

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро
(43) Дата международной публикации
30 марта 2023 (30.03.2023)



(10) Номер международной публикации
WO 2023/048600 A1

(51) Международная патентная классификация:
C08J 11/08 (2006.01) *C08F 210/00* (2006.01)
CI0G 11/02 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2022/050298

(22) Дата международной подачи:
19 сентября 2022 (19.09.2022)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2021127920 23 сентября 2021 (23.09.2021) RU

(71) Заявитель: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ВИПС ИНЖИНИРИНГ"
(VIPS ENGINEERING LIMITED LIABILITY

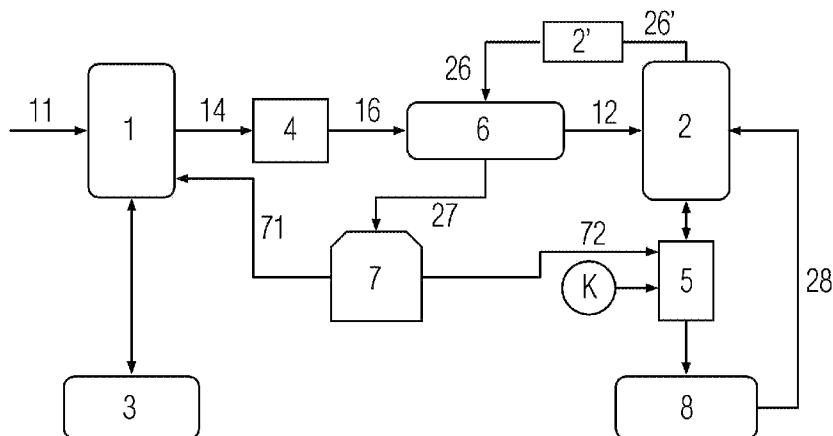
COMPANY) [RU/RU]; вн.тер.г. муниципальный округ Лиговка-Ямская, ул. Кременчугская, д. 19, к.1, помеш./р.м. №172-Н/2 Санкт-Петербург, 191167, Saint-Petersburg (RU).

(72) Изобретатели: ПАНФЕРОВ, Андрей Анатольевич (PANFEROV, Andrey Anatolievich); Саперная ул., д. 58, кв. 2 Санкт-Петербург, Пушкин, 196603, Saint-Petersburg, Pushkin (RU). ОРОНОВ, Марк Игоревич (ORONOV, Mark Igorevich); Новочеркасский пр., д. 49/20, кв. 133 Санкт-Петербург, 195196, Saint-Petersburg (RU). СМИРНОВ, Дмитрий Евгеньевич (SMIRNOV, Dmitry Evgenievich); Лиговский пр., д. 126, кв. 44 Санкт-Петербург, 191116, Saint-Petersburg (RU).

(74) Агент: ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЮРИДИЧЕСКАЯ ФИРМА

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING HYDROCARBONS FROM POLYMER WASTE

(54) Название изобретения: СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ



ФИГ. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing hydrocarbons from polymer waste, which includes: a) heating pre-ground polymer waste in the presence of a mixture of liquid hydrocarbons to a temperature sufficient for the dissolution of at least one target polymer from among the polymer waste, but less than the dissolution temperature of the other components of the polymer waste, in order to produce a polymer-containing mixture containing a solution of at least one target polymer in a mixture of liquid hydrocarbons, and b) catalytically cracking the polymer-containing mixture in the presence of an ultra-dispersed catalyst at a temperature of at least 360°C to produce a mixture of liquid and gaseous hydrocarbons.

(57) Реферат: Изобретение относится к способу получения углеводородов из полимерных отходов, включающему: а) нагрев

WO 2023/048600 A1



ГОРОДИСКИЙ И ПАРТНЕРЫ" (LAW FIRM
"GORODISSKY & PARTNERS" LTD.); ул. Б. Спас-
ская, 25, стр. 3 Москва, 129090, Moscow (RU).

- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске (статья 21.3)
— с изменённой формулой изобретения (статья 19(1))

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

**СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ
ОТХОДОВ**

5

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к способу получения углеводородов из полимерных отходов посредством каталитического крекинга полимерсодержащей смеси с предварительным получением из 10 полимерных отходов полимерсодержащей смеси, содержащей раствор целевого полимера в смеси жидких углеводородов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Ввиду большого количества полимерных отходов, в настоящее время остро стоит вопрос переработки полимерных отходов во 15 избежание загрязнения окружающей среды. Также, является желательным получать из полимерных отходов продукты, которые могут быть в дальнейшем использованы в различных областях техники.

Из патента US4175211 (МПК C07C 3/26, опубл. 20.11.1979) известен способ переработки полимерных отходов, включающий 20 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 25 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 30 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 углеводородов 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 10 является обеспечение способа получения углеводородов из полимерных отходов с высокой эффективностью, в частности, за счет конверсии полимеров, содержащихся в полимерных отходах.

Другим техническим результатом настоящего изобретения 15 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 20 достигаются посредством способа получения углеводородов из полимерных отходов по настоящему изобретению.

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

а) нагрев предварительно измельченных полимерных отходов в 25 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 30 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°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов.

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, 5 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.

10 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 15 углеводородов примеси.

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором катализатор получен диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов, причем предшественник представляет собой металлоорганическое соединение.

20 В одном из вариантов осуществления смесь жидких углеводородов может представлять собой смесь жидких углеводородов с этапа б).

Согласно одному варианту осуществления предложен способ, в котором металлорганическое соединение выбрано из группы, состоящей из металлсодержащих солей C16-C32 карбоновых кислот и 25 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 30 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 5 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 10 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 15 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 20 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 25 углеводородные фракции, получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

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

Далее, настояще изобретение относится к способу 30 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,

5 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 10 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.

15 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:

20 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 25 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 30 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, и

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

Согласно одному варианту осуществления предложено 5 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 10 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 15 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 20 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 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.

30 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 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, 5 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 10 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% 15 масс, предпочтительно менее 3% масс.

Обработанное, как указано выше, сырье транспортируют, например, шнековым транспортером по линии 11 в по меньшей мере один реактор 1, в частности, реактор-смеситель 1. Описанные выше шаги способа являются широкоизвестными и понятными для 20 специалиста в данной области техники, поэтому они не описаны подробно в настоящей заявке.

В реакторе 1 полимерное сырье подвергают расплавлению в присутствии смеси жидких углеводородов с получением полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере 25 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 30 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 °С. Понятно, что температурный интервал нагрева в реакторе может быть изменен в зависимости от целевых полимеров, а также от характера и состава полимерных отходов.

5 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 10 избирательного растворения в смеси жидких углеводородов, тем самым обеспечивая очистку сырья от нецелевых компонентов. Применение указанной температуры также дополнительным образом обеспечивает селекцию по меньшей мере одного целевого полимера.

В целом, согласно настоящему изобретению полимерсодержащая 15 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 20 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.

25 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 30 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 процесса 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, разогреветого 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 катализитического крекинга.

В реакторе-испарителе 2 полимерсодержащая смесь подвергается катализитическому 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 нанометров. 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 катализитического 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 5 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 10 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 15 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 °С, предпочтительно, при температуре 400–425 °С. Результаты экспериментов показали, что при применении находящегося в ультрадисперсном состоянии 20 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 25 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 катализитического крекинга зависят от характера и состава полимерных отходов, а также температурного режима проведения процесса.

5 В общем случае, согласно настоящему изобретению смесь жидких углеводородов, используемая при получении катализатора, представляет собой тяжелые углеводородные фракции, получаемые при катализитическом крекинге полимерсодержащей смеси. Однако возможно применение и других применимых жидких углеводородов, например, 10 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 15 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, 20 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 25 процессу катализитического 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 30 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 C16-C32 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, имеющие температуру кипения выше 200°C, в частности, выше 225°C, и температуру начала кипения от 300°C. В неограничивающем изобретение варианте его осуществления, паро-газовая смесь, получаемая при крекинге полимерсодержащей смеси, направляется по линии 27 в по меньшей мере один сепаратор 7 для разделения на газовую фазу, легкие жидкые фракции и тяжелые жидкые 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 изобретение 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 5 полимерных отходов с высокой эффективностью. В неограничивающем изобретение 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 10 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 дополнительным образом повысить эффективность процесса.

