

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

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2023/182906 A1

(43) Дата международной публикации
28 сентября 2023 (28.09.2023)

WIPO | PCT

(51) Международная патентная классификация:

C01B 39/38 (2006.01) B01J 37/06 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) C10G 50/00 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2023/050058

(22) Дата международной подачи:

21 марта 2023 (21.03.2023)

(25) Язык подачи:

Русский

(26) Язык публикации:

Русский

(30) Данные о приоритете:

2022107726 23 марта 2022 (23.03.2022) RU

(71) Заявитель: ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМ НЕФТЬ" (PUBLICHNOE AKTSIONERNOE OBSHESTVO "GAZPROM NEFT") [RU/RU]; Почтамтская ул., д. 3-5 литер А, ч. пом. 1н каб. 2401, Санкт-Петербург, 190000, St.Petersburg (RU).

(72) Изобретатели: ПОПОВ, Андрей Геннадьевич (POPOV, Andrey Gennadievich); ул. Лобачевского, д.44, кв. 54, Москва, 119415, Moscow (RU). ЕФИМОВ, Андрей Владимирович (EFIMOV, Andrey Vladimirovich); Винницкая ул., д. 15, к.1, кв. 17, Москва, 119192, Moscow (RU). ЧИСТОВ, Дмитрий Леонидович (CHISTOV, Dmitriy Leonidovich); ул. Озерная, д. 4, к. 2, кв. 58, Москва, 119361, Moscow (RU). ИВАНОВА, ИРИНА ИГОРЕВНА (IVANOVA, Irina Igorevna); Мичуринский пр-т, д. 7, к. 1, кв. 434, Москва, 119192, Moscow (RU).

(74) Агент: НИКОЛАЕНКОВ, Никита Сергеевич (NIKOLAENKOV, Nikita Sergeevich); ул. Свободы, д. 61, к. 2, кв. 155, Москва, 125364, 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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)
- до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))

(54) Title: HIGH-SILICA ZEOLITE-CONTAINING CATALYST

(54) Название изобретения: ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЙ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР

(57) Abstract: The claimed group of inventions relates to a method for preparing a zeolite-containing oligomerization catalyst, which includes deactivating the outer surface of a ZSM-5 type crystalline zeolite by treating the latter with an organosilicon compound at the catalyst forming stage, and then calcining, wherein the active ingredient used is a ZSM-5 type zeolite with a Si/Al mole ratio of 80-1070, and further relates to a zeolite-containing oligomerization catalyst and a method for using same. The technical result of the present invention is a zeolite-containing oligomerization catalyst with improved properties, making it possible to reduce coke formation and to increase the cycle length between regenerations, as well as a method for preparing and using said catalyst.

(57) Реферат: Заявленная группа изобретений относится к способу приготовления цеолитсодержащего катализатора олигомеризации, включающего дезактивацию внешней поверхности кристаллического цеолита типа ZSM-5 путём его обработки кремнийорганическим соединением на стадии формовки катализатора и последующее кальцинирование, причем в качестве активного компонента используют цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением Si/Al, равным 80-1070, а также к цеолитсодержащему катализатору олигомеризации и способу его применения. Техническим результатом настоящего изобретения является цеолитсодержащий катализатор олигомеризации с улучшенными свойствами, позволяющими уменьшить коксообразование и увеличить длительность межрегенерационного пробега, способ его приготовления и применения.



WO 2023/182906 A1

ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЙ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Группа изобретений относится к цеолитсодержащему катализатору олигомеризации, способу его приготовления и применение.

Из уровня техники известны способы получения цеолитов с дезактивированной поверхностью. Цеолиты, подвергнутые модификации с целью дезактивации внешней поверхности, рекомендованы для применения в каталитических процессах. Различные способы модификации приводят к получению цеолитов, обладающих различными свойствами, и поэтому от способа модификации цеолита напрямую зависит область его использования.

