

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201791636 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.11.30

(51) Int. Cl. C10G 3/00 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.01.22

(54) УДАЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ "МЕТАНОЛ В УГЛЕВОДОРОДЫ"

(31) PA 2015 70042

(32) 2015.01.22

(33) DK

(86) PCT/EP2016/051366

(87) WO 2016/116611 2016.07.28

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Ёнсен Финн, Ментцель Уффе Ви,
Меньён Иан (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Настоящая заявка относится к способу получения углеводородов, включающему следующие этапы: конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси, над металло-содержащим катализатором на основе цеолита, обладающим активностью при дегидрогенизации углеводородов, на этапе конверсии, в результате чего получают выходящий поток с этапа конверсии; сепарацию указанного выходящего потока с получением водного потока технологического конденсата, потока жидких углеводородов и газообразного потока; удаление части водорода, образованного на этапе конверсии, и рециркуляцию по меньшей мере части газообразного потока и/или потока жидких углеводородов на этап конверсии.

A1

201791636

201791636

A1

Удаление водорода в процессе «метанол в углеводороды»

Конверсия метанола (MeOH) и/или диметилового эфира (ДМЭ) в углеводородные топлива и химические вещества имеет большое значение в промышленности. Яркие примеры такой переработки включают процессы «метанол в бензин» (MTG) и «метанол в олефины» (MTO).

В целом, с помощью таких процессов может осуществляться конверсия любых спиртов и простых эфиров в углеводороды, однако, предпочтительным сырьем является метанол, так как он может производиться в больших масштабах с высокой эффективностью из любых углеродосодержащих источников, таких как уголь, биомасса, отходы и природный газ. Перед конверсией в углеводороды может осуществляться, по меньшей мере, частичная конверсия метанола или спиртового сырья в аналогичный простой эфир, например, конверсия метанола в ДМЭ.

Подобные процессы были описаны в отношении конверсии спирта в углеводороды, где целевыми продуктами являются различные вещества, например, ароматические соединения.

С помощью процесса MTG, как правило, получают высокооктановый синтетический бензин, при этом выход продукта будет очень высоким, приблизительно 90 мас.% от общего количества полученных углеводородов, октановое число полученного бензина, как правило, будет приблизительно 90, по формуле $(И+М)/2$ (исследовательское октановое число (ИОЧ) + моторное октановое число (МОЧ)/2). Синтетический бензин, как правило, содержит значительные количества ароматических соединений, от которых существенно зависит октановое число полученного бензина. При увеличении содержания ароматических соединений можно получить еще более высокие октановые числа, например, путем увеличения давления или температуры в реакторе синтеза бензина или путем уменьшения объемной скорости. Тем не менее, изменение условий синтеза для улучшения селективности к ароматическим соединениям, и, следовательно, повышения октанового числа, приводит к снижению выхода бензина, так как образованию ароматических соединений неизбежно сопутствует

повышенная селективность к парафинам, в частности, к пропану и бутанам, которые лишь до незначительной степени могут быть добавлены к линейке бензиновой продукции из-за относительно высоких давлений паров. Другими словами, существует альтернатива: производить продукт с низким содержанием ароматических соединений с высоким выходом или производить продукт с высоким содержанием ароматических соединений с низким выходом.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ и установка для получения углеводородного продукта с улучшенной селективностью к ароматическим соединениям без сопутствующего повышения селективности к легким парафинам, таким как пропан и бутаны.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, с помощью которого получают продукт с высоким содержанием ароматических соединений.

Эти и другие преимущества настоящего изобретения достигаются с помощью способа получения углеводородов, включающего следующие этапы:

- конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси, над металлосодержащим катализатором на основе цеолита, обладающим активностью при дегидрогенизации углеводородов, на этапе конверсии, в результате чего получают выходящий поток с этапа конверсии,
- сепарацию указанного выходящего потока с получением водного потока технологического конденсата, потока жидких углеводородов и газообразного потока,
- удаление части водорода, образованного на этапе конверсии, и
- рециркуляцию, по меньшей мере, части газообразного потока и/или потока жидких углеводородов на этап конверсии.

Т.е. в соответствии с настоящим изобретением предоставляется способ получения углеводородного продукта, в ходе которого происходит частичное или полное удаление водорода, полученного на этапе конверсии, из контура синтеза путем продувки части газообразного потока рециркуляции (далее по тексту документа такой процесс именуется пассивное удаление H_2) или путем частичного или полного удаления H_2 из одного или нескольких потоков

рециркуляции (далее по тексту документа такой процесс именуется активное удаление H_2) для получения потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 . В ходе процесса осуществляют конверсию, например, метанола предпочтительно над кислотным катализатором на основе цеолита в комбинации с металлом или оксидом металла, при этом такой катализатор обладает активностью при дегидрогенизации углеводорода, с получением выходящего потока с этапа конверсии, содержащего ароматические соединения.

При получении потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , настоящим изобретением предоставляется способ получения углеводородов, включающий следующие этапы:

- конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси, над металлосодержащим катализатором на основе цеолита, обладающим активностью при дегидрогенизации углеводородов, на этапе конверсии, в результате чего получают выходящий поток с этапа конверсии,
- сепарацию указанного выходящего потока с получением водного потока технологического конденсата, потока жидких углеводородов и газообразного потока,
- удаление части водорода, образованного на этапе конверсии,
- получение потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удален H_2 ,
- рециркуляцию, по меньшей мере, части потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удален H_2 , газообразного потока и/или потока жидких углеводородов на этап конверсии.

Осуществляют сепарацию выходящего потока с получением газообразного потока, водного потока технологического конденсата и потока жидких углеводородов, содержащего углеводородный продукт.

Таким образом, с помощью способа и установки по настоящему изобретению, когда осуществляют удаление водорода, можно повысить селективность к ароматическим соединениям и одновременно снизить селективность к легким парафинам, таким как пропан и бутаны.

Процесс «метанол в ароматические соединения»

Полученный углеводородный поток может содержать большое количество ароматических соединений, в этом случае далее по тексту настоящего документа процесс именуется процессом «метанол в ароматические соединения» (МТА).

В ходе процесса конверсии МТА происходит конверсия метанола в ароматические соединения при дегидрогенизации углеводородов, в том числе одного или нескольких типов углеводородов, включающих нафтены и изопарафины, с получением олефинов и/или ароматических соединений.