15 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 изобретению также обнаружили, что наиболее оптимальные условия проведения катализитического крекинга 20 полиолефинов представляют собой температуру от 380 до 425 °C, давление от минус 0,1 до 5 Мпа избыточное, предпочтительно, от минус 0,1 до 0,5 Мпа и концентрацию катализатора - от 0,005 до 0,02% мас. (по металлу). Данные условия позволяют дополнительным образом повысить эффективность процесса.

25 В неограничивающем изобретение варианте его осуществления, в результате катализитического крекинга полимерсодержащей смеси, в частности, содержащей полиолефин(ы), получают широкую фракцию углеводородов от метана до углеводородов с температурой кипения выше 400 С различного группового состава: олефины, парафины, 30 ароматические соединения, а также водород, CO, CO₂. В неограничивающем изобретение варианте его осуществления, получают следующее соотношение между фракциями: газовая фракция 5-15% мас., низкокипящая фракция нк-225°C 20-30% мас. и высококипящая фракция 150-кк °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 жидкых углеводородов. Температуру в реакторе-смесителе поддерживали в интервале 200–250 °С. 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 1.

Таблица 1

| Пример | Т-ра, С | Р, МПа (изб) | Концентрация к-ра, % мас. | Конверсия ПЭ, % | Выход, мас.% | | |
|--------|------------|-----------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|
| | | | | | Газ (C1– C5) | 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 полимерного сырья, включающий:

5 а) выделение по меньшей мере одного целевого полимера из полимерного сырья, включающее нагрев полимерного сырья в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода целевых полимеров в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор нецелевых компонентов, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей 10 мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов;

б) катализитический крекинг в жидкой фазе полимерсодержащей смеси, содержащей раствор целевых полимеров в смеси жидких углеводородов, в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора с получением смеси жидких и газообразных 15 продуктов.

2. Способ по п.1, в котором целевые полимеры представляют собой полиолефины, предпочтительно, полиэтилен и/или полипропилен.

3. Способ по п.2, в котором температуру перехода фракций 20 полимерного сырья, содержащих полиэтилен и/или полипропилен, в жидкую фазу поддерживают в интервале от 200 до 250 °C.

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

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий 25 фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси до ее подачи на стадию катализитического крекинга с отделением от нее остальных фракций полимерного сырья, содержащих механические и нерастворенные в смеси жидких углеводородов примеси.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором катализатор получен 30 диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов, причем предшественник представляет собой металлоорганическое соединение.

7. Способ по п.6, в котором металлорганическое 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.

5 8. Способ по любому из пп.1-7, в котором катализатор имеет размер частиц менее 8 ангстрем.

9. 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 10 % мас.

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

11. Способ по п.6, в котором смесь жидких углеводородов 15 представляет собой смесь жидких углеводородов с этапа б).

12. Способ по п.1, в котором на этапе б) обеспечивают контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором.

13. Способ выделения целевых полимеров из полимерного сырья, включающий:

20 а) обеспечение измельченного полимерного сырья,
б) нагрев измельченного полимерного сырья в присутствии смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода целевых полимеров из полимерного сырья в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор нецелевых компонентов 25 полимерного сырья, с получением полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов,

причем смесь жидких углеводородов представляет собой тяжёлые углеводородные фракции, имеющие температуру начала кипения выше 30 225 °С и полученные при разделении в сепараторе паро-газовой смеси, получаемой при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в

смеси жидких углеводородов и полученной на этапе б).

14. Способ по п.13, дополнительно включающий фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси с отделением от нее остальных фракций полимерного сырья, содержащих механические и 5 нерастворенные в смеси жидких углеводородов примеси.

15. Способ по п.13, в котором целевые полимеры представляют собой полиолефины.