Известен способ получения цеолита ZSM-5, включающий его модификацию кремнийорганическими соединениями в газовой фазе. Способ включает обработку цеолита парами кремнийорганического соединения, содержащего, по крайней мере, два атома кремния. Полученный модифицированный цеолит рекомендован для превращения ароматических углеводородов в продукты, содержащие пара-изомеры диалкилбензолов (US 5516736, 14.05.1996).

Известен способ получения селективной металлосиликатной композиции, используемой для конверсии алкилароматических соединений. Способ предусматривает контакт мезопористого металлосиликата с кремнийорганическим соединением в растворителе, взаимодействие металлосиликата, обработанного кремнийорганическим соединением, с водой, повторение вышеуказанных этапов и прокаливание катализатора в кислородсодержащей атмосфере (US 7094941, 22.08.2006).

Известен способ обработки молекулярных сит типа SAPO или ZSM-34 тетраэтилортосиликатом или триметилэтилсиликатом в жидкой или газовой фазе в закрытой системе в течение более 20 дней с последующей высокотемпературной кальцинацией. Полученный продукт предложено

использовать для получения олефинов из кислородсодержащего органического сырья (US 2005/0003957, 06.01.2005).

Известен способ модифицирования цеолита MFI, который предварительно кальцинируют, затем модифицируют раствором кремнийорганического соединения в органическом растворителе, после чего смешивают со связующим агентом и подвергают гранулированию. Цеолит рекомендован для использования в процессах конверсии углеводородов при получении пара-ксилола (US 6066770, 23.05.2000).

Известен способ конверсии легких олефинов на цеолитах с дезактивированной внешней поверхностью кристаллов, которая дезактивирована путём обработки цеолита из группы: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-57 оксидами редкоземельных металлов или иттрия. Процесс олигомеризации проводят при 200-300 °С, 0,18-10 ч⁻¹ и давлении 5 МПа. Конверсия 2-бутена в этих условиях достигает 91 % при селективности в жидкие продукты C₅₊ до 97%.

Недостатками способа являются высокое давление в ходе олигомеризации, наличие в продуктах высококипящих олигомеров C₁₆₊, а также низкая степень разветвления олигомерных продуктов, что негативно влияет на октановое число жидкой фракции (US 7759533, 2010).

Известен способ модифицирования цеолита типа ZSM-5, включающий его обработку реагентом, выбранным из тетраэтилортосиликата, или гептамолибдата аммония, или фосфорнокислого соединения, в котором исходный цеолит не прокаливают до модификации. Полученный модифицированный продукт имеет заблокированные центры в порах и поверхностные кислотные центры с защищёнными кислотными центрами. Продукт рекомендован для конверсии кислородсодержащего сырья, включающего углеводороды, метанол и диметиловый эфир, в высокооктановый бензин (US 8450545, 28.05.2013).

Недостатком известного способа является то, что полученный продукт не обладает селективностью в процессах каталитического получения бензина из бутан-бутиленовой фракции (ББФ).

Известен способ модифицирования кристаллического цеолита типа ZSM-5, включающий дезактивацию его внешней поверхности путём обработки исходного цеолита кремнийорганическим соединением и кальцинированием обработанного цеолита. Обработку цеолита осуществляют методом пропитки по влагоёмкости раствором тетраэтилортосиликата (ТЭОС) или полиметилсилоксана (ПМС) в органическом растворителе.

К преимуществам данного способа относятся повышенная селективность и высокая степень конверсии при получении фракции C₅₊.

Недостатком метода является то, что на стадии пропитки используют органический растворитель, а также то, что обработка кремнийорганическим соединением и кальцинирование обработанного цеолита являются отдельными технологическими стадиями (патент РФ №2555879, 29.11.2013).

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности является способ приготовления цеолитсодержащего катализатора типа ZSM-5, включающий дезактивацию его внешней поверхности путём обработки исходного цеолита кремнийорганическим соединением на стадии формовки и кальцинирование обработанного цеолита, причем в качестве активного компонента используют цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением Si/Al, равным 20-60.

