



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008130124/15, 09.02.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.02.2006

(45) Опубликовано: 20.01.2010 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2169606 C1, 27.06.2001. US 6890373 B2, 10.05.2005. RU 2005115060 A1, 10.10.2005. SU 1351640 A1, 15.11.1987.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 09.09.2008

(86) Заявка РСТ:
RU 2006/000065 (09.02.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2007/091911 (16.08.2007)

Адрес для переписки:
644018, г.Омск, ул. 5/я Кордная, 29, ИППУ
СО РАН, патентная служба

(72) Автор(ы):
Лавренов Александр Валентинович (RU),
Булучевский Евгений Анатольевич (RU),
Финевиц Валентина Петровна (RU),
Дуплякин Валерий Кузьмич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Институт проблем переработки
углеводородов Сибирского отделения
Российской Академии Наук (ИППУ СО
РАН) (RU)

(54) СОРБЕНТ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ОСУШКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:
Изобретение относится к области осушки углеводородов сорбцией и может быть использовано в процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности. Предлагается сорбент на основе хлорида кальция, расположенного в порах твердого тела - матрицы, которая является композицией оксидов алюминия, кальция и бора, при следующем содержании компонентов сорбента, мас. %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; $CaCl_2$ - 5-30, при суммарной концентрации брэнстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности сорбента не более 7 мкмоль/г. Сорбент для осушки углеводородов

получают одновременным смешением гидрата оксида алюминия псевдобемитной структуры с ортоборной кислотой и хлоридом кальция, формованием в гранулы, сушкой и прокаливанием. Способ осушки углеводородов включает контактирование углеводородов с предлагаемым сорбентом при температуре 0-40°C и регенерацию сорбента при температуре 150-200°C в токе газа, состоящего из углеводородов C_1-C_4 , водорода, азота. Изобретение позволяет эффективно проводить осушку углеводородов, в частности пирогаза, сорбент характеризуется повышенной стабильностью осушающих свойств при многократном использовании в циклах осушка-регенерация. 3 н.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008130124/15, 09.02.2006**

(24) Effective date for property rights:
09.02.2006

(45) Date of publication: **20.01.2010 Bull. 2**

(85) Commencement of national phase: **09.09.2008**

(86) PCT application:
RU 2006/000065 (09.02.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/091911 (16.08.2007)

Mail address:
**644018, g.Omsk, ul. 5/ja Kordnaja, 29, IPPU SO
RAN, patentnaja sluzhba**

(72) Inventor(s):

**Lavrenov Aleksandr Valentinovich (RU),
Buluchevskij Evgenij Anatol'evich (RU),
Finevich Valentina Petrovna (RU),
Dupljakin Valerij Kuz'mich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut problem pererabotki uglevodorodov
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj Akademii Nauk
(IPPU SO RAN) (RU)**

(54) SORBENT, METHOD OF PREPARING SAID SORBENT AND METHOD OF DRYING HYDROCARBONS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to drying hydrocarbons through sorption and can be used in oil refining and petrochemical industries. A calcium chloride based sorbent is proposed, which is placed in pores of a solid body - matrix, which is a composition of aluminium, calcium and boron oxides, with the following content of components of the sorbent, wt %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; $CaCl_2$ - 5-30, with total concentration of Bronsted and Lewis acid sites on the surface of the sorbent of not more than 7 mcmol/g. The sorbent for drying hydrocarbons is obtained by simultaneously

mixing a hydrate of aluminium oxide with pseudo-boehmite structure with orthoboric acid and calcium chloride, granulation, drying and calcination. The method of drying hydrocarbons involves bringing hydrocarbons into contact with the proposed sorbent at temperature 0-40°C and regeneration of the sorbent at temperature 150-200°C in the current of a gas consisting of C_1 - C_4 hydrocarbons, hydrogen, nitrogen.

EFFECT: invention enables efficient drying of hydrocarbons, particularly pyrolysis gas; the sorbent is characterised by high stability of drying properties during repeated use in drying-regeneration cycles.

3 cl

Изобретение относится к области сорбционных технологий осушки углеводородов, а именно к сорбентам на основе хлорида кальция, их получению и использованию в процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности.

Осушка относится к важным стадиям осуществления различных промышленных процессов синтеза и переработки углеводородов. При этом в целом ряде случаев специфической особенностью осушаемых потоков является наличие в них легкополимеризующихся компонентов. Последнее создает проблему выбора и применения соответствующих сорбентов, решение которой требует поиска компромиссного сочетания таких показателей, как глубина осушки, влагоемкость, каталитическая активность, регенерируемость и общий срок службы сорбента.