16. Способ каталитического крекинга полимерсодержащей смеси, полученной из полимерного сырья, способ включает:

10 а) обеспечение полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного полимера в смеси жидких углеводородов,
б) каталитический крекинг полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов, в присутствии находящегося в 15 ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов и её выводом в виде паро-газовой смеси,

причем катализатор получен диспергированием в гомогенизаторе предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов.

20 17. Способ по п.16, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов, полученную в результате каталитического крекинга полимерсодержащей смеси.

25 18. Способ по п.16, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой тяжёлые углеводородные фракции, имеющие температуру кипения выше 225°C и получаемые при каталитическом крекинге полимерсодержащей смеси.

19. Способ по п.16, дополнительно включающий контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором.

20. Способ по п.16, в котором каталитический крекинг на этапе 30 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.

21. Устройство получения углеводородов из полимерного сырья, включающее:

реактор-смеситель, выполненный с возможностью нагрева предварительно измельченного полимерного сырья в присутствии 5 смеси жидких углеводородов до температуры, достаточной для перехода целевых полимеров из полимерного сырья в раствор, но меньшей температуры перехода в раствор нецелевых компонентов полимерного сырья, для получения полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в 10 смеси жидких углеводородов,

реактор-испаритель, выполненный с возможностью приема полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов, из реактора-смесителя и проведения катализитического крекинга 15 полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, и

гомогенизатор, выполненный с возможностью диспергирования 20 предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов для подачи в реактор-испаритель.

22. Устройство по п.21, дополнительно включающее фильтр и/или первый сепаратор, выполненные с возможностью приема полимерсодержащей смеси, содержащей раствор по меньшей мере 25 одного целевого полимера в смеси жидких углеводородов, из реактора-смесителя и отделения от нее примесей.

23. Устройство по п.21, дополнительно включающее каталитический реактор для паровой фазы, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя.

30 24. Устройство по п.21 или 23, дополнительно включающее теплообменник, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-смесителя и/или каталитического реактора с обеспечением ее дополнительного нагрева.

25. Устройство по п.24, в котором теплообменник выполнен с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-испарителя и/или катализитического реактора с обеспечением ее охлаждения.

26. Устройство по п.21, 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.

10 27. Устройство по п.21, 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, 15 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.

28. Способ получения углеводородов из полимерного сырья, 20 включающий:

а) получение раствора целевых полимеров в смеси жидких углеводородов в реакторе-смесителе, где полимерное сырье добавляют к смеси жидких углеводородов и нагревают с обеспечением растворения целевых полимеров в смеси жидких углеводородов,

25 б) фильтрацию и/или сепарацию полимерсодержащей смеси с отделением от нее механических примесей и нерастворенных нецелевых фракций полимерного сырья,

в) каталитический крекинг раствора целевых полимеров в смеси жидких углеводородов в реакторе-испарителе в присутствии 30 катализатора, находящегося в ультрадисперсном состоянии,

г) каталитическое воздействие на паро-газовую смесь, получаемую при крекинге, в каталитическом реакторе, содержащем гетерогенный катализатор,

причем катализатор, применяемый на этапе в) крекинга, образуется непосредственно в реакторе-испарителе вследствие подачи в реактор раствора предшественника катализатора в смеси жидких углеводородов.

5 29. Способ по п.28, в котором целевые полимеры представляют собой полиолефины, предпочтительно, полиэтилен и/или полипропилен.

10 30. Способ по п.29, в котором температуру перехода целевых фракций полимерного сырья, содержащих полиэтилен и/или полипропилен, в жидкую фазу поддерживают в интервале от 200 до 250 °С.

15 31. Способ по любому из пп.28-30, в котором предшественником катализатора является металлорганическое соединение выбранное из группы, состоящей из металлов содержащих солей карбоновых кислот C16-C32 и их смесей, причем металл выбран из группы, состоящей из никеля, кобальта, молибдена.

20 32. Способ по п.28, в котором каталитический крекинг на этапе в) 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.

