



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119801** (13) **C2**
(51) МПК
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

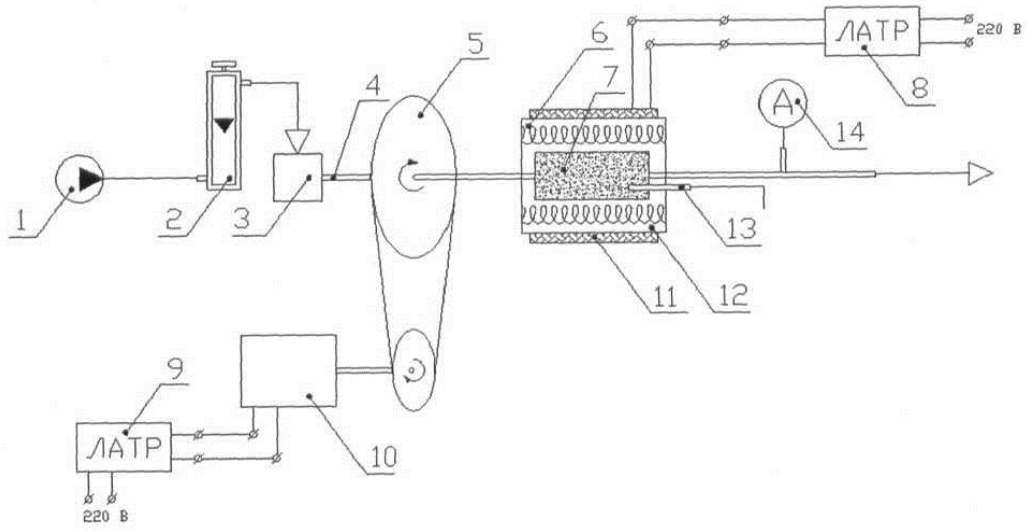
<p>(21) Номер заявки: а 2017 06984</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.07.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 12.08.2019</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.01.2018, Бюл.№ 1</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.08.2019, Бюл.№ 15</p>	<p>(72) Винахідник(и): Луговської Артур Ігорович (UA), Глікін Марат Аронович (UA), Кудрявцев Сергій Олександрович (UA), Глікіна Ірина Маратівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ, просп. Центральний, 59-а, м. Сєвєродонецьк, Луганська обл., 93406 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Изучение процесса пиролиза пропан-бутановой смеси по технологии аэрозольного нанокатализа / Луговской А. И. // Вісник Східноукраїнського Національного Університету імені Володимира Даля. – 2016. - № 5 (229). – С. 28-32 Клименко А. П. Получение этилена из нефти и газа. / А. П. Клименко. – Москва: Государственное научно-техническое издательство о нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – С. 75-77 CN 204973829 U, 20.01.2016 WO 2013067833 A1, 16.05.2013 UA 17532 U, 15.09.2006</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛЕНУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання етилену шляхом термokatалітичного розкладання вуглеводневої сировини в реакторі при підвищеній температурі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механоімактивації у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та інертних частинок, при цьому режим безперервної механоімактивації створюють шляхом примусової зміни напрямку руху реактора, а термokatалітичному розкладанню піддають пропан-бутанову суміш при температурі 650-750 °С, при цьому реактор здійснює примусові обертальні рухи у вертикальній площині зі швидкістю 2-4,5 об./с.

UA 119801 C2



Запропонований винахід належить до способу одержання етилену каталітичним піролізом пропан-бутанової суміші і може знайти застосування в сфері основного органічного синтезу.

В даний час основними джерелами одержання етилену є процеси термічного піролізу вуглеводневої сировини в трубчастих печах. Перспективним напрямом вдосконалення процесу одержання етилену є каталітичний піроліз, який дозволяє знизити температуру і збільшити селективність процесу.

Недоліками сучасної технології каталітичного піролізу є:

- розробка наукоємних та виробництво дорогих носіїв для каталітичних систем піролізу;
- руйнування структури носія під дією високих температур та механічних впливів;
- неминуче закоксовування поверхні застосовуваного каталізатора;
- необхідність постійної регенерації каталізатора;
- великі капітальні витрати на спорудження установок піролізу з рециркуляцією каталітичної маси.