К преимуществам данного способа относятся сокращение количества технологических стадий приготовления катализатора с дезактивированной внешней поверхностью при сохранении высоких конверсии и селективности при получении целевой фракции C₅₊.

Недостатком способа является высокое коксообразование, которое приводит к снижению межрегенерационного пробега в длительных экспериментах (патент РФ №2633882, 20.07.2016).

Техническим результатом настоящего изобретения является цеолитсодержащий катализатор олигомеризации с улучшенными свойствами, позволяющими уменьшить коксообразование и увеличить длительность межрегенерационного пробега, способ его приготовления и применения.

Технический результат достигается тем, что предложен способ, включающий дезактивацию внешней поверхности кристаллического цеолита типа ZSM-5 путём его обработки кремнийорганическим соединением на стадии формовки катализатора и последующее кальцинирование, причем в качестве активного компонента используют цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением Si/Al, равным 80-1070.

При этом сохраняется высокая селективность и конверсия олефинсодержащего сырья в целевую фракцию C₅₊. Кроме того, предлагаемый способ не требует высокотемпературной обработки катализатора паром перед эксплуатацией для увеличения его устойчивости к дезактивации.

Предпочтительно, в качестве кремнийорганического соединения используют тетраэтилортосиликат (ТЭОС) либо полиметилсилоксан (ПМС).

Предпочтительно, в качестве связующего в формованном катализаторе используют γ -оксид алюминия в количестве 25-40% масс.

Предпочтительно, кальцинирование формованного катализатора проводят при температуре 480-550 °С.

В качестве варианта реализации способ может предусматривать дополнительную стадию, на которой формованный катализатор пропитывают водным раствором соли металла, выбранного из ряда: Ga, Zn, La, с последующим кальцинированием.

При проведении способа в объёме совокупности признаков, указанной выше, получен продукт, представляющий собой цеолитсодержащий катализатор типа ZSM-5 с дезактивированной внешней поверхностью для использования в процессе олигомеризации олефинсодержащей фракции углеводородов.

Предпочтительно, используют H-форму цеолита ZSM-5.

Предложенная группа изобретений обеспечивает возможность производства автомобильного бензина из олефинсодержащей фракции углеводородов. Процесс получения сводится к контакту олефинсодержащего сырья при температуре 300-450 °С, давлении 1,5 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 1,5 ч⁻¹ на стационарном слое твердых частиц катализатора, в качестве которого используют приготовленный по предложенному способу катализатор с дезактивированной внешней поверхностью.

Предпочтительно, в качестве олефинсодержащих фракций используют бутан-бутиленовую, пропан-пропиленовую или пентан-амиленовую фракции. Как подтверждено ниже представленными примерами осуществления заявленного способа приготовления катализатора и результатами по использованию катализатора в реакции олигомеризации, достигается заявленный технический результат.

Олигомеризацию олефинсодержащей фракции углеводородов в общем виде осуществляют следующим образом. Предварительную подготовку катализатора производят путем его нагревания в токе инертного газа (азот, гелий) до 300 °С и прокаливания при этой температуре в течение 30 мин. Олефинсодержащую фракцию углеводородов подают в реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора. На выходе из реактора полученные продукты разделяют на жидкие и газообразные, компонентный состав определяют хроматографическим методом. По мере дезактивации катализатора для компенсации снижения конверсии температуру катализатора постепенно повышают.

Пример 1.

В качестве исходных продуктов используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=130), ТЭОС и бемит, которые подвергают формовке и кальцинированию. Для этого в суспензию цеолита в воде добавляют ТЭОС, после вымешивания добавляют бемит в соотношении цеолит : окись алюминия = 70 : 30 в расчете на сухой вес, формируют экструдаты и высушивают

при комнатной температуре, затем при 110 °С, после чего кальцинируют при 500 °С. Затем в катализатор добавляют модификатор - 1,0 мас. % Ga. Для этого формованный катализатор после кальцинирования пропитывают водным раствором соли галлия и высушивают при 110 °С. После этого образец помещают в реактор и кальцинируют в токе сухого воздуха при 500 °С.