Процесс конверсии МТА может предпочтительно осуществляться при давлении 5 - 60 бар, предпочтительно 10 - 40 бар, при температуре 300 - 500°C, предпочтительно при 330 - 480°C и при среднечасовой скорости подачи сырья в диапазоне 0,1 - 10, предпочтительно 0,3 - 3 (кг спиртового и/или эфирного сырья на кг катализатора в час).

С помощью процесса МТА можно получать продукт, который может особенно эффективно использоваться в качестве сырья в дальнейшей переработке ароматических соединений, например, при производстве пара-ксилола.

Процесс «метанол в бензин»

Углеводородный поток, полученный в результате осуществления процесса по настоящему изобретению, может содержать неочищенный бензин, в этом случае далее по тексту настоящего документа процесс именуется процессом «метанол в бензин» (MTG).

В ходе процесса конверсии MTG происходит конверсия метанола в неочищенный бензин, содержащий ароматические соединения, нафтены, парафины, изопарафины и олефины, при дегидрогенизации углеводородов, в том числе одного или нескольких типов углеводородов, включающих нафтены и изопарафины, с получением олефинов и/или ароматических соединений.

Процесс конверсии MTG может предпочтительно осуществляться при давлении 5 - 60 бар, предпочтительно 10 - 40 бар, при температуре 300 - 500°C, предпочтительно при 300 - 430°C и при среднечасовой скорости подачи сырья в

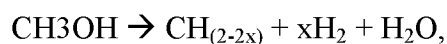
диапазоне 0,1 - 10, предпочтительно 0,5 - 3 (кг спиртового и/или эфирного сырья на кг катализатора в час).

Другими словами, традиционные реакции «метанол в углеводороды» (MTG и МТО) можно определить как обычную дегидратацию метанола с образованием углеводородов и воды:



где CH_2 означает формулу средней суммы всего углеводородного продукта. Таким образом, общее молярное отношение водород/углерод в общем углеводородном продукте равно двум: $\text{В/У} = 2$. Некоторые полученные углеводороды, ароматические соединения имеют отношения В/У менее 2, парафины и изопарафины имеют отношения В/У более 2, в то время как олефины и нафтены имеют отношения В/У равные 2.

В отличие от традиционных реакций «метанол в углеводороды» (MTG и МТО) настоящим изобретением предоставляется углеводородный продукт, для которого общее отношение В/У составляет менее двух, согласно формуле



в результате чего получают большее количество ароматических соединений за счет n- и изопарафинов, в частности, легких n- и изопарафинов, таких как этан, пропан и бутаны, с получением углеводородного продукта с высоким содержанием ароматических соединений.

Полученный углеводородный продукт по настоящему изобретению может содержать большое количество ароматических соединений и может эффективно использоваться в качестве сырья или при переработке ароматических соединений в качестве смесового компонента, например, компонента аналогичного продукту риформинга, на нефтеперерабатывающих заводах; также, такой продукт или его часть могут перерабатываться обычными способами с получением конечного бензинового продукта.

Удаление водорода

Реакция дегидрогенизации, способствующая образованию ароматических соединений, является ограниченной равновесной реакцией, поэтому накопление водорода в контуре синтеза может происходить до прекращения реакции дегидрогенизации.

Таким образом, удаление водорода из контура обеспечивает поддержание реакции дегидрогенизации. Удаление водорода может происходить непрерывно, осуществляться через определенные интервалы и/или водород может удаляться при достижении определенных или расчетных соответствующих концентраций H_2 , например, в потоках рециркуляции, из которых удалили или частично удалили водород.

Согласно настоящему изобретению H_2 может, по меньшей мере, частично удаляться с помощью одного или нескольких способов удаления H_2 из одного или нескольких потоков в ходе одного или нескольких этапов.

Как было указано выше, удаление H_2 из контура синтеза может осуществляться пассивно, т.е. путем продувки части газообразного потока рециркуляции, или активным – под этим подразумеваются способы, с помощью которых из одного или нескольких потоков рециркуляции селективно или частично удаляется H_2 .

В зависимости от способа, используемого для удаления H_2 , может удаляться большее или меньше количество H_2 . Также, может варьироваться селективность при удалении H_2 . Например, если для удаления используют мембрану с избирательной проницаемостью, такая мембрана может пропускать другие вещества, помимо H_2 , такие как метан и монооксид углерода, в этом случае удаляется не только H_2 . Аналогичным образом, при этапах окисления, например, может осуществляться окисление других веществ, помимо H_2 , например, монооксида углерода.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанного газообразного

потока через мембрану с избирательной проницаемостью в отношении водорода. Т.е. газообразный поток подают на этап, на котором газ проходит через мембрану, удаляющую H_2 . Проницаемость селективной мембраны в отношении H_2 может регулироваться таким образом, чтобы в ретентате оставалось определенное количество водорода, который рециркулируется на этап конверсии как поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

В качестве альтернативы поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы, после смешивания с определенным количеством диоксида, через этап каталитического избирательного окисления, который обычно именуется $PrOx$, при этом водород реагирует с указанным определенным количеством кислорода с образованием воды, и рециркуляции указанного прошедшего реакцию потока, из которого, по меньшей мере, частично удалили водород, на этап конверсии. Каталитическое окисление предпочтительно осуществляют, в основном, при том же давлении, что и давление на этапе конверсии при температуре в диапазоне 50 - 300 °C, предпочтительно, 100 - 200 °C. Катализаторы, которые могут эффективно использоваться при селективном окислении, как правило, содержат благородный металл на подложке из неорганического оксида металла.

В некоторых случаях поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы, после смешивания с определенным количеством поглотителя водорода (не являющегося диоксидом), через этап каталитического окисления, при этом водород реагирует с указанным определенным количеством окислительного агента, и рециркуляции указанного прошедшего реакцию потока, из которого, по меньшей мере, частично удалили водород, на этап конверсии.

Поглотителем водорода может являться альдегид или кетон, при этом осуществляют конверсию указанного альдегида и водорода в спирт над катализатором гидрогенизации. Например, альдегидом может являться формальдегид, при этом осуществляют конверсию формальдегида и водорода в метанол над катализатором гидрогенизации.

Поглотителем водорода может являться пероксид водорода, при этом осуществляют конверсию пероксида водорода и водорода в воду над катализатором гидрогенизации.

Поглотителем водорода могут быть оксиды углерода, CO и/или CO₂, в этом случае осуществляют конверсию оксидов углерода в метан над катализатором метанации.