Найбільш близьким технологічним рішенням є спосіб одержання етилену шляхом термокаталітичного розкладання пентанової фракції при підвищеній температурі. Розкладанню піддають нафтову фракцію C5 при температурі 450-600 °C за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі інертних частинок та каталізатора. Каталізатор піддають безперервній механохімативації шляхом примусових механічних коливань реактора у реакторі, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 1,2-4,5 Гц та амплітудою 8 мм. Як каталізатор використовують оксиди заліза, міді, нікелю. Концентрація каталізатора становить $5-25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ реакційного об'єму (Патент України № 17532, C07C 11/00, опубл. 15.09.2006) - прототип.

Недоліками відомого способу є:

- використання дорогої сировини;
- низька енергоефективність режиму механохімативації каталітичної системи;
- наявність труднощів з масштабуванням реактора до розмірів, необхідних для впровадження в промисловість.

В основу винаходу поставлено задачу створення такого способу одержання етилену, в якому буде існувати можливість використання більш дешевої сировини, який буде відрізнятися більшою енергоефективністю режиму механохімативації каталітичної системи, а також реалізація процесу в реакторі, який більш придатний до впровадження його в промисловість.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання етилену шляхом термокаталітичного розкладання вуглеводневої сировини в реакторі при підвищеній температурі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі безперервної механохімативації у віброзрідженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та інертних частинок, при цьому режим безперервної механохімативації створюють шляхом примусової зміни напрямку руху реактора, згідно винаходу, термокаталітичному розкладанню піддають пропан-бутанову суміш при температурі 650-750 °C, при цьому реактор здійснює примусові обертальні рухи у вертикальній площині зі швидкістю 2-4,5 об/с.

Як каталізатор використовують оксиди хрому, ванадію або каталізатор Nexus-345p.

Особливістю запропонованого методу є новий спосіб механохімативації частинок каталізатора. Механохімативація каталітичної системи здійснюється за допомогою обертання реактора в вертикальній площині (в прототипі - за допомогою зворотно-поступальних рухів у вертикальній площині), а також нова конструкція реактора, що дозволяє не відступати від базових принципів технології аерозольного нанокаталізу: створення в реакційному об'ємі аерозолі з наночастинок каталізатора, безперервна механохімативація наночастинок каталізатора за допомогою їх механічної взаємодії з інертними частинками (скляними кульками).

Каталізатор піддають безперервній механохімативації шляхом примусових обертальних рухів реактора у вертикальній площині зі швидкістю 2-4,5 об/с, внаслідок чого відбувається постійне здрибнення частинок каталізатора до нанорозмірів (10^{-8} - 10^{-10} м) та підтримання їх активності протягом необмеженого часу.

Як каталізатор застосовується каталітична система, що складається з двох компонентів - інертних частинок та каталізатора. Інертними частинками служать скляні кульки діаметром 0,8-1,2 мм. Використовувані каталізатори - оксид хрому Cr₂O₃, оксид ванадію V₂O₅ та каталізатор Nexus-345p. Були обрані саме такі каталізатори, тому що вони є більш доступними в порівнянні з каталізаторами, які використовувались в прототипі. Концентрація каталізатора становила $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ реакційного об'єму.

Запропонований спосіб одержання етилену здійснюється за принциповою схемою, зображеною на рисунку, яка містить наступні елементи:

Пропан-бутанова суміш з балона 1 через ротаметр 2 подається в блок введення сировини 3. Потім по подавальному патрубку 4 суміш рухається в піч 6, в середині якої поміщений циліндричний обертовий реактор 7, який в свою чергу герметично з'єднаний з подавальним патрубком 4. Нагрівання корпусу реактора 7 здійснюється за допомогою електронагрівальної спіралі 12, на яку надіті керамічні кільця. Для мінімізації тепловтрат в навколишнє середовище поверх печі розташований шар теплоізоляційного матеріалу 11. Реактор 7 разом з подавальним патрубком 4 обертається за допомогою електродвигуна 10 і передавального механізму 5, за рахунок чого створюється віброзріджений шар інертного матеріалу та каталізатора. Напряга мережі, яка подається для роботи електродвигуна та електронагрівальної спіралі, регулюється за допомогою лабораторних автотрансформаторів 8, 9. Зміна напруги дозволяє регулювати швидкість обертання реактора та температуру в реакторі в залежності від цілей конкретного експерименту. Швидкість обертання реактора вимірюється спеціальним пристроєм (на схемі не показано). Температура в реакційній зоні контролюється по показанням термометри, яка вміщена в термокарман 13. Для хроматографічного аналізу продуктів реакції на установці по одержанню етил ена розташована точка відбору проб 14.