33. Способ по п.28, в котором смесь жидких углеводородов представляет собой смесь жидких углеводородов с этапа в).

34. Способ по п.28, в котором на этапе в) обеспечивают контур рециркуляции полимерсодержащей смеси с внесенным катализатором.

ИЗМЕНЁННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ
получена Международным бюро 06 марта 2023 (06.03.2023)

22

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ, ИЗМЕНЕННАЯ ПО СТ.19 РСТ

1. Способ получения углеводородов из полимерных отходов, включающий:

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 °C, с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, размер частиц катализатора 8 и менее ангстрем 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 °C.

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 металлорганическое соединение выбрано из группы, состоящей из металлсодержащих солей С16-С32 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 °C, 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°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, размер частиц катализатора 8 и менее

ангстрем 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 °С, 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 катализитического крекинга полимерсодержащей смеси в присутствии находящегося в ультрадисперсном состоянии катализатора, размер частиц которого составляет 8 и менее ангстрем, при температуре по меньшей мере 360°C с получением смеси жидких и газообразных углеводородов, и

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.

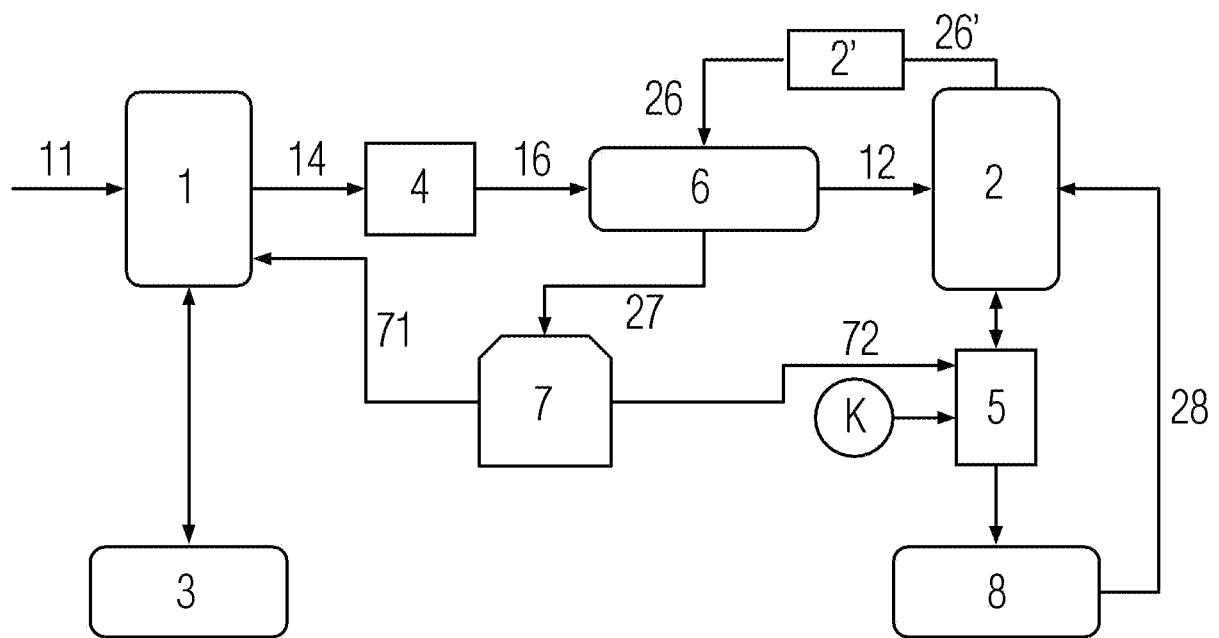
17. Устройство по п.14 или 15, дополнительно включающее теплообменник, выполненный с возможностью приема паро-газовой смеси из реактора-смесителя и/или реактора изомеризации с обеспечением ее дополнительного нагрева.

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.