Катализатор помещают в проточный реактор, продувают азотом при температуре 300 °С и давлении 1,5 МПа в течение 1 часа, затем при тех же температуре и давлении подают сырье – бутан-бутиленовую фракцию, содержащую 71% бутиленов и 28% бутанов, с массовой скоростью 1,5 ч⁻¹. По мере дезактивации катализатора для компенсации снижения конверсии температуру катализатора постепенно поднимают с 300 до 450 °С. Межрегенерационный пробег определяют по времени достижения в слое катализатора температуры 450 °С.

Межрегенерационный пробег катализатора составил 41 сутки, содержание кокса на катализаторе после пробега – 0,25 г/г катализатора. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 2.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что при синтезе катализатора используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=80).

Межрегенерационный пробег катализатора составил 32 дня, содержание кокса на катализаторе после пробега – 0,27 г/г катализатора. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 3.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что при синтезе катализатора используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=1070).

Межрегенерационный пробег катализатора составил 37 суток, содержание кокса на катализаторе после пробега – 0,21 г/г катализатора. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Пример 4. (Сравнительный)

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что при синтезе катализатора используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=40).

Межрегенерационный пробег катализатора составил 30 суток, содержание кокса на катализаторе после пробега – 0,31 г/г катализатора. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Сравнение примеров 1, 2, 3 и примера 4 иллюстрирует преимущества предлагаемого способа приготовления катализатора, поскольку использование цеолита с высоким соотношением Si/Al = 80-1070 позволяет увеличить межрегенерационный пробег катализатора и одновременно уменьшить коксообразование.

Пример 5.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что в качестве катализатора используют катализатор, как в примере 1, но без добавления модификатора.

Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 6.

В качестве исходных продуктов используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=130), ТЭОС и бемит, которые подвергают формовке и кальцинированию. Для этого в суспензию цеолита в воде добавляют ТЭОС, после вымешивания добавляют бемит в соотношении цеолит : окись алюминия = 60 : 40 в расчете на сухой вес, формируют экструдаты и высушивают при комнатной температуре, затем при 110 °С, после чего кальцинируют при 550 °С. Затем в катализатор добавляют модификатор - 1,0 мас. % Zn. Для этого формованный катализатор после кальцинирования пропитывают водным раствором соли цинка и высушивают при 110 °С. После этого образец помещают в реактор и кальцинируют в токе сухого воздуха при 500 °С.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 7.

В качестве исходных продуктов используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=130), ПМС и бемит, которые подвергают формовке и кальцинированию. Для этого в суспензию цеолита в воде добавляют ПМС, после вымешивания добавляют бемит в соотношении цеолит : окись алюминия = 75 : 25 в расчете на сухой вес, формуют экструдаты и высушивают при комнатной температуре, затем при 110 °С, после чего кальцинируют при 480 °С. Затем в катализатор добавляют модификатор - 1,0 мас. % La. Для этого формованный катализатор после кальцинирования пропитывают водным раствором соли лантана и высушивают при 110 °С. После этого образец помещают в реактор и кальцинируют в токе сухого воздуха при 500 °С.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1. Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 8.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 3, отличие состоит в том, что в качестве катализатора используют катализатор, как в примере 3, но в качестве модификатора используют соль цинка вместо галлия, а также в том, что в качестве сырья используют пропан-пропиленовую фракцию, содержащую 80% пропиленов и 20% пропанов.

Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 9.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 3, отличие состоит в том, что в качестве катализатора используют катализатор, как в примере 3, но в качестве модификатора используют соль лантана вместо галлия.

Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 10.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что при синтезе катализатора используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=660).

