидких углеводов с этапа б).

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором металлоорганическое соединение выбрано из группы, состоящей из металлосодержащих солей C_{16} - C_{32} карбоновых кислот и их смесей, причем металл выбран из группы, состоящей из никеля, кобальта, молибдена.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором катализатор имеет размер частиц менее 8 ангстрем.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором полиолефин представляет собой полиэтилен или полипропилен.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, дополнительно содержащий этап в) возврат по меньшей мере части смеси жидких углеводородов, полученных на этапе б), на этап а).

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором на этапе б) обеспечивают контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором.

Настоящее изобретение также относится к способу выделения целевого полимера из полимерных отходов, включающий:

а) обеспечение измельченных полимерных отходов;

б) нагрев измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, с получением полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов, полученную в результате каталитического крекинга полимерсодержащей смеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, дополнительно включающий фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси с отделением от нее остальных фракций полимерных отходов, содержащих механические и нерастворенные в смеси жидких углеводородов примеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором целевой полимер представляет собой полиолефин.

Далее, настоящее изобретение относится к способу каталитического крекинга полимерсодержащей смеси, полученной из полимерных отходов, способ включает:

а) обеспечение полимерсодержащей смеси, содержащей по меньшей мере один полимер,

б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, причем катализатор получен диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов, полученную в результате каталитического крекинга полимерсодержащей смеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, дополнительно включающий контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором.

Также настоящее изобретение относится к устройству получения углеводородов из полимерных отходов, включающему:

реактор-смеситель, выполненный с возможностью нагрева предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов;

реактор-испаритель, выполненный с возможностью приема полимерсодержащей смеси из реактора-смесителя и проведения каталитического крекинга полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов;

гомогенизатор, выполненный с возможностью диспергирования предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов для подачи в реактор-испаритель.

Согласно одному варианту осуществления предложено устройство, дополнительно включающее фильтр и/или первый сепаратор, выполненные с возможностью приема полимерсодержащей смеси из реактора-смесителя и отделения от нее примесей.

Согласно одному варианту осуществления предложено устройство, дополнительно включающее теплообменник, выполненный с возможностью приема полимерсодержащей смеси из реактора-смесителя с обеспечением ее дополнительного нагрева. Теплообменник выполнен с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя с обеспечением ее охлаждения.

Согласно одному варианту осуществления предложено устройство, дополнительно включающее печь огневого нагрева, выполненную с возможностью приема полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором, причем в устройстве обеспечен контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором из реактора-испарителя в печь огневого нагрева и обратно в реактор-испаритель.

Согласно одному варианту осуществления предложено устройство, дополнительно включающее второй сепаратор, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя с обеспечением ее разделения на фракции с получением смеси жидких углеводородов, причем в устройстве обеспечен первый контур подачи смеси жидких углеводородов, отделенной от парогазовой смеси в сепараторе, в реактор-смеситель и второй контур подачи смеси жидких углеводородов, отделенной от паро-газовой смеси в сепараторе, в реактор-испаритель.

Краткое описание чертежей

Фигура иллюстрирует упрощенную блок-схему способа получения углеводородов из полимерных отходов по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Сырьем для способа согласно настоящему изобретению являются полимерные отходы различного вида и назначения, включая, не ограничиваясь этим, полимерную тару различного назначения, упаковки различных продуктов и прочие бытовые и промышленные полимерные отходы.

Исходное сырье подвергают первоначальной очистке от крупных нежелательных компонентов, примесей с последующим измельчением в шредерах. Далее, измельченное сырье очищается от мелких металлических примесей, например, с помощью сепаратора(ов), например магнитного сепаратора(ов), с последующей обработкой в пресс-отжиме и дробителе и сушкой, например в барабанной каскадной сушке для удаления влаги с помощью горячего воздуха с обеспечением низкого уровня содержания влаги, в частности до 5 мас.%, предпочтительно менее 3 мас.%.

Обработанное, как указано выше, сырье транспортируют, например, шнековым транспортером по линии 11 по меньшей мере в один реактор 1, в частности реактор-смеситель 1. Описанные выше шаги способа являются широкоизвестными и понятными для специалиста в данной области техники, поэтому они не описаны подробно в настоящем документе.

В реакторе 1 полимерное сырье подвергают расплавлению в присутствии смеси жидких углеводородов с получением полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов.