1/1



ФИГ. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2022/050298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 77/05 (2006.01) C70G 77/02 (2006.01) C08F 210/00 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J, C10G, C08F, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DEPATISNET, EAPATIS, ESPACENET, RUPTO, USPTO, PatSearch, GoogleScholar, Google.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | RU 2262520 C1 (GOU VPO BELGORODSKII GOSUDARSTVENNYI UNIVERSITET), 20.10.2005, abstract, p.4 line 40-p.5 line 6 | 1-4,9-10,12-20, 28-34 |
| Y | FEDERALNOE AGENTSTVO PO OBRAZOVANIU. Gosudarstvennoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniia «Uralskii gosudarstvennyi universitet im. A.M. Gorkogo». IONTS «Ekologiia 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 | 1-4,9-10,12-20, 28-34 |
| Y | RU 2699065 C1 (FGBU NAUKI FEDERALNYI ISSLEDOVATELSKII TSENTR "INSTITUT KATALIZA IM. G.K. BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIIA RAN" 03.09.2019, abstract, the claims | 1-4,9-10,12-16-34 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2022 (29.11.2023)

Date of mailing of the international search report

11 January 2023 (11.01.2023)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2022/050298

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|----------------------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | RU 2496587 C2 (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE BIUDZHETNOE OBRAZOVATELNOE UCHREZHDENIE VYSSHEGO PROFESSIONALNOGO OBRAZOVANIIA "IUGO-ZAPADNYI GOSUDARSTVENNYI UNIVERSITET"), 27.10.2013, abstract, the claims | 10, 12-15, 17-19, 26, 27, 33, 34 |
| Y | US 4175211 A1 (MOBIL CORP), 20.11.1979, abstract, column, line 44- col. 6, line 60 | 21-23, 28-34 |
| Y | RU 2430910 C2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 10.10.2011, claims 1-3 | 28-34 |
| Y | RU 2393203 C2 (KHEDUOTERS KHEVI OIL, LLC), 27.06.2010, abstract, claim 1-3 | 28-34 |
| Y | RU 2275397 C1 (OOO NPK "TEKHNOKHIM"), 27.04.2006, claims 1 | 3, 15, 30 |
| Y | RU 2262519 C1 (ZAO KASPIISKAIA NEFTEPERERABATYVAIUSHCHAIA KOMPANIYA), 20.10.2005. the claims | 9, 20, 32 |
| Y | WO 2019/193957 A1 (YOSHINO GYPSUM CO., LTD.), 10.10.2019, claim 1 | 24-25 |
| Y | RU 2140434 C1 (FEDORENKO VALENTIN VALENTINOVICH), 27.10.1999, claim 1 | 26 |
| Y | RU 57278 U1 (FALKEVICH GENRIKH SEMENOVICH), 10.10.2006, claim 1 | 27 |
| Y | RU 2257955 C2 (BATTELL MEMORIAL INSTITUT), 10.08.2005, the claims | 31 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2022/050298

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 5-8, 11
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/050298

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ

C08J 11/08 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

C08J, C10G, C08F, B01J

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

DEPATISNET, EAPATIS, ESPACENET, RUPTO, USPTO, PatSearch, GoogleScholar, Google.

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

| Категория* | Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
|------------|---|-------------------------|
| Y | RU 2262520 C1 (ГОУ ВПО БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ), 20.10.2005, реферат, с.4 строка 40-с.5 строка 6 | 1-4, 9-10, 12-20, 28-34 |
| Y | ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ. Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького». ИОНЦ «Экология природопользования». Химический факультет кафедра высокомолекулярных соединений. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Екатеринбург 2008, с.43-44, с.49 раздел Селективное растворение | 1-4, 9-10, 12-20, 28-34 |
| Y | RU 2699065 C1 (ФГБУ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР "ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН"), 03.09.2019, реферат, формула изобретения | 1-4, 9-10, 12, 16-34 |