Показатели процесса представлены в таблице 1.

Пример 11.

В качестве исходных продуктов используют H-форму цеолита ZSM-5 (Si/Al=1070), ПМС и бемит, которые подвергают формовке и кальцинированию. Для этого в суспензию цеолита в воде добавляют ТЭОС, после вымешивания добавляют бемит в соотношении цеолит : окись алюминия = 70 : 30 в расчете на сухой вес, формуют экструдаты и высушивают при комнатной температуре, затем при 110 °С, после чего кальцинируют при 500 °С.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что в качестве сырья используют пентан-амиленовую фракцию, содержащую 40% амиленов и 60% пентанов.

Пример 12.

Процесс олигомеризации ведут как в примере 1, отличие состоит в том, что в качестве сырья используют пропан-пропиленовую фракцию, содержащую 80% пропиленов и 20% пропанов.

Показатели процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели процесса

№ примера	Приготовление катализатора				Содержание связующего (γ -Al ₂ O ₃) в катализаторе, масс.%	Углеводородная фракция	Каталитические свойства	
	Состав формулы смеси	Мольное отношение Si/Al в исходном цеолите	Температура кальцинирования, °С	Металл-модификатор			Межрегенерационный пробег, сут.	Содержание кокса, г/г катализатора
1	ZSM-5 бемит ТЭОС	130	500	Ga	30	Бутан-бутиленовая	41	0,25
2	ZSM-5 бемит ТЭОС	80	500	Ga	30	Бутан-бутиленовая	32	0,27
3	ZSM-5 бемит ТЭОС	1070	500	Ga	30	Бутан-бутиленовая	37	0,21
4	ZSM-5 бемит ТЭОС	40	500	Ga	30	Бутан-бутиленовая	30	0,31
5	ZSM-5 бемит ТЭОС	130	500	-	30	Бутан-бутиленовая	39	0,24
6	ZSM-5 бемит ТЭОС	130	550	Zn	40	Бутан-бутиленовая	35	0,24
7	ZSM-5 бемит ПМС	130	480	La	25	Бутан-бутиленовая	40	0,27
8	ZSM-5 бемит ТЭОС	1070	500	Zn	30	Пропан-пропиленовая	35	0,23
9	ZSM-5 бемит ТЭОС	1070	500	La	30	Бутан-бутиленовая	37	0,22
10	ZSM-5 бемит ТЭОС	660	500	Ga	30	Бутан-бутиленовая	40	0,23
11	ZSM-5 бемит ПМС	1070	500	-	30	Пентан-аниленовая	35	0,23
12	ZSM-5 бемит ТЭОС	130	200	Ga	30	Пропан-пропиленовая	37	0,24

Формула изобретения

1. Способ приготовления цеолитсодержащего катализатора олигомеризации, включающий дезактивацию внешней поверхности кристаллического цеолита типа ZSM-5 путём его обработки кремнийорганическим соединением на стадии формовки катализатора и последующее кальцинирование, причем в качестве активного компонента используют цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением Si/Al, равным 80-1070.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве кремнийорганического соединения используют тетраэтилортосиликат или полиметилсилоксан.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что формуемый катализатор содержит в качестве связующего γ -оксид алюминия в количестве 25-40% масс.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что кальцинирование проводят при температуре 480-550 °С.
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор модифицируется способом пропитки водным раствором соли металла, выбранного из ряда: Ga, Zn, La после формования, с последующим кальцинированием.
6. Цеолитсодержащий катализатор олигомеризации, полученный способом по п. 1.
7. Цеолитсодержащий катализатор олигомеризации по п.6, отличающийся тем, что используют H-форму цеолита ZSM-5.
8. Применение цеолитсодержащего катализатора олигомеризации по п. 6., для олигомеризации олефинсодержащих фракций углеводородов.
9. Применение цеолитсодержащего катализатора олигомеризации по п.8, отличающиеся тем, что в качестве олефинсодержащих фракций используют бутан-бутиленовую, пропан-пропиленовую или пентан-амиленовую фракции.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2023/050058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/38 (2006.01); B01J 29/40 (2006.01); B01J 37/06 (2006.01); C10G 50/00 (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)