В частности, нагрев предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов проводят до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, включая полимеры отличные от целевого полимера/целевых полимеров, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов. В неограничивающих изобретение вариантах его осуществления нагрев проводят и температура в реакторе составляет от 200 до 250°C. Понятно, что температурный интервал нагрева в реакторе может быть изменен в зависимости от целевых полимеров, а также от характера и состава полимерных отходов.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что применение расплавления полимерных отходов в смеси жидких углеводородов с обеспечением полимерсодержащей смеси, содержащей раствор целевого полимера в смеси жидких углеводородов, позволяет осуществить селекцию по меньшей мере одного целевого полимера путем его избирательного растворения в смеси жидких углеводородов, тем самым обеспечивая очистку сырья от нецелевых компонентов. Применение указанной температуры также дополнительно образом обеспечивает селекцию по меньшей мере одного целевого полимера.

В целом, согласно настоящему изобретению полимерсодержащая смесь по существу представляет собой раствор, содержащий по меньшей мере один целевой полимер и смесь жидких углеводородов. В частности, полимерсодержащая смесь может представлять собой расплав, вязкость которого понижена посредством включения смеси жидких углеводородов. За счет указанного включения смеси жидких углеводородов обеспечивается возможность транспортировки полимерсодержащей смеси насосами и последующей механической фильтрации для отделения нежелательных примесей, например частиц бумаги, картона, металла, а также нерастворимых при указанных условиях частиц других полимеров.

В общем случае согласно настоящему изобретению под целевым полимером понимается полиолефин, в частности полиэтилен, полипропилен или их смесь. Однако настоящее изобретение не ограничивается указанными полимерами, и могут быть использованы другие полимеры полиолефинового ряда, например полибутилен, в зависимости от характера и состава полимерных отходов. В общем случае согласно настоящему изобретению смесь жидких углеводородов представляет собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси. При старте про-

цесса способа по настоящему изобретению возможно применение отдельного растворителя в качестве смеси жидких углеводородов, например, дизельного топлива, в частности, дизельного топлива с низким содержанием серы.

Температуру в реакторе 1 доводят до необходимого значения и поддерживают за счет циркуляции теплоносителя, разогретого в печи 3 огневого нагрева.

После проведения селекции целевых полимеров в реакторе 1 для обеспечения улучшенной очистки полимерсодержащей смеси полимерсодержащую смесь направляют по линии 14 на фильтрацию в фильтр 4 и/или на сепарацию в сепаратор (не показан) для отделения нежелательных примесей.

После фильтрации полимерсодержащую смесь, полученную в реакторе 1, транспортируют, например, при помощи насоса (не показан) по линии 16 и 12 в реактор-испаритель 2 для проведения каталитического крекинга.

В реакторе-испарителе 2 полимерсодержащая смесь подвергается каталитическому крекингу.

Вместе с полимерсодержащей смесью в реактор-испаритель 2 также подают катализатор. Согласно настоящему изобретению катализатор представляет собой предшественник К катализатора, который диспергирован до ультрадисперсного состояния при помощи гомогенизатора 5 в смеси жидких углеводородов. Здесь и далее в настоящем изобретении под ультрадисперсным состоянием понимаются частицы, размер которых менее 100 нм. Данный термин является употребимым в данной области техники, что следует, например, из открытого источника Википедия.

Указанная смесь предшественника К катализатора и смеси жидких углеводородов может представлять собой раствор, лиозоль или дисперсию. Предшественник К катализатора в смеси жидких углеводородов при воздействии высокой температуры в реакторе-испарителе 2 подвергается преобразованию в частицы катализатора, которые, в свою очередь, участвуют в процессе каталитического крекинга.

Авторы изобретения обнаружили, что применение подобного метода получения катализатора и подачи его в реактор позволяет избежать потерь катализатора, связанного с подачей катализатора непосредственно в реактор. Также, по видимому, применение гомогенизатора 5 позволяет разбить образующиеся при обычном растворении мицеллы, что, в свою очередь, позволяет снизить размер образующихся в результате термического распада предшественника К катализатора частиц катализатора до размера менее 8 ангстрем, в частности 1-8 ангстрем, при этом применение столь малых размеров частиц катализатора позволяет увеличить число активных центров катализатора и увеличить время жизни катализатора, так как агломерация таких частиц на начальной стадии происходит существенно медленнее.

Применение находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора позволяет размещать частицы катализатора по существу во всем рабочем объеме реактора. Авторы изобретения обнаружили, что это позволяет осуществлять процесс каталитического крекинга при низких температурах, при которых согласно знаниям известного уровня техники, проведение каталитического крекинга невозможно либо чрезвычайно малоэффективно.