Сорбционные технологии осушки углеводородов в основном базируются на применении твердых пористых материалов, наибольшее распространение из которых получили различные силикагели, оксиды алюминия и синтетические цеолиты (Н.В.Кельцев. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1984. - 592 с.). Для осушки углеводородов известно также применение композитных сорбентов, представляющих собой гигроскопичные неорганические соли, расположенные на пористом носителе (патенты RU 2169606, 2244588). При этом композитные сорбенты отличаются наибольшей влагоемкостью. Общим недостатком всех этих сорбентов при осушке углеводородов является их каталитическая активность, обусловленная наличием брэнстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров. Последние вызывают превращения углеводородов в ходе осушки, что приводит к потерям компонентов осушаемых потоков, коксованию сорбентов в ходе термической регенерации, преждевременной потери ими сорбционных и механических свойств, сокращению общего срока службы.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является композитный осушитель газов и жидкостей, способ его получения и способ осушки с его использованием (патент RU 2169606, прототип). Композитный осушитель состоит из пористой матрицы и активного влагопоглощающего вещества, помещенного в поры матрицы. В качестве активного влагопоглощающего вещества используют растворы галогенидов, сульфатов, нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и их смеси, а в качестве пористой матрицы - неорганические оксиды, пористые угли, природные сорбенты, пористые металлы, пористые композиты или их смеси. Недостатком прототипа является сохранение у композитного осушителя кислотных центров и каталитической активности в превращениях углеводородов, присущих используемой для его приготовления пористой матрице, что характеризует недостаточную стабильность сорбента. Прежде всего, это касается матриц на основе неорганических оксидов и природных сорбентов, в основном имеющих алюмосиликатную природу. Химически инертные матрицы на основе пористых углеродных материалов отличаются повышенной способностью сорбировать углеводороды, могут иметь низкие механические свойства или высокую стоимость.

Основной задачей данного изобретения является разработка нового сорбента для осушки углеводородов с повышенной стабильностью осушающих свойств при многократном использовании в циклах осушка-регенерация и возможностью получения из доступного неорганического сырья.

В качестве решения поставленной задачи предлагается сорбент на основе хлорида кальция, расположенного в порах твердого тела - матрицы, которая является композицией оксидов алюминия, кальция и бора, при следующем содержании компонентов сорбента, мас. %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; $CaCl_2$ - 5-30.

Суммарная концентрация бренstedовских и льюисовских кислотных центров на поверхности сорбента составляет не более 7 мкмоль/г.

Способ получения сорбента для осушки углеводородов включает одновременное смешение гидрата оксида алюминия псевдобемитной структуры с ортоборной кислотой и хлоридом кальция, формование в гранулы, сушку и прокаливание высушенных гранул при температуре 500-700°C с получением сорбента, имеющего следующий состав, мас. %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; $CaCl_2$ - 5-30.

Способ осушки углеводородов включает контактирование углеводородов с предлагаемым сорбентом при температуре 0-40°C и регенерацию сорбента при температуре 150-200°C в токе газа, состоящего из углеводородов C_1 - C_4 , водорода, азота.

Химический состав сорбента устанавливают по данным атомно-эмиссионного анализа. Содержание свободного хлорида кальция в сорбенте дополнительно контролируют по потерям массы сорбента в результате его длительного промывания водой. Суммарное содержание БКЦ и ЛКЦ у сорбента оценивается по измерениям адсорбции пиридина методом ИК-спектроскопии [Е.А.Паукштис. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. - 255 с.]. Химический состав сорбентов (заявляемого и по прототипу), а также суммарная концентрация БКЦ и ЛКЦ на их поверхности представлены в таблице 1.

Таблица 1					
Состав сорбентов, суммарная концентрация БКЦ и ЛКЦ на их поверхности					
Пример	Химический состав, мас. %				БКЦ+ЛКЦ, мкмоль/г
	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	$CaCl_2$	
1	69,14	5,33	10,12	15,41	7
2 (прототип)	82,55	0,00	0,00	17,45	20

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Сорбент получают смешением гидрата оксида алюминия псевдобемитной структуры с ортоборной кислотой и хлоридом кальция, формованием в гранулы, сушкой и прокаливанием. Гидрат оксида алюминия псевдобемитной структуры (70 мас. % в расчете на Al_2O_3), ортоборную кислоту (5 мас. % в расчете на B_2O_3) и 25 мас. % хлорида кальция перемешивают при комнатной температуре, формируют, сушат при 150°C и затем прокаливают при 600°C. Получают сорбент в виде цилиндрических гранул диаметром 3-4 мм.

1,16 кг сорбента загружают в адсорбер (диаметр - 0,03 м, длина - 2,2 м) и регенерируют при 200°C в токе метанводородной фракции, содержащей: водород - 38,64 об. %, метан - 56,60 об. %, этилен - 0,70 об. %, этан - 0,02 об. %, пропилен - 1,75 об. %, пропан - 0,51 об. %, бутаны - 1,78 об. %.