Этап сепарации, когда осуществляют сепарацию выходящего потока с этапа конверсии с получением газовой фазы и водной и углеводородной жидких фаз, как правило, осуществляют путем охлаждения выходящего потока с этапа конверсии по преимуществу при давлении синтеза, при 10 - 50 бар, как правило, путем охлаждения до температуры в диапазоне 30 - 80 °C. При этих условиях H₂ практически полностью остается в газообразной фазе в сепараторе, а жидкие углеводороды (а также водная фаза) практически не содержат H₂. Это означает, что может осуществляться сепарация жидкой углеводородной фазы с получением фазы целевого продукта и одной или более фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения, и при этом, по меньшей мере, одна из таких фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения может, по меньшей мере, частично рециркулироваться на этап конверсии как один поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H₂, или один из нескольких таких потоков.

Таким образом, предлагаются несколько вариантов осуществления настоящего изобретения, в соответствии с которыми может осуществляться удаление водорода из контура синтеза, в результате чего улучшается селективность к ароматическим соединениям. Другие способы улучшения селективности к ароматическим соединениям включают, например, повышение температуры и/или снижение давления в реакторе конверсии, в результате чего улучшаются термодинамические условия реакции дегидрогенизации и, следовательно, улучшается селективность к ароматическим соединениям.

Степень удаления H₂ влияет на продукты конверсии. Как было указано выше, если устройство для удаления водорода не используется, в контуре будет происходить накопление водорода, и с течением времени реакция

дегидрогенизации прекратится. Таким образом, для поддержания реакции дегидрогенизации может потребоваться непрерывное удаление водорода из контура. В зависимости от того, какое количество водорода удаляется из контура синтеза, могут быть повышены выход и селективность. Таким образом, если удаляется лишь незначительная часть водорода, например, путем продувки части рециркулируемого газа (пассивное удаление), это приведет к тому, что будет получен продукт, незначительно обогащенный ароматическими соединениями, в то время как при высокой степени удаления водорода, которая может быть обеспечена активным удалением H_2 в соответствии с описанием выше, будет получен продукт с высоким содержанием ароматических соединений или даже продукт, в котором ароматические соединения будут являться основным компонентом.

Следовательно, степень удаления водорода представляет собой удобный и эффективный способ контроля селективности к ароматическим соединениям и выхода продукта. Таким образом, чем большее количество водорода удаляется из контура синтеза, тем больше пространства остается в реакторе конверсии для реакции дегидрогенизации. Предпочтительно, для обеспечения максимального выхода ароматических соединений требуется высокая степень удаления водорода.

В отношении процесса «метанол в бензин» удаление водорода, пассивное или активное, обеспечивает более высокий выход бензина, а также повышенное октановое число из-за улучшенной селективности к ароматическим соединениям. Тем не менее, в большинстве регионов в отношении содержания ароматических соединений регламентируется, как правило, оно не должно превышать 35 об.% (иногда – 40 об.%), что накладывает ограничения на то, какое количество водорода может быть удалено. Несмотря на это, улучшение выхода бензина на несколько процентов при одновременном повышении октанового числа на несколько единиц представляет собой существенное экономическое преимущество. Более того, как показано примерами, с помощью процесса по настоящему изобретению значительно снижается селективность к тяжелой нефти (число атомов углерода – C11 и выше) и дуролу (1,2,4,5 тетраметилбензолу). Т.е. изобретением предоставляется процесс производства бензина с повышенным октановым числом, с улучшенным выходом и пониженной селективностью к тяжелой нефти и дуролу.

В отношении процесса МТА ограничения в отношении того, какое количество водорода должно быть удалено, отсутствуют, и при практически полном удалении водорода может быть обеспечен выход ароматических соединений порядка 70% или более.

Селективность к ароматическим соединениям увеличивается с повышением температуры частично вследствие повышения скорости реакции, но в основном – благодаря тому, что при повышении температуры улучшаются термодинамические условия реакции дегидрогенизации. Следовательно, при проведении конверсии при более высоких температурах может быть получен продукт с более высоким содержанием ароматических соединений.

Таким образом, процессом и установкой по настоящему изобретению предоставляется способ получения углеводородов, с помощью которого можно в значительной степени контролировать содержание ароматических соединений в линейке продукции путем использования катализатора или комбинации катализаторов, обладающих активностью при реакции дегидрогенизации и процессе «метанол в углеводороды», а также использования устройства для пассивного или активного удаления водорода из контура синтеза, при этом количество ароматических соединений в линейке продукции контролируется степенью пассивного и/или активного удаления водорода.

Исходный поток может содержать метанол, диметиловый эфир или их смеси.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения процесс осуществляют в реакторе с неподвижным или с псевдоожиженным слоем.

Настоящее изобретение также относится к установке для конверсии метанола с получением углеводородных соединений, в том числе ароматических соединений, при этом указанная установка включает следующие элементы:

- устройство для подачи исходного потока, содержащего метанол;
- реактор конверсии;
- сепаратор для сепарации выходящего потока с этапа конверсии на газообразный поток рециркуляции, технологический конденсат и жидкий продукт, и

– устройство для удаления H_2 , по меньшей мере, из части выходящего потока с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

Как обсуждалось ранее в отношении способа, установка предпочтительно может содержать устройство для удаления H_2 из потока рециркуляции. Устройство для удаления H_2 из потока рециркуляции может представлять собой, например, селективную мембрану, этап избирательного окисления ($PrOx$) и/или этап, в ходе которого поглотитель водорода смешивается с потоком рециркуляции и вступает в реакцию с водородом. Предпочтительные поглотители водорода включают альдегиды, кетоны, пероксид водорода или оксиды углерода, которые вступают с водородом над катализатором с образованием первичных спиртов, вторичных спиртов, воды или метана, соответственно.

Т.е. удаление H_2 может осуществляться различными способами. В соответствии с самым простым способом удаление H_2 может осуществляться путем продувки части газообразного потока рециркуляции. Это до некоторой степени может улучшить выход ароматических соединений и выход C_{5+} и селективность к ароматическим соединениям и может, например, использоваться в процессе MTG для улучшения выхода бензина и повышения октанового числа. Тем не менее, когда целевым продуктом являются ароматические соединения, простой продувки может быть недостаточно для обеспечения достаточно высокой селективности к ароматическим соединениям для экономической целесообразности процесса даже при том, что более высокая эффективность будет обеспечиваться функционированием при более высокой температуре. Следовательно, предпочтительно могут использоваться дополнительные устройства для улучшения селективности к ароматическим соединениям, включая активное удаление водорода из контура синтеза с помощью одного или нескольких способов, описанных выше.