C01B, B01J, C01G

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)

DWPI, E-Library, EAPATIS, Espacenet, Google Patents, PatSearch, RUPTO, Science Direct, USPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
D, A	RU 2633882 C1 (AKTSIONERNOE OBSHESTVO GAZPROMNEFT - MOSKOVSKY NPZ") 19.10.2017, the abstract, p. 4 lines 20-40, the claims of the invention	1-9
A	US 5541146 A1 (MOBIL OIL CORPORATION) 30.07.1996	1-9
A	US 2010/0048382 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 25.02.2010	1-9
A	RU 2644781 C2 (AKTSIONERNOE OBSHESTVO GAZPROMNEFT - MOSKOVSKY NPZ") 14.02.2018	1-9
A	RU 2642057 C2 (IGTL TEKNOLODZHI LTD) 24.01.2018	1-9
A	US 4950835 A1 (TAIWAN STYRENE MONOMER CORPORATION) 21.08.1990	1-9

 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

21 June 2023 (21.06.2023)

Date of mailing of the international search report

03 August 2023 (03.08.2023)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки
PCT/RU 2023/050058

<p>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (см. дополнительный лист)</p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>																							
<p>В. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C01B, B01J, C01G</p>																							
<p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p>																							
<p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p style="text-align: center;">DWPI, E-Library, EAPATIS, Espacenet, Google Patents, PatSearch, RUPTO, Science Direct, USPTO</p>																							
<p>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Категория*</th> <th>Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th>Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>D, A</td> <td>RU 2633882 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 19.10.2017, реферат, с.4 строки 20-40, формула изобретения</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5541146 A1 (MOBIL OIL CORPORATION) 30.07.1996</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010/0048382 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 25.02.2010</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2644781 C2 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 14.02.2018</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2642057 C2 (ИГТЛ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД) 24.01.2018</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4950835 A1 (TAIWAN STYRENE MONOMER CORPORATION) 21.08.1990</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	D, A	RU 2633882 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 19.10.2017, реферат, с.4 строки 20-40, формула изобретения	1-9	A	US 5541146 A1 (MOBIL OIL CORPORATION) 30.07.1996	1-9	A	US 2010/0048382 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 25.02.2010	1-9	A	RU 2644781 C2 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 14.02.2018	1-9	A	RU 2642057 C2 (ИГТЛ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД) 24.01.2018	1-9	A	US 4950835 A1 (TAIWAN STYRENE MONOMER CORPORATION) 21.08.1990	1-9
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №																					
D, A	RU 2633882 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 19.10.2017, реферат, с.4 строки 20-40, формула изобретения	1-9																					
A	US 5541146 A1 (MOBIL OIL CORPORATION) 30.07.1996	1-9																					
A	US 2010/0048382 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 25.02.2010	1-9																					
A	RU 2644781 C2 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ – МОСКОВСКИЙ НПЗ") 14.02.2018	1-9																					
A	RU 2642057 C2 (ИГТЛ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД) 24.01.2018	1-9																					
A	US 4950835 A1 (TAIWAN STYRENE MONOMER CORPORATION) 21.08.1990	1-9																					
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>																							
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“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)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>“I” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“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</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p> </td> </tr> </table>			<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“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)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“I” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“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</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>																			
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке</p> <p>“E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“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)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“I” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“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</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>																						
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">21 июня 2023 (21.06.2023)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">03 августа 2023 (03.08.2023)</p>																					
<p>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</p>		<p>Уполномоченное лицо: Бодаев В.О. Телефон № (8-499) 240-25-91</p>																					

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ
Классификация предмета изобретения

Номер международной заявки

PCT/RU 2023/050058

C01B 39/38 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)