 последующие документы указаны в продолжении графы С. данные о патентах-аналогах указаны в приложении

| | |
|--|---|
| * Особые категории ссылочных документов: | |
| “A” | документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным |
| “D” | документ, цитируемый заявителем в международной заявке |
| “E” | более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее |
| “L” | документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) |
| “O” | документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. |
| “P” | документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета |
| “T” | более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение |
| “X” | документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности |
| “Y” | документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста |
| “&” | документ, являющийся патентом-аналогом |

| | |
|---|---|
| Дата действительного завершения международного поиска 29 ноября 2022 (29.11.2022) | Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 11 января 2023 (11.01.2023) |
| Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация тел. +7(499)240-60-15, факс +7(495)531-63-18 | Уполномоченное лицо: Саян О.С. Телефон № (8-499) 240-25-91 |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/050298

С. (Продолжение). ДОКУМЕНТЫ СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕВАЛЕНТНЫМИ

| Категория* | Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
|------------|---|----------------------------------|
| Y | RU 2496587 C2 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "ЮГО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"), 27.10.2013, реферат, формула | 10, 12-15, 17-19, 26, 27, 33, 34 |
| Y | US 4175211 A1 (MOBIL CORP), 20.11.1979, реферат, столбец5, строка 44-столбец 6, строка 60 | 21-23, 28-34 |
| Y | RU 2430910 C2 (БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ), 10.10.2011, пункты 1-3 формулы | 28-34 |
| Y | RU 2393203 C2 (ХЕДУОТЕРС ХЭВИ ОЙЛ, ЛЛС), 27.06.2010, реферат, пункты1-3 формулы | 28-34 |
| Y | RU 2275397 C1 (ООО НПК "ТЕХНОХИМ"), 27.04.2006, пункт 1 формулы | 3, 15, 30 |
| Y | RU 2262519 C1 (ЗАО КАСПИЙСКАЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩАЯ КОМПАНИЯ), 20.10.2005. формула | 9, 20, 32 |
| Y | WO 2019/193957 A1 (YOSHINO GYPSUM CO., LTD.), 10.10.2019, пункт 1 формулы | 24-25 |
| Y | RU 2140434 C1 (ФЕДОРЕНКО ВАЛЕНТИН ВАЛЕНТИНОВИЧ), 27.10.1999, пункт 1 формулы | 26 |
| Y | RU 57278 U1 (ФАЛЬКЕВИЧ ГЕНРИХ СЕМЕНОВИЧ), 10.10.2006, пункт 1 формулы | 27 |
| Y | RU 2257955 C2 (БАТТЕЛЛ МЕМОРИАЛ ИНСТИТЮТ),10.08.2005, формула изобретения | 31 |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2022/050298

**Графа II Замечания для случая, когда некоторые пункты формулы не подлежат поиску
(Продолжение пункта 2 первого листа)**

Настоящий отчет о международном поиске не был подготовлен в отношении некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(а) по следующим причинам:

1. пункты №: т.к. они относятся к объектам, по которым данный Международный поисковый орган не обязан проводить поиск, а именно:
2. пункты №: т.к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим установленным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный международный поиск, а именно:
3. пункты №: 5-8, 11 т.к. они являются зависимыми пунктами и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложениями Правила 6.4(а).

**Графа III Замечания для случая несоблюдения единства изобретения
(Продолжение пункта 3 первого листа)**

Настоящий Международный поисковый орган обнаружил несколько групп изобретений в данной международной заявке, а именно:

1. Т.к. все необходимые дополнительные пошлины были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
2. Т.к. все пункты формулы, по которым можно провести поиск, могут быть рассмотрены без затрат, оправдывающих дополнительную пошлину, Международный поисковый орган не требовал оплаты дополнительной пошлины.
3. Т.к. только некоторые из требуемых дополнительных пошлин были уплачены заявителем своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы, за которые была произведена оплата, а именно пункты №:
4. Необходимые дополнительные пошлины своевременно не были уплачены заявителем. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается группой изобретений, упомянутой первой в формуле изобретения; а именно пунктами №:

- Замечания по возражению**
- Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя и, если применимо, уплатой пошлины за возражение.
 - Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя, но соответствующие пошлины за возражение не были уплачены в течение срока, указанного в заявлении.
 - Уплата дополнительных пошлин за поиск не сопровождалась возражением заявителя.