

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033578**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.06

(51) Int. Cl. **B01J 8/04** (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)

(21) Номер заявки
201790133

(22) Дата подачи заявки
2015.07.02

(54) **СПОСОБ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В БОЛЕЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УГЛЕВОДОРОД (УГЛЕВОДОРОДЫ)**

(31) **14175735.1**

(56) **US-A1-2010305374**
US-A-5523503

(32) **2014.07.04**

(33) **EP**

(43) **2017.05.31**

(86) **PCT/EP2015/065070**

(87) **WO 2016/001348 2016.01.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
Дитрих Кристоф (NL)

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в n реакционных зонах, работающих последовательно, где m реакционных зон не участвует в процессе конверсии, и только $(n-m)$ реакционных зон работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части указанного природного газа в выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды). Задача настоящего изобретения - предложить способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в котором может быть достигнута высокая степень конверсии реагента, т.е. метана.

B1

033578

033578

B1

Настоящее изобретение относится к способу конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды). Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды) в n реакционных зонах, работающих последовательно, где m реакционных зон не участвует в процессе конверсии, и только $(n-m)$ реакционных зон работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части указанного природного газа в выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды).

Ароматические углеводороды, в частности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности. В настоящее время ароматические соединения наиболее часто получают из нефтяного сырья множеством способов, включая каталитический риформинг, каталитический крекинг и паровой крекинг.

Возможным источником ароматических углеводородов может быть метан, который является основным компонентом природного газа и биогаза. Из-за проблем, связанных с транспортировкой больших объемов природного газа, большая часть природного газа, добываемого вместе с нефтью, особенно в удаленных районах, сжигается на факеле и теряется. Поэтому конверсия алканов, содержащихся в природном газе, непосредственно в более высокомолекулярные углеводороды, такие как ароматические углеводороды, является привлекательным способом облагораживания природного газа. Способы, предложенные в настоящее время для конверсии метана в жидкие углеводороды, включают первоначальную конверсию метана в синтез-газ, смесь H_2 и CO .

Патентная заявка US 2010/305374 относится к способу конверсии метана в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в двух или большем числе реакционных зон, работающих последовательно, в котором по меньшей мере часть выходящего потока из первой реакционной зоны передается во вторую реакционную зону при поддержании в первой реакционной зоне более низкой средней температуры, чем во второй реакционной зоне, при этом реакционные зоны работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части метана в первый выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды). Согласно указанной патентной заявке US противоточное движение сырья и частиц катализатора дегидроциклизации осуществляется с возможностью создания обратного температурного профиля во всей реакционной системе дегидроциклизации, благодаря чему, несмотря на эндотермический характер реакции дегидроциклизации, разница между реакционной температурой газообразного выходящего потока на выходе из реакционной системы дегидроциклизации и реакционной температурой метансодержащего сырья на входе в реакционную систему дегидроциклизации составляет по меньшей мере $+10^\circ C$, в частности по меньшей мере $+50^\circ C$, например по меньшей мере $+100^\circ C$ и даже по меньшей мере $+150^\circ C$. Такой обратный температурный профиль относится к температурному профилю последовательности каталитических зон, где первая (определяемая входом сырья) реакционная зона работает при более низкой реакционной температуре, чем последующая реакционная зона (зоны) (определяемая выходом технологического газа), а именно к инверсии температурного профиля, получаемого естественным образом для эндотермической реакции.

Shudo et al. (2009), Int. J. Hyd En Vol. 34, pp. 4500-4508, описывает реакцию дегидроароматизации метана при использовании биогаза с одновременным образованием водорода и бензола. Демонстрационная установка состояла из секции предварительной обработки, секции дегидроароматизации и секции парового риформинга.

CN 1401431 относится к способу прямого синтеза ароматических соединений из метана, в котором реагенты непрерывно подаются в реактор с неподвижным слоем.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что реакторы, работающие по типу парового риформера, являются дорогостоящими в конструктивном исполнении и трудоемкими в эксплуатации, например, необходимо относительно долгое отключение для замены катализатора.

Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что циркулирующие псевдооживленные слои или движущиеся слои требуют разработки дорогостоящей системы транспортировки твердых веществ, при этом катализатор подвергается действию механических сил (измельчение и истирание, пылеобразование) в большей степени, чем в неподвижных слоях. Более того, свежерегенерированный катализатор контактирует с уже частично конвертированной реакционной смесью при высокой температуре, в подвижном слое с противотоком при повторном нагреве катализатора извне. Снова быстро начинается закоксовывание катализатора. На входе для текучей среды/выходе для катализатора деактивированный катализатор контактирует со свежим реагентом при низкой температуре. Иными словами, каталитическая активность является низкой на входе для текучей среды/выходе для катализатора (низкая температура + деактивированный катализатор) и высокой на выходе для текучей среды/входе для катализатора (высокая температура + активный катализатор). Возрастающий профиль активности катализатора в направлении потока реагента приводит к снижению объемной производительности и, следовательно, подражает более крупный реактор и более низкий коэффициент использования катализатора по сравнению с более ровным профилем активности.