В случае если осуществляют конверсию поглотителя водорода, такого как формальдегид, в метанол в присутствии H_2 и катализатора гидрогенизации, установка может содержать реактор гидрогенизации, при этом конверсию поглотителя водорода в метанол осуществляют в присутствии H_2 и катализатора гидрогенизации. Это же справедливо для других поглотителей водорода, таких

как пероксид водорода, при реакции конверсии водорода с которыми получают воду. Также, как указывалось выше, избыток водорода может удаляться путем метанации с конверсией CO и/или CO₂ и водорода в метан.

Конструкция с этапом PrOx может обеспечить возможность регулирования степени удаления H₂ от 0 до 100%. В реакторе PrOx удаление H₂ может контролироваться путем регулирования скорости потока O₂, поступающего в реактор PrOx. Соответствующий катализатор PrOx могут, как правило, состоять из благородного металла или смеси благородных металлов, таких как Pt, PtSn In Pd или Ru на подложке из оксидного носителя, такого как, например, оксид алюминия. Обычные условия реакции: температура 100 - 300 °C, давление может адаптироваться к давлению в контуре синтеза.

Способы удаления водорода в газовом потоке с помощью мембран с селективной проницаемостью являются известной технологией, которая применяется в коммерческом масштабе и предлагается многими поставщиками, например, Air Products, UOP и MTR Inc. Как правило, степень удаления водорода определяется давлением и концентрацией водорода в водородосодержащем газовом потоке, а количество удаляемого водорода определяется эффективной площадью мембраны. Как указывалось ранее, через мембрану будет проходить и некоторое количество других веществ, помимо H₂, таких как метан и монооксид углерода.

Таким образом, в случае если осуществляют удаление H₂ из газового потока из сепаратора, устройство для удаления H₂, по меньшей мере, из части выходящего потока с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H₂, может представлять собой селективную мембрану, этап PrOx и/или этап, в ходе которого осуществляют конверсию поглотителя водорода, как правило, формальдегида, пероксида водорода или оксидов углерода, в метанол, воду или метан, соответственно, в присутствии H₂ и катализатора гидрогенизации.

Устройство для удаления H₂, по меньшей мере, из части выходящего потока с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H₂, может также или в качестве

альтернативы включать устройство для сепарации потока жидких углеводородов с получением, по меньшей мере, фазы целевого продукта и одной или более фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения, а также устройство для рециркуляции, по меньшей мере, одной из указанных фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения в качестве потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 . Таким образом, установка может включать второй сепаратор (или один или несколько дополнительных сепараторов) отличающийся тем, что поток жидких углеводородов разделяют, по меньшей мере, на две фракции, например, фракцию C_3-C_4 и фракцию C_{5+} . Так как поток жидких углеводородов может содержать H_2 в незначительной степени (так как H_2 присутствует в газовой фазе в первом сепараторе), по меньшей мере, часть потока C_3-C_4 может использоваться как поток рециркуляции, из которого удалили H_2 . С использованием второго или одного или более дополнительных сепараторов может, например, также быть получена легкая фракция, содержащая H_2 из потока жидких углеводородов, CH_4 , Co и/или CO_2 .

Катализаторы

Катализаторы, использующиеся в связи с изобретением, в целом, содержат кислотный компонент в виде микропористого катализатора, например, в виде цеолита (например, ZSM-5, ZSM-11 или ZSM-48) или цеотипа (например, фосфата силикоалюминия), и металлический компонент, выбранный из группы Zn, Ga, In, Ge, Ni, Mo, P, Ag, Sn, Pd и Pt. Также могут использоваться смеси двух или нескольких металлов или оксидов металлов, например, Pt-Sn, которые известны как эффективные катализаторы дегидрогенизации.

Для производства катализатора могут использоваться различные способы. Два компонента могут представлять собой единое целое, например, при производстве может осуществляться введение металлического компонента путем пропитки или ионного обмена в сам цеолит или в экструдат, в котором цеолит встроен в связующей матрице, например, в оксиде алюминия. Металлический компонент также может добавляться в виде соли или оксида, вместе со связующими или смазывающими веществами в ходе изготовления кислотного компонента, например, в ходе экструзии или гранулирования.

Также могут использоваться физические смеси нескольких кислотных или металлических компонентов, смесь может загружаться в реактор для образования однородной смеси или для формирования перемежающихся слоев или они могут быть в различной степени разделены.

Если катализатор на основе цеолита представляет собой одиночный бифункциональный катализатор, обладающий активностью при реакции метанола с получением углеводородных соединений и при дегидрогенизации, в процессе может использоваться только один катализатор.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения кислотный катализатор на основе цеолита содержит металл и/или оксид металла в комбинации с цеолитом, например H-ZSM-5.

Заявителем было показано, что неожиданно, даже при нежестких условиях реакции бифункциональный катализатор, содержащий Zn и H-ZSM-5, т.е. катализатор на основе Zn/ZSM-5, демонстрирует значительную селективность к ароматическим соединениям. Заявителем также было неожиданно обнаружено, что при использовании кислотного катализатора на основе цеолита с включением Zn получают углеводородный продукт с меньшим количеством дуrolа. Дуrol (1,2,4,5-тетрамeтилбензол) является компонентом, который образуется в заметном количестве в ходе процесса «метанол в бензин», как правило, в диапазоне 4 - 8 мас.% в бензиновом продукте. Из-за высокой температуры плавления (79 °C) дуrol может вызывать засорение системы впрыска топлива двигателя в холодную погоду. Таким образом, в соответствии с обычным методом при производстве синтетического бензина процесс включает отдельный этап для снижения количества дуrolа путем гидроизомеризации и деалкилирования для получения в конце концов бензина с содержанием дуrolа приблизительно менее 4 мас.% - при таком уровне содержания дуrol не оказывает негативного влияния на дорожные качества. Следовательно, пониженная селективность к дуrolу является преимущественной. Заявителем также было обнаружено, что цинкoсoдeржaщий катализатор демонстрирует пониженную селективность к углеводородам с числом атомов углерода более C11, которые обычно называются тяжелая нефть, в результате чего конечная температура кипения бензинового продукта повышается и, следовательно, они должны удаляться из бензинового продукта для

обеспечения соответствия техническим требованиям к бензину, что ведет к потерям бензинового продукта.