Запропонований спосіб пояснюється таблицями (1,2).

Приклад 1 (порівняльний), таблиця 1

Перед початком експерименту завчасно готують каталітичну систему. Для цього на скляні кульки наносять каталізатор. Спочатку операцію ведуть при кімнатній температурі, а потім при робочій температурі. Кульки просівають, в них додають наважку каталізатора оксиду нікелю NiO в кількості 0,001 г. Концентрація каталізатора становить $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ реакційного об'єму. Систему із кульок та каталізатора завантажують в реактор. Н-пентан подають в реактор аерозольного нанокаталізу, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 4,5 Гц та амплітудою 8 мм. Температура процесу становить 500 °С. Газоподібні продукти реакції відбирають на хроматографічний аналіз.

Приклади 2-16.

Перед початком експерименту відміряється необхідна кількість інертного матеріалу (скляні кульки) та каталізатора. Потім кульки запылюються каталізатором. Спочатку операцію ведуть при кімнатній температурі, а потім при робочій температурі. Складні кульки просівають, тим самим відокремивши надмірну кількість порошкоподібного каталізатора, а потім в них додають наважку каталізатора (Cr₂O₃, V₂O₅ або Nexus-345p) в кількості 0,001 г. Готова каталітична система завантажуються в реактор.

Реактор нагрівають до необхідної температури (від 650 до 750 °С) та включають електродвигун. Швидкість обертання реактора становила від 2 до 4,5 об/с. Як видно із таблиці 2 саме при таких показниках швидкості обертання реактору відбувається режим механоімактивації у віброзрідженому шарі каталітичної системи. При заданих умовах експерименту, найбільшій селективності і, як наслідок, швидкості реакції по етилену, вдалося досягти при швидкості обертання реактора 3 об / сек. Зниження змісту етилену в пробі при збільшенні оборотів більше 4,5 за секунду пояснюється дією відцентрових сил, які притискають каталітичну систему до стінок реактора.

Оптимальними параметрами ведення процесу є:

температура - 750 °С;

швидкість обертання реактора - від 2 до 4,5 об/с;

Були вибрані саме такі значення параметрів, так як в ході експериментів найбільшого виходу етилену вдалось досягти саме при цих значеннях температури і швидкості обертання. Вибір був здійснений на підставі експериментальних даних.

Результати досліджень наведені в таблиці 1.

Як видно з таблиці 1, в запропонованому способі вихід етилену вище на 3-16 % (приклади 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16) в порівнянні з прототипом. Однак запропонований спосіб передбачає проведення процесу при вищих температурах. При заміні каталізатора Cr₂O₃ на V₂O₅ спостерігається збільшення виходу етилену (порівняння прикладів 2-6 та 7-11). Використання каталізатора Nexus-345p дозволило отримати найбільші виходи етилену (приклади 12-16). При збільшенні температури піролізу від 650 до 750 °С спостерігається збільшення виходу етилену. Однак зі збільшенням температури процесу на кожні 25 °С приріст виходу знижується. Дане явище спостерігається при використанні всіх досліджуваних каталізаторів. Найбільших виходів етилену вдалось досягти в прикладах 5, 6, 10, 11, 15, 16, що на 11-16 % більше в порівнянні з прототипом.

Таблиця 1

№	Температура, °C	Сировина	Каталізатор	Вихід етилену, % мас.
1	500	н-пентан	NiO	28
2	650	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	22,9
3	675	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	27,2
4	700	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	35,3
5	725	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	39,6
6	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	40,7
7	650	пропан-бутанова суміш	V ₂ O ₅	23,6
8	675	пропан-бутанова суміш	V ₂ O ₅	29,6
9	700	пропан-бутанова суміш	V ₂ O ₅	35,8
10	725	пропан-бутанова суміш	V ₂ O ₅	41,3
11	750	пропан-бутанова суміш	V ₂ O ₅	43,2
12	650	пропан-бутанова суміш	Nexus-345p	26,3
13	675	пропан-бутанова суміш	Nexus-345p	31,4
14	700	пропан-бутанова суміш	Nexus-345p	37,2
15	725	пропан-бутанова суміш	Nexus-345p	42,6
16	750	пропан-бутанова суміш	Nexus-345p	44,4