Задача настоящего изобретения - предложить способ конверсии природного газа в более высокомо-

лекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в котором может быть достигнута высокая степень конверсии реагента, т.е. метана.

Другая задача настоящего изобретения - предложить способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в котором коксообразование на катализаторе находится под контролем.

Еще одна задача настоящего изобретения - предложить способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в котором исключается физическое перемещение частиц катализатора.

Настоящее изобретение, соответственно, предлагает способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в n реакционных зонах, работающих последовательно, где m реакционных зон не участвует в процессе конверсии, и только $(n-m)$ реакционных зон работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части указанного природного газа в выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), где каждая реакционная зона изначально пронумерована последовательно, начиная от 1 до n , причем способ включает в себя стадии, на которых

(a) обеспечивают некоторое количество каталитического материала в каждой реакционной зоне;

(b) подают в реакционную зону, обозначенную номером 1, углеводородное сырье, содержащее природный газ;

(c) нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, до температуры на входе реакционной зоны, обозначенной номером 2, и в более общем случае нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, до температуры на входе в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанный выходящий поток поступает;

(d) направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, в указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, и в более общем случае направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из указанной реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанная по меньшей мере часть указанного выходящего потока поступает;

(e) поддерживают указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне, обозначенной номером 1, и в более общем случае поддерживают каждую реакционную зону с номером, равным или меньшим чем $(n-m)$, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне с номером, меньшим на один, чем номер указанной реакционной зоны, подают выходящий поток из реакционной зоны с номером $(n-m)$ в другую технологическую установку и осуществляют регенерацию реакционных зон с номером, большим чем $(n-m)$, после чего

(f) прекращают направлять выходящий поток из реакционной зоны с номером $(n-m-1)$ в реакционную зону с номером $(n-m)$;

(g) начинают регенерацию указанной реакционной зоны с номером $(n-m)$, содержащей деактивированный каталитический материал;

(h) повышают температуру на входе каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, до предыдущей температуры на входе реакционных зон с номером, большим на один, чем номер указанной реакционной зоны соответственно;

(i) изменяют значение каждого номера, равного или меньшего чем $(n-1)$, на номер, больший на один, чем его первоначальное значение, и изменяют значение номера со значением n на 1;

(j) повторяют стадии от (b) до (i).

Одна или более из перечисленных выше задач может быть решена с помощью настоящего способа. Описанная выше последовательность повторяется каждый раз, когда последний реактор, через который проходит смесь реагент/продукты и, следовательно, с наиболее высокой средней температурой и уровнем коксообразования, требует регенерации. Таким образом, выраженный прямоточный характер потоков между смесью реагенты/продукты и катализатором устанавливается без физического перемещения катализатора и сопряженных с этим проблем транспортировки твердых веществ и истирания катализатора. При прохождении смесью реагент/продукты $(n-m)$ слоев катализатора, находящихся в процессе работы, формируется пилообразный, но в целом постоянный или повышающийся профиль средней температуры. Средняя температура слоя определяется как среднее арифметическое между температурой на входе реактора и температурой на выходе. Следует отметить, что описанные выше характеристики " n реакционных зон, работающих последовательно", " m реакционных зон, не участвующих в процессе конверсии" и " $(n-m)$ реакционных зон, работающих в условиях реакции" оставляют возможность для варианта осуществления, в котором меньше чем $(n-m)$ реакционных зон находится в условиях регенерации, или для варианта осуществления, в котором применяются различные типы способов регенерации. Настоящий способ предпочтительно осуществляется, когда n реакционных зон имеет одинаковый размер.

Кроме того, более высокая конверсия метана может быть достигнута при повышающемся темпера-

турном профиле из-за равновесной конверсии, которая представляет собой движущую силу для скорости реакции, соответствующей температуре на выходе из реактора. Для эндотермических равновесных реакций справедливо, что равновесная конверсия выше при более высокой температуре. Таким образом, реактор с повышающимся температурным профилем может обеспечить большую движущую силу для конверсии, чем адиабатический реактор с понижающимся температурным профилем. Если реакционные зоны работают в адиабатическом режиме, теплоту реакции будет нужно обеспечивать с помощью повышения температуры каждого потока, направляемого из каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим $(n-m-1)$, в реакционную зону с номером, большим на 1, чем номер указанной реакционной зоны. Общая теплота реакции может быть равномерно распределена между $(n-m)$ реакционными зонами одинакового размера при повышающемся профиле средней температуры.