Примеры

Следующие примеры демонстрируют преимущества использования комбинации цинковой присадки и H-ZSM-5. Очевидно, что применение такой комбинации H-ZSM-5 или других цеолитов или цеотипов с другими металлами или оксидами металла, пригодной для дегидрогенизации углеводородов, может обеспечить аналогичный эффект в отношении выхода углеводородов и селективности.

Получение катализаторов

Катализаторы, используемые в примерах, были получены путем экструзии H-ZSM-5 (CBV-8014 производства Zeolyst International с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющим 80) с алюмооксидным связующим материалом в пропорции 65 мас.% H-ZSM-5 и 35 мас.% алюмооксидного связующего с добавлением воды для получения пасты и экструдирования пасты с использованием пресс-формы с диаметром 1,4 мм. Затем экструдаты высушивали в воздухе при 120°C, и производили обжиг в воздухе при 500°C в течение четырех часов.

Затем образцы экструдатов после обжига пропитывали водным раствором нитрата цинка: 40 г экструдатов пропитывали раствором 5,46 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл деионизированной воды. Пропитанные экструдаты высушивали в течение ночи при 110 °C и, в завершение, производили обжиг в воздухе при 500 °C в течение 4 часов с получением катализатора, содержащего 2,9 мас.% Zn. Аналогичный катализатор с более высокой загрузкой цинка 9,6 мас.%, получали в соответствии с той же процедурой, однако с использованием раствора для пропитки: 20,7 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с растворением в 25 мл деионизированной воды.

Пример 1-2

В контрольном эксперименте (пример 1), где применяли типичный катализатор для процесса MTG, в микрореактор, состоящий из изотермического реактора с внутренним диаметром 2 мм загрузили 0,10 г экструдатов H-ZSM-5. Реактор нагревали в печи до 370°C, подвергали воздействию давления 20 бар и.

д., катализатор контактировал с исходным потоком, содержащим 6,6 моль.% метанола (остаток – азот) при среднечасовой скорости подачи сырья, СЧСПС 2,0 (г метанола на г катализатора в час).

Другой эксперимент (пример 2) проводили при тех же условиях, с использованием того же количества катализатора как было описано выше, однако, в этом случае использовали пропитанный цинком катализатор, содержащий 2,9 мас.% цинка.

В Таблице 1 приведены результаты двух экспериментов со средним тестовым периодом 30 ч.

Таблица 1

Пример	1	2
Температура (°C)	370	370
Давление (бар и. д.)	20	20
СЧСПС	2.00	2.00
Продукты (мас.% от общего количества углеводородов)		
н-парафины	17.64	11.27
изопарафины	35.13	30.39
Олефины	8.51	15.55
Нафтенy	2.43	2.97
Ароматические соединения	35.06	39.06
C11+ («тяжелая нефть»)	0.89	0.50
Пропан и бутаны	31.84	20.62
Общее молярное отношение водород/углерод в углеводородном продукте	2.00	1.90
Общий выход C5+	60.27	66.26
Ароматические соединения во фракции C5+	58.20	58.93
Олефины во фракции C5+	3.38	5.49
Дурол во фракции C5+	8.36	6.51

При сравнении примеров 1 и 2 видно, что цинкосодержащий катализатор обеспечивает более высокий выход C5+ (мас.% C5+ от общей углеводородной фракции) чем контрольный катализатор, более высокий выход ароматических соединений и олефинов, пониженную селективность к C11+ («тяжелая нефть») и пониженную селективность к дуролу. Также, при добавлении цинка к катализатору общее молярное отношение водород/углерод (В/У) в углеводородном продукте снижается, это указывает на то, что над катализатором происходит дегидрогенизация (выделение H₂), в то время как при использовании катализатора, не содержащего Zn, получают углеводородный продукт с отношением В/У 2,00, как и предполагается при простой дегидратации метанола.

Пример 3

Эксперимент по примеру 2 повторили с той лишь разницей, что в этот раз использовали катализатор с пропиткой цинком 9,6 мас. %.

В Таблице 2 приведены результаты эксперимента со средним периодом 30 ч. в сравнении с результатами по примеру 2.

Таблица 2

Пример	2	3
Температура (°C)	370	370
Давление (бар и. д.)	20	20
СЧСПС	2.00	2.00
Продукты (мас.% от общего количества углеводородов)		
н-парафины	11.27	9.10
изопарафины	30.39	31.80
Олефины	15.55	13.47
Нафтенy	2.97	3.09
Ароматические соединения	39.06	42.01
C11+ («тяжелая нефть»)	0.50	0.32
Пропан и бутаны	20.62	17.94
Общее молярное отношение	1.90	1.87

водород/углерод в углеводородном продукте		
Общий выход C5+	66.26	70.69
Ароматические соединения во фракции C5+	58.93	59.44
Олефины во фракции C5+	5.49	4.89
Дурол во фракции C5+	6.51	6.98

Пример 3 показывает, что введение дополнительного количества цинка приводит к дальнейшему повышению выхода ароматических соединений и углеводородов C5+, а также к дальнейшему снижению селективности к «тяжелой нефти». Введение дополнительного количества Zn в катализатор также выражается в дальнейшем снижении отношения В/У.

Пример 4

Примеры 1-3 показывают, что введение Zn в катализатор обеспечивает более высокий выход ароматических соединений и более высокий выход C5+, в то время как количество ароматических соединений во фракции C5+ остается в основном постоянным. Следующий пример демонстрирует эффект повышения температуры в реакторе: Эксперимент по примеру 3 повторили с использованием того же катализатора, за исключением того, что температуру повысили до 420°C.

В Таблице 3 приведены результаты этого эксперимента со средним периодом 30 ч. в сравнении с результатами по примеру 3.

Таблица 3

Пример	3	4
Температура (°C)	370	420
Давление (бар и. д.)	20	20
СЧСПС	2.00	2.00
Продукты (мас.% от общего количества углеводородов)		
н-парафины	9.10	13.62

изопарафины	31.80	20.32
Олефины	13.47	8.11
Нафтены	3.09	1.73
Ароматические соединения	42.01	55.92
C11+ («тяжелая нефть»)	0.32	0.63
Пропан и бутаны	17.94	18.59
Общее молярное отношение водород/углерод в углеводородном продукте	1.87	1.76
Общий выход C5+	70.69	70.66
Ароматические соединения во фракции C5+	59.44	79.12
Олефины во фракции C5+	4.89	1.39
Дурол во фракции C5+	6.98	1.65

Пример 4 показывает, что при повышении температуры существенно улучшается селективность к ароматическим соединениям приблизительно с 42 мас.% до приблизительно 56 мас.% от общей углеводородной фракции, и фракция C5+ становится значительно более обогащенной ароматическими соединениями. Также, значительно снижается количество более тяжелых ароматических соединений, таких как дурол, а также значительно снижается отношение В/У.