Таблиця 2

№	Температура, °C	Сировина	Каталізатор	Швидкість обертання, об/с	Вихід етилену, % мас.
1	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	1	28,8
2	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	1,5	31,5
3	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	2	38,1
4	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	2,5	39,3
5	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	3	40,7
6	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	3,5	39,8
7	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	4	39,1
8	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	4,5	38,4
9	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	5	32,1
10	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	5,5	31,3
11	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	6	29,6
12	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	6,5	27,3
13	750	пропан-бутанова суміш	Cr ₂ O ₃	7	26,7

* Примітка: отримані результати експериментів з іншими каталізаторами - аналогічні

- Отже, в запропонованому способі спостерігається вищий вихід етилену, ніж в прототипі. Запропонований спосіб відрізняється більш низькою ціною використовуваної сировини. Також запропонований спосіб за рахунок того, що примусова механохімічна активація каталітичної системи, що відбувається за рахунок обертальних рухів реактора, потребує значно менше енергії для її здійснення в порівнянні з прототипом. Крім того, не виникає труднощів з

масштабуванням реактора до розмірів, необхідних для впровадження в промисловості на відміну від реактора в прототипі, при масштабуванні якого виникали певні труднощі, пов'язані з коливанням реактора і великих мас каталітичної системи, що знаходяться всередині нього.

5 На підставі вищесказаного можна зробити висновок, що сукупність істотних ознак достатня для того, щоб одержати необхідний технічний результат і використовуватися в промисловості для одержання етилену.

Таким чином, запропонований спосіб відрізняється використанням дешевої сировини, більш енергоефективним режимом механохімактивації каталітичної системи і можливістю масштабування реактора до розмірів, необхідних для впровадження в промисловості.

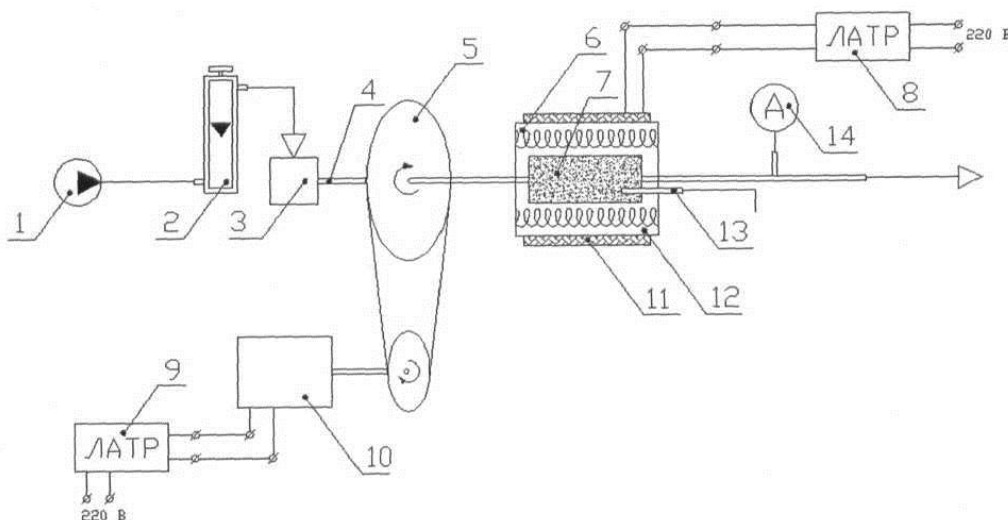
10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання етилену шляхом термокаталітичного розкладання вуглеводневої сировини в реакторі при підвищеній температурі в умовах аерозольного нанокаталізу в режимі
15 безперервної механохімактивації у вібророздіженому шарі каталітичної системи, яка складається з каталізатора та інертних частинок, при цьому режим безперервної механохімактивації створюють шляхом примусової зміни напрямку руху реактора, який **відрізняється** тим, що термокаталітичному розкладанню піддають пропан-бутанову суміш при температурі 650-750 °С, при цьому реактор здійснює примусові обертальні рухи у вертикальній площині зі швидкістю 2-4,5 об./с.

20

2. Спосіб одержання етилену за п. 1, який **відрізняється** тим, що як каталізатор використовують оксиди хрому, ванадію або каталізатор Nexus-345р.



Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601