Каталитический крекинг полимерсодержащей смеси согласно изобретению проводят при температуре 360-425°C, предпочтительно при температуре 400-425°C. Результаты экспериментов показали, что при применении находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора указанная температура проведения каталитического крекинга позволяет эффективным образом проводить этот процесс с получением паро-газовой смеси углеводородов с получением необходимого коммерчески востребованного состава. В неограничивающем варианте осуществления изобретения продукты реакции каталитического крекинга включают парафины, изопарафины, ароматические соединения, нафтены, олефины. В частности, состав продуктов реакции каталитического крекинга включает от 30 до 50 мас.% парафинов, от 5 до 10 мас.% изопарафинов, от 20 до 30 мас.% ароматических соединений, от 5 до 10 мас.% нафтенов, от 5 до 10 мас.% олефинов. Однако специалисту в данной области будет понятно, что продукты реакции каталитического крекинга зависят от характера и состава полимерных отходов, а также температурного режима проведения процесса.

В общем случае согласно настоящему изобретению смесь жидких углеводородов, используемая при получении катализатора, представляет собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси. Однако возможно применение и других применимых жидких углеводородов, например дизельного топлива, в частности дизельного топлива с низким содержанием серы.

Подогрев реактора-испарителя 2 может осуществляться посредством печи 8 огневого нагрева. Полимерсодержащую смесь, полученную в реакторе 1, можно подавать в реактор-испаритель 2 через печь 8 огневого нагрева для ее нагревания. Специалисту в данной области техники понятно, что нагрев смеси может осуществляться и другими, известными в данной области техники способами, например, посредством теплообменника. После печи 8 огневого нагрева полимерсодержащая смесь направляется, например, через трубопровод в реактор-испаритель 2, при этом в трубопровод добавляют указанную смесь предшественника К катализатора и направляют в реактор-испаритель 2. Также, возможна подача указанной смеси предшественника К катализатора напрямую в реактор-испаритель 2. Полимерсодержащая смесь, подвергаемая процессу каталитического крекинга в реакторе-испарителе 2 и содержащая частицы катализатора, может быть направлена в печь огневого нагрева 8 и затем снова направлена в реактор-

испаритель 2 по линии 28 с обеспечением контура рециркуляции, который может быть замкнутым. Дополнительно, применение указанной схемы перегрева расплава с использованием контура рециркуляции позволяет избежать значительного перегрева смеси в печи огневого нагрева 8 и не требует других методов поддержания температуры кубового остатка реактора-испарителя 2. Также частица катализатора может покинуть реактор-испаритель 2 только с кубовым остатком уже после достижения значительного размера частиц. Таким образом, за счет обеспечения контура рециркуляции в реакторе 2 происходит накопление катализатора, где одна и та же частица катализатора в процессе своей жизни многократно проходит через печь огневого нагрева 8 и реактор-испаритель 2. За счет этого возможно повысить эффективность использования катализатора и эффективность процесса в целом.

В целом, предшественник К катализатора представляет собой металлоорганическое соединение, в частности металлсодержащую соль $C_{16}-C_{32}$ карбоновых кислот или их смеси, причем металл выбран из группы, состоящей из никеля, кобальта, молибдена.

Смесь жидких углеводородов, применяемая при растворении полимерных отходов и получении катализатора может представлять собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси, в частности, имеющей температуру кипения выше $200^{\circ}C$, в частности выше $225^{\circ}C$, и температуру начала кипения от $300^{\circ}C$. В неограничивающем изобретении варианте его осуществления паро-газовая смесь, получаемая при крекинге полимерсодержащей смеси, направляется по линии 27 по меньшей мере в один сепаратор 7 для разделения на газовую фазу, легкие жидкие фракции и тяжелые жидкие фракции. При этом часть тяжелых фракций может быть возвращена в технологический процесс для указанных выше целей по линиям (контурам) 71 и 72, остальная часть смешивается с легкими жидкими фракциями для получения углеводородной жидкости, представляющей собой продукт для дальнейшего использования. В неограничивающем изобретении варианте его осуществления паро-газовая смесь, получаемая при крекинге полимерсодержащей смеси, может направляться по линии 26' в дополнительный реактор 2' изомеризации, в котором проводят каталитические процессы изомеризации углеводородной структуры в сторону изо-компонентов и/или депарафинизации (деструкции) нормальных парафинов. Реактор 2' изомеризации может представлять собой каталитический реактор с гетерогенным пористым катализатором типа ZSM, типа MFI и подобные. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что применение дополнительного реактора 2' изомеризации способствует дополнительному улучшению эксплуатационных показателей получаемых продуктов и дополнительно способствует получению углеводородов из полимерных отходов с высокой эффективностью. В неограничивающем изобретении варианте его осуществления паро-газовая смесь, получаемая при крекинге полимерсодержащей смеси и подвергшаяся изомеризации в реакторе 2' изомеризации, может направляться по линии 26 в теплообменник 6, в который также направляется полимерсодержащая смесь из реактора 1, для теплообмена, при котором, соответственно, полимерсодержащая смесь подвергается дополнительному нагреву, а паро-газовая смесь подвергается охлаждению для улучшения сепарации на отдельные фракции, что позволяет дополнительно образом повысить эффективность процесса. Паро-газовая смесь, получаемая при крекинге полимерсодержащей смеси, может также напрямую направляться в теплообменник 6 в отсутствие реактора 2' изомеризации или параллельно с ним.

Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что наиболее оптимальные условия проведения каталитического крекинга полиолефинов представляют собой температуру от 380 до $425^{\circ}C$, давление от минуса $0,1$ до 5 МПа избыточное, предпочтительно от минуса $0,1$ до $0,5$ МПа и концентрацию катализатора г $0,005$ до $0,02$ мас.%. Данные условия позволяют дополнительно образом повысить эффективность процесса.

В неограничивающем изобретении варианте его осуществления, в результате каталитического крекинга полимерсодержащей смеси, в частности, содержащей полиолефин(ы), получают широкую фракцию углеводородов от метана до углеводородов с температурой кипения свыше $400^{\circ}C$ различного группового состава: олефины, парафины, ароматические соединения, а также водород, CO, CO₂. В неограничивающем изобретении варианте его осуществления получают следующее соотношение между фракциями: газовая фракция 5-15 мас.%, низкокипящая фракция нк- $225^{\circ}C$ 20-30 мас.% и высококипящая фракция кк- $150^{\circ}C$ 50-80 мас.%.

Далее приведены примеры осуществления способа получения углеводородов из полимерных отходов согласно изобретению.

Примеры

В реактор-смеситель загружали полимерсодержащее сырье и проводили его расплавление с обеспечением раствора полимерсодержащего сырья в смеси жидких углеводородов. Температуру в реакторе-смесителе поддерживали в интервале $200-250^{\circ}C$. Размельченное сырье полиолефинов непрерывно или порционно загружали в реактор-смеситель до полного растворения полиолефинов в смеси жидких углеводородов и далее направляли на фильтрацию для отделения примесей. Расход сырья составлял $0,5$ час⁻¹. В качестве сырья использовали полимерные отходы, содержащие полиэтилен (ПЭ). Далее, полученный раствор направляли в реактор-испаритель для проведения каталитического крекинга. Условия и результаты проведения каталитического крекинга приведены в таблице.

Пример	Т-ра, С	Р, МПа (изб)	Концентрация к-ра, % мас.	Конверсия ПЭ, %	Выход, мас. %		
					Газ (С1- С5)	нк-225 °С*	150-кк °С*
1	370	0,1	0,015 Ni	87,1	3,5	19,1	77,4
2	435	0,8	0,0075 Со	93,3	16,3	30,1	53,6
3	410	1,3	0,01 Мо	90,5	12,7	33,4	53,9
4	390	0,9	0,001 Ni	88,3	7,7	22,4	69,9
5	400	0,7	3,5 Мо	89,2	10,4	28,5	61,1
6	385	0,5	0,33 Со+0,033 Ni+0,02 Мо	96,2	5,1	20,3	74,6
7	400	- 0,1	1,53 Ni	95,4	7,5	9,8	82,7

нк-225°С - фракция с концом кипения 225°С.

150-кк °С - фракция с началом кипения 150°С.

Представленные примеры показывают, что благодаря применению способа по настоящему изобретению можно обеспечить эффективный способ получения углеводородов из полимерных отходов (высокая конверсия ПЭ) с оптимальным использованием катализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеводородов из полимерных отходов, включающий:

а) нагрев предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов;

б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°С, с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, размер частиц катализатора 8 ангстрем и менее обеспечивается диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов, причем предшественник катализатора представляет собой металлоорганическое соединение;

в) замкнутую циркуляцию полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором, обеспечивающую многократное прохождение смеси через печь огневого нагрева.