Примеры 5 - 7

Примеры 5 - 7 демонстрируют влияние водорода на выход и селективность. Контрольный эксперимент без присадки H-ZSM-5 (пример 5) проводили при температуре 420°C и при среднечасовой скорости подачи сырья 1,6. Затем повторили пример 5, за исключением того, что использовали тот же катализатор с присадкой Zn, что и в примере 2 (пример 6). Наконец, повторили пример 6, но в этот раз азотный газ-носитель заменили смесью, содержащей 5 об.% водорода в азоте (пример 7).

В Таблице 4 приведены результаты трех экспериментов со средним тестовым периодом 30 ч.

Таблица 4

Пример	5	6	7
Температура (°C)	420	420	420
Давление (бар и. д.)	20	20	20
СЧСПС	1.6	1.6	1.6
Газ-носитель (об.% H ₂ /N ₂)	0/100	0/100	5/95
Средний период (ч.)	0-30	0-30	0-30
Продукты (мас.% от общего количества углеводородов)			
н-парафины	27.30	12.45	14.31
изопарафины	27.86	24.52	29.89
Олефины	7.92	13.79	9.04
Нафтенy	1.30	2.56	2.94
Ароматические соединения	35.18	46.50	43.72
C11+ («тяжелая нефть»)	0.61	0.58	0.38
Пропан и бутаны	39.33	19.11	23.20
Общее молярное отношение водород/углерод в углеводородном продукте	2.01	1.83	1.89
Общий выход C5+	50.50	66.99	65.98
Ароматические соединения во фракции C5+	69.91	69.38	66.25
Олефины во фракции C5+	1.76	3.76	2.11
Дурол во фракции C5+	1.48	2.54	1.96

При сравнении примера 6 с контрольным примером 5 снова видно, что введение Zn в катализатор на основе H-ZSM-5 приводит к значительному улучшению выхода и селективности ароматических соединений. Эффект присутствия водорода на подаче в реактор демонстрируется при сравнении примеров 6 и 7, такое сравнение показывает, что присутствие водорода вызывает снижение в селективности ароматических соединений и небольшое снижение выхода C₅₊. Тем не менее, при сравнении примера 7 с контрольным примером 5

очевидно, что, несмотря на присутствие водорода, выход C_{5+} и селективность к ароматическим соединениям все равно значительно выше, это показывает, что использование катализатора с присадкой Zn способно улучшить выход и селективность к ароматическим соединениям, даже когда на подаче в реактор присутствует водород. Это показывает, что в контуре синтеза контроль количества водорода, рециркулируемого к входу в реактор конверсии, обеспечивает средство регулирования селективности к ароматическим соединениям.

Также, наблюдается (примеры 6 и 7), что присутствие водорода снижает образование дурола и тяжелой нефти. При высоких температурах, которые применялись в примерах 5 - 7, наблюдается некоторое повышение уровней дурола при использовании катализаторов с присадкой Zn по сравнению с использованием катализатора без присадки. Тем не менее, в этих примерах селективность к дуролу уже настолько низка (менее 4 мас.%), что это не оказывает существенного влияния на дорожные качества.

В завершение, примеры 5 - 7 показывают, что введение Zn в цеолит увеличивает селективность к ароматическим соединениям и выход C_{5+} , даже в случае присутствия водорода в исходном потоке, а также что присутствие водорода в исходном потоке приводит к снижению образования дурола и тяжелой нефти. Таким образом, в контуре синтеза определенные количества водорода в потоке рециркуляции не обязательно препятствуют достижению необходимого эффекта в соответствии с настоящим изобретением, а именно повышения выхода C_{5+} и содержания ароматических соединений.

Далее способ и установка по настоящему изобретению поясняются более подробно со ссылкой на прилагаемые чертежи. Варианты осуществления способа и установки по настоящему изобретению в схемах приведены в качестве примера и не должны рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения.

На Фигуре 1 схематически показана конструкция установки в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения;

На Фигуре 2 схематически показана конструкция установки в соответствии с вторым вариантом осуществления настоящего изобретения; и

На Фигуре 3 схематически показана конструкция установки в соответствии с третьим вариантом осуществления настоящего изобретения.

На Фигуре 1 показана общая схема 1 установки/способа в соответствии с настоящим изобретением. Выходящий поток 2 с этапа конверсии подают в первый сепаратор 3, где выходящий поток с этапа конверсии разделяют на три потока: технологический конденсат 4, первый поток 5 целевого продукта (поток жидких углеводородов) и газовый поток 6.

Первый поток целевого продукта подают во второй сепаратор 7, где осуществляют сепарацию первого потока целевого продукта на второй поток 8 целевого продукта (фазу целевого продукта) и поток СУГ, содержащий СЗ–С4, откуда отводят поток 9а рециркуляции.

В соответствии с описанием в настоящем документе первый поток целевого продукта практически не содержит H_2 , а H_2 содержится в основном в газовой фазе в первом сепараторе. Таким образом, осуществляют сепарацию первого потока целевого продукта на второй поток 8 целевого продукта и поток рециркуляции, который представляет собой поток рециркуляции, обедненный H_2 .

Второй поток 8 целевого продукта может подаваться для дальнейшей переработки, повышения качества, хранения и т.д.

Этапы сепарации, которые обозначены здесь как одиночный сепаратор 7, могут осуществляться на одном или нескольких этапах сепарации в одном или нескольких сепараторах. На таких этапах сепарации может осуществляться сепарация одной или более фаз с более низкой или более высокой температурой кипения. Например, кроме двух показанных потоков 9 и 8, может быть получена легкая фракция, содержащая, например, CH_4 , CO и CO_2 вместе с H_2 , если первый поток 5 целевого продукта содержит H_2 (не показан).

На Фигуре 2 показана общая схема 10 установки/способа в соответствии с настоящим изобретением. Выходящий поток 2 с этапа конверсии подают в первый сепаратор 3, где выходящий поток с этапа конверсии разделяют на три

потока: технологический конденсат 4, первый поток 5 целевого продукта и газовый поток 6. По меньшей мере, часть газового потока 6 отводится на этапе 11 уменьшения содержания H_2 , в результате чего получают поток рециркуляции 9b, обедненный H_2 .