Автор настоящего изобретения обнаружил, что способ настоящего изобретения также может использоваться для создания выраженного противоточного характера потоков между смесью реагент/продукт и катализатором. В соответствии с таким выраженным противоточным характером потоков настоящий способ включает в себя те же стадии (a)-(e), которые были описаны выше, после чего

(f) прекращают направлять выходящий поток из реакционной зоны, обозначенной номером 1, в реакционную зону, обозначенную номером 2;

(g) начинают регенерацию реакционной зоны, обозначенной номером 1, содержащей деактивированный каталитический материал;

(h) понижают температуру на входе каждой реакционной зоны с номером, большим чем 1 и равным или меньшим чем $(n-m)$, до предыдущей температуры на входе реакционных зон с номером, меньшим на один, чем номер указанной реакционной зоны, соответственно;

(i) изменяют значение каждого номера, равного или большего чем 2, на номер, меньший на один, чем его первоначальное значение, и изменяют значение номера со значением 1 на n ;

(j) повторяют стадии от (b) до (i).

При таком режиме с выраженным противоточным характером потоков катализатор в тех первых $(n-m)$ реакционных зонах, которые обозначены номером с меньшим значением, является более деактивированным и, следовательно, менее активным. Таким образом, легче равномерно распределить общую теплоту реакции между $(n-m)$ адиабатическими реакционными зонами одинакового размера, даже без повышающегося профиля средних температур слоя в реакционных зонах $(n-m)$.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения реакционные зоны являются адиабатическими реакционными зонами с неподвижным слоем катализатора. Адиабатические реакционные зоны с неподвижным слоем катализатора могут быть реакторами с неподвижным слоем и аксиальным потоком или реакторами с неподвижным слоем и радиальным потоком.

Настоящий каталитический материал предпочтительно содержит бифункциональный катализатор карбида молибдена на цеолитном носителе.

Отношение числа реакторов $(n-m)$, находящихся в процессе работы, к числу реакторов (m) , находящихся на регенерации, определяется в зависимости от отношения продолжительностей накопления кокса в процессе реакции и очистки, охлаждения и регенерации. Если эти продолжительности изменяются, например, из-за применения лучшего катализатора или изменения рабочих условий, число реакторов $(n-m)$, находящихся в процессе работы, и число реакторов (m) , находящихся на регенерации, может быть соответствующим образом скорректировано без какой-либо модификации оборудования. Достаточно новой последовательности для направления потоков между реакторами. В предпочтительном варианте осуществления общее число реакционных зон n равно по меньшей мере 4, предпочтительно по меньшей мере 8, при этом указанное общее число реакционных зон, не участвующих в процессе конверсии, составляет не более 4, предпочтительно не более 2, соответственно. Однако настоящее изобретение не ограничено конкретным числом реакционных зон или конкретным числом реакционных зон, не участвующих в процессе конверсии.

Согласно предпочтительному варианту осуществления стадия (f) дополнительно включает в себя мониторинг перепада температуры в указанном слое каталитического материала и прекращение передачи выходящего потока, когда указанный перепад температуры становится ниже порогового значения или когда температура на выходе превышает определенное пороговое значение.

Согласно предпочтительному варианту осуществления температуры на входе реакторных зон от 1 до $(n-m)$ незначительно корректируются в течение периода между двумя событиями переключения последовательности, чтобы компенсировать потерю активности катализатора в реакционных зонах от 1 до $(n-m)$ в течение указанного периода. В результате, перепад температуры в слоях катализатора в реакционных зонах от 1 до $(n-m)$ остается постоянным или отклоняется не более чем на 10% от постоянного значения.

В предпочтительном варианте осуществления стадия (g) дополнительно включает в себя охлаждение $(n-m)$ -ной реакционной зоны слоя каталитического материала при выраженном проточном характере потоков с продувочным газом и пропусканьем регенерирующего газа через охлажденный таким образом слой каталитического материала. Аналогичным образом она включает в себя охлаждение слоя каталитического материала первой реакционной зоны при выраженном противоточном характере потоков.

Образование кокса увеличивается при повышении температур и ограничивает скорость реакции. При повышающемся температурном профиле и смоделированном прямоточном потоке гарантировано, что катализатор почти не является деактивированным коксом при низкой температуре, поскольку он был только что регенерирован, и является в наибольшей степени деактивированным при высокой температуре, когда скорости реакций в любом случае являются высокими. Наиболее горячий и самый деактивированный катализатор первым будет регенерирован в следующей последовательности. Таким образом, активность катализатора снижается вместе с повышением температуры в направлении потока смеси реагент/продукт.

Катализатор регенерируют с помощью удаления кокса путем выжигания или гидрогенолиза. Если катализатор не является термочувствительным или не образует летучих компонентов с кислородом или водяным паром, (обогащенный) воздух или смеси водяного пара