2. Способ по п.1, в котором целевой полимер представляет собой полиолефин, предпочтительно полиэтилен и/или полипропилен.

3. Способ по п.2, в котором температуру перехода фракций полимерных отходов, содержащих полиэтилен и/или полипропилен, в жидкую фазу поддерживают в интервале от 200 до 250°С.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором нерастворенные примеси содержат фтор- и азотсодержащие соединения.

5. Способ по п.1, дополнительно включающий фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси до ее подачи на стадию каталитического крекинга с отделением от нее остальных фракций полимерных отходов, содержащих механические и нерастворенные в смеси жидких углеводородов примеси.

6. Способ по п.5, в котором металлоорганическое соединение выбрано из группы, состоящей из металлсодержащих солей C₁₆-C₃₂ карбоновых кислот и их смесей, причем металл выбран из группы, состоящей из никеля, кобальта, молибдена.

7. Способ по п.1, в котором каталитический крекинг на этапе б) проводят при температуре от 380 до 425°С, давлении от минус 0,1 до 0,5 МПа изб. и концентрации катализатора от 0,005 до 0,02 мас. %.

8. Способ по п.1, дополнительно содержащий этап в) возврат по меньшей мере части смеси жидких углеводородов, полученных на этапе б), на этап а).

9. Способ по п.1, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов с этапа б).

10. Способ каталитического крекинга полимерсодержащей смеси, полученной из полимерных отходов, способ включает:

а) обеспечение полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного полимера в смеси жидких углеводородов;

б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси, в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°С с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, размер частиц катализатора 8 ангстрем и менее обеспечивается диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов, причем предшественник представляет собой металлоорганическое соединение;

в) замкнутую циркуляцию полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором, обеспечивающую многократное прохождение смеси через печь огневого нагрева.

11. Способ по п.10, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов, полученную в результате каталитического крекинга полимерсодержащей смеси.

12. Способ по п.10, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой тяжёлые углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

13. Способ по п.10, в котором каталитический крекинг на этапе б) проводят при температуре от 380 до 425°C, давлении от минус 0,1 до 0,5 МПа изб. и концентрации катализатора от 0,005 до 0,02 мас.%.

14. Устройство получения углеводородов из полимерных отходов, включающее:

реактор-смеситель, выполненный с возможностью нагрева предварительно измельченных полимерных отходов в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода по меньшей мере одного целевого полимера из полимерных отходов в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор остальных компонентов полимерных отходов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов;

реактор-испаритель, выполненный с возможностью приема полимерсодержащей смеси из реактора-смесителя и проведения каталитического крекинга полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора, размер частиц которого составляет 8 ангстрем и менее, при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов;

гомогенизатор, выполненный с возможностью диспергирования предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов для подачи в реактор-испаритель;

печь огневого нагрева, выполненную с возможностью приема полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором, причем в устройстве обеспечен контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором из реактора-испарителя в печь огневого нагрева и обратно в реактор-испаритель.

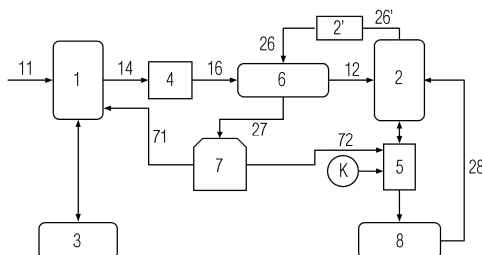
15. Устройство по п.14, дополнительно включающее фильтр и/или первый сепаратор, выполненные с возможностью приема полимерсодержащей смеси из реактора-смесителя и отделения от нее примесей.

16. Устройство по п.14, дополнительно включающее реактор изомеризации, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-смесителя.

17. Устройство по п.14 или 15, дополнительно включающее теплообменник, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-смесителя и/или реактора изомеризации с обеспечением ее дополнительного нагрева.

18. Устройство по п.14, в котором теплообменник выполнен с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя и/или реактора изомеризации с обеспечением ее охлаждения.

19. Устройство по п.14, дополнительно включающее второй сепаратор, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя с обеспечением ее разделения на фракции с получением смеси жидких углеводородов, причем в устройстве обеспечен первый контур подачи смеси жидких углеводородов, отделенной от паро-газовой смеси в сепараторе, в реактор-смеситель и второй контур подачи смеси жидких углеводородов, отделенной от паро-газовой смеси в сепараторе, в реактор-испаритель.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2