Этап 11 уменьшения содержания H_2 может включать, например, прохождение через мембрану, проницаемую для H_2 , и/или этап каталитического окисления.

На Фигуре 3 показана общая схема 12 установки/способа, где объединены варианты осуществления изобретения, изображенные на Фигуре 1 и 2, когда поток, обедненный H_2 , получают из газового потока 9b и из фракции СУГ, которую отводят из второго сепаратора как поток 9a, обедненный H_2 .

В вариантах осуществления изобретения, показанных на Фигуре 1, 2 и 3, один или несколько потоков, обедненных H_2 , возвращают на этап конверсии (не показан), на котором получают выходящий поток 2 с этапа конверсии. Этап конверсии может представлять собой процесс MTG или МТА.

Формула изобретения

1. Способ получения углеводородов, включающий следующие этапы:

– конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси, над металлосодержащим катализатором на основе цеолита, обладающим активностью при дегидрогенизации углеводородов, на этапе конверсии, с получением выходящего потока с этапа конверсии,

– сепарацию указанного выходящего потока с получением водного потока технологического конденсата, потока жидких углеводородов и газообразного потока,

– удаление части водорода, образованного на этапе конверсии,

– получение потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удален H_2 ,

– рециркуляцию, по меньшей мере, части потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удален H_2 , газообразного потока и/или потока жидких углеводородов на этап конверсии.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что водород удаляют путем продувки, по меньшей мере, части газообразного потока рециркуляции.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанного газообразного потока через мембрану с избирательной проницаемостью в отношении водорода.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы, после смешивания с определенным количеством диоксида, через этап каталитического окисления, при этом водород реагирует с указанным определенным количеством кислорода с образованием воды, и рециркуляции указанного прошедшего реакцию потока, из которого, по меньшей мере, частично удалили водород, на этап конверсии.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы, после смешивания с определенным количеством поглотителя водорода (не являющегося диоксидом), через этап каталитического окисления, при этом водород реагирует с указанным определенным количеством окислительного агента, и рециркуляции указанного прошедшего реакцию потока, из которого, по меньшей мере, частично удалили водород, на этап конверсии.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что осуществляют сепарацию жидкой углеводородной фазы с получением фазы целевого продукта и одной или более фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения, при этом, по меньшей мере, одну из таких фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения, по меньшей мере, частично рециркулируют на этап конверсии как поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть газовой фазы рециркулируют на этап конверсии.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что этап конверсии осуществляют в двух или более расположенных последовательно реакторах, предпочтительно с добавлением с резким охлаждением исходного потока и потока рециркуляции.

9. Способ по пп. 3 - 8, **отличающийся тем**, что проницаемость селективной мембраны в отношении H_2 регулируют таким образом, чтобы в ретентате оставалось 1 - 10 моль.% H_2 , который рециркулируют на этап конверсии как поток рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

10. Способ по пп. 5 - 9, **отличающийся тем**, что поглотителем водорода является альдегид, при этом осуществляют конверсию указанного альдегида и водорода в спирт над катализатором гидрогенизации.

11. Способ по любому из пп. 5 - 10, **отличающийся тем**, что поглотителем водорода является формальдегид, при этом осуществляют конверсию указанного формальдегида и водорода в метанол над катализатором гидрогенизации.

12. Способ по любому из пп. 5 - 10, **отличающийся тем**, что поглотителем водорода является пероксид водорода, при этом осуществляют конверсию указанного пероксида водорода и водорода в воду над катализатором гидрогенизации.

12А. Способ по любому из пп. 5 - 10, **отличающийся тем**, что поглотителем водорода является монооксид углерода и/или диоксид углерода, которые гидрогенизируются над катализатором метанаии.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть потока или потоков рециркуляции возвращают в одну или несколько точек, расположенных по ходу процесса перед этапом конверсии.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий этап регулирования содержания H_2 в потоке рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что катализатор на основе цеолита представляет собой одиночный бифункциональный катализатор, который может использоваться как при реакции метанола с получением углеводородных соединений, так и при дегидрогенизации.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что катализатор на основе цеолита представляет собой смесь двух или более катализаторов, которые в комбинации могут использоваться как при реакции метанола с получением углеводородных соединений, так и при дегидрогенизации.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что катализатор на основе цеолита содержит металл и/или оксид металла и цеолит.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что катализатор содержит цеолит и металл, выбранный из группы, состоящей из Zn, Ga, In, Mo, Ag, P, Ge, Sn, Pd и Pt, предпочтительно Zn.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что исходный поток содержит метанол, диметиловый эфир или их смеси.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный способ осуществляют в одном или более реакторах с неподвижным слоем.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный способ осуществляют в одном или более реакторах с псевдооживленным слоем.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что в реакторе конверсии и/или в одном или более реакторах дегидрогенизации в качестве верхнего слоя находится катализатор дегидрогенизации.

23. Бифункциональный катализатор для конверсии метанола, диметилового эфира или их смесей с получением углеводородных соединений, при этом указанный катализатор содержит металл и/или оксид металла и ZSM-5.

24. Бифункциональный катализатор для конверсии метанола с получением углеводородных соединений, содержащий Zn и ZSM-5.

25. Установка для конверсии метанола с получением углеводородных соединений, содержащих ароматические соединения, при этом указанная установка содержит:

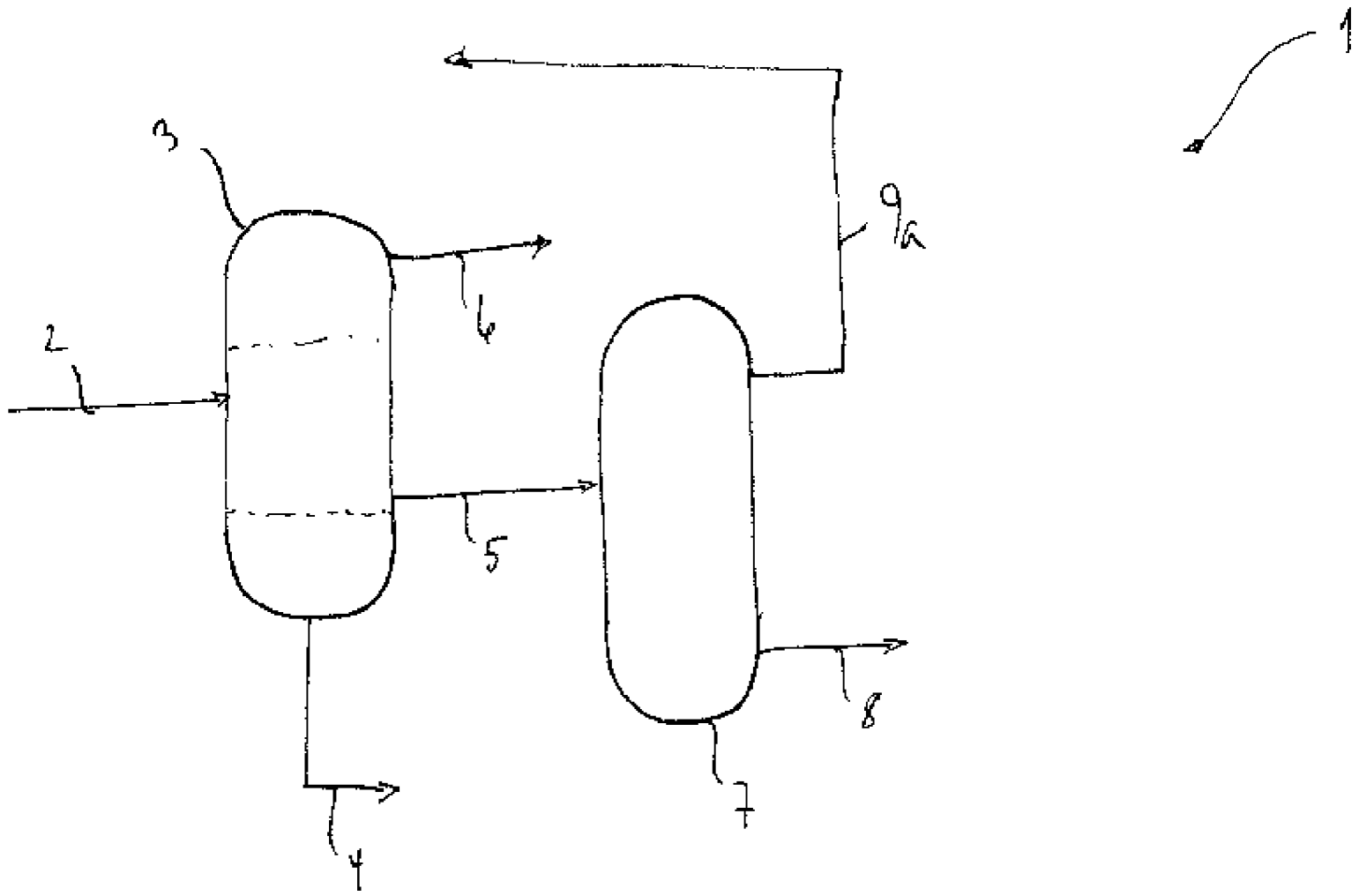
- устройство для подачи исходного потока, содержащего метанол, диметиловый эфир или их смеси;
- реактор конверсии;
- сепаратор для сепарации выходящего потока с этапа конверсии на газообразный поток рециркуляции, технологический конденсат и жидкий продукт, и

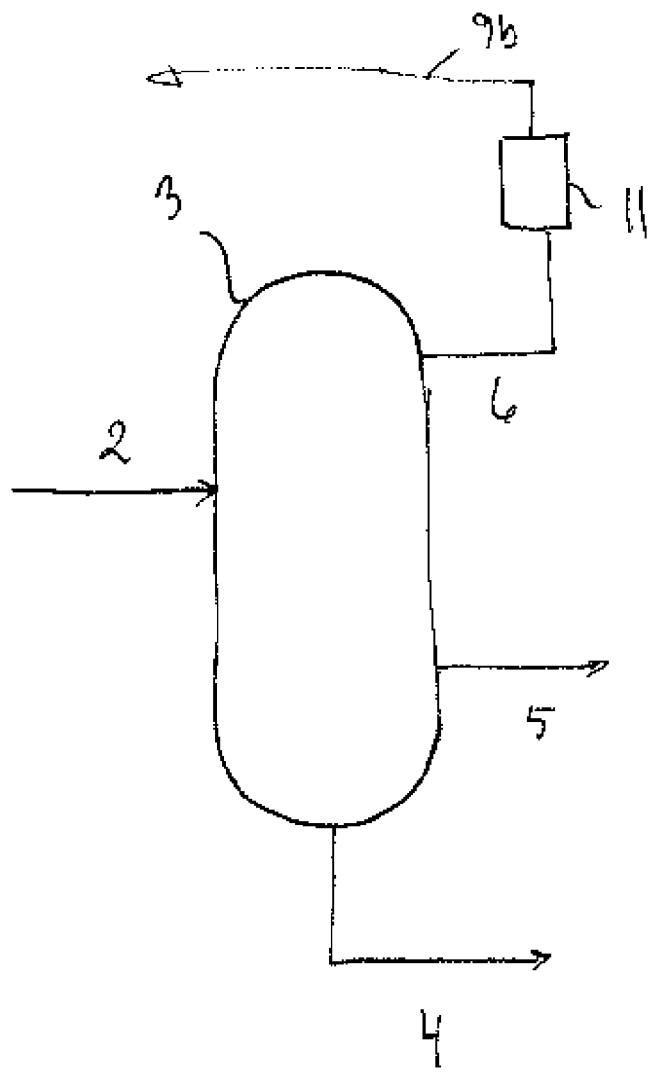
– устройство для удаления H_2 , по меньшей мере, из части выходящего потока, с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

26. Установка для конверсии метанола с получением углеводородов по п. 25, **отличающаяся тем**, что устройство для удаления H_2 , по меньшей мере, из части выходящего потока с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , представляет собой селективную мембрану, этап селективного окисления и/или этап, в ходе которого осуществляют конверсию поглотителя водорода в метанол или воду в присутствии H_2 и катализатора гидрогенизации.

27. Установка для конверсии метанола с получением углеводородов по п. 25 или 26, **отличающаяся тем**, что устройство для удаления H_2 , по меньшей мере, из части выходящего потока с получением, по меньшей мере, одного потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 , содержит устройство для сепарации потока жидких углеводородов с получением, по меньшей мере, фазы целевого продукта и одной или более фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения, а также устройство для рециркуляции, по меньшей мере, одной из указанных фаз с более низкой и/или более высокой температурой кипения в качестве потока рециркуляции, из которого, по меньшей мере, частично удалили H_2 .

28. Продукт, полученный с применением установки, способа или катализатора по любому из предшествующих пунктов.





10