В качестве осушаемой среды используют пирогаз (водород - 22,05 об. %, метан - 20,69 об. %, этилен - 29,88 об. %, этан - 16,78 об. %, пропилен - 6,53 об. %, пропан - 3,37 об. %, бутены, дивинил - 0,70 об. %), полученный в результате пиролиза углеводородного сырья. Температура процесса осушки пирогаза 24°C, давление 3,0 МПа, скорость подачи пирогаза 0,5 м³/час, начальная влажность пирогаза составляет 0,0217 кг/м³. Процесс осушки пирогаза проводят до тех пор, пока величина температуры точки росы осушенного пирогаза не составит более минус 60°C. Динамическую влагоемкость сорбента оценивают из результатов взвешивания

сорбента после осушки и расчетным путем из динамической кривой. Цикл регенерация-осушка повторяют на сорбенте 20 раз. Значения динамической влагоемкости сорбента, достигаемые в каждом цикле, представлены в таблице 2.

Пример 2. Аналогично примеру 1, но в качестве сорбента применяют сорбент по прототипу, полученный путем пропитки оксида алюминия раствором хлорида кальция и сушки при 200°С.

Влияние количества циклов регенерация-осушка на динамическую влагоемкость сорбентов			Таблица 2
Цикл	Динамическая влагоемкость, г/100 г сорбента		
	Пример 1	Пример 2 (прототип)	
1	27,6	29,3	
2	26,8	29,2	
3	27,1	28,9	
4	27,0	27,5	
5	26,4	26,7	
6	27,3	25,3	
7	26,1	24,9	
8	25,9	23,1	
9	25,3	21,0	
10	26,1	22,3	
11	25,3	22,4	
12	24,9	21,7	
13	25,1	22,4	
14	24,7	22,5	
15	24,2	21,3	
16	24,5	20,9	
17	25,1	20,2	
18	24,9	20,1	
19	24,7	19,6	
20	24,2	20,4	

Начальные значения динамической влагоемкости разработанного сорбента и прототипа являются близкими (27,6 и 29,3 г/100 г соответственно), что связано с близким содержанием хлорида кальция в обоих материалах (15,41 и 17,45 мас.% соответственно). Однако, как видно из данных, представленных в таблице 1, разработанный сорбент по сравнению с прототипом характеризуется почти в три раза более низким содержанием кислотных центров, что приводит к тому, что в ходе многоцикловых испытаний в процессе осушки пирогаза (таблица 2) разработанный сорбент показывает себя более стабильным и регенерируемым. За двадцать рабочих циклов динамическая влагоемкость разработанного сорбента снизилась на 3,4 г/100 г и в последнем цикле составила не менее 24,2 г/100 г. В этих же условиях динамическая влагоемкость прототипа упала на 8,9 г/100 г и в последнем цикле составила 20,4 г/100 г.

Таким образом, по сравнению с прототипом разработанный сорбент отличается повышенной стабильностью своих осушающих свойств при многократном использовании в циклах осушка-регенерация. Для получения сорбента, как и для получения прототипа, возможно использование доступного неорганического сырья. Использование разработанного сорбента для осушки углеводородов, в частности пирогаза, а также других сред, содержащих легкополимеризующиеся компоненты, позволит повысить продолжительность и надежность работы установок осушки, минимизировать потери осушаемых компонентов.

Формула изобретения

5 1. Сорбент для осушки углеводородов, содержащий хлорид кальция, закрепленный в матрице, отличающийся тем, что матрица является композицией оксидов алюминия, кальция и бора, при следующем содержании компонентов сорбента, мас. %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; CaCl_2 - 5-30, а суммарная концентрация брэнстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности сорбента составляет не более 7 мкмоль/г.

10 2. Способ получения сорбента для осушки углеводородов, включающий изготовление матрицы, ее смешение с хлоридом кальция и сушку, отличающийся тем, что проводят одновременное смешение гидрата оксида алюминия псевдобемитной структуры с ортоборной кислотой и хлоридом кальция, формование в гранулы и прокаливание высушенных гранул при температуре 500-700°C с получением сорбента, 15 имеющего следующий состав, мас. %: Al_2O_3 - 50-80; B_2O_3 - 5-30; CaO - 10-11; CaCl_2 - 5-30.

20 3. Способ осушки углеводородов, включающий контактирование углеводородов с сорбентом и регенерацию сорбента, отличающийся тем, что осушку проводят на сорбенте по п.1 при температуре 0-40°C, регенерацию сорбента проводят при температуре 150-200°C в токе газа, состоящего из углеводородов C_1 - C_4 , водорода, азота.

25

30

35

40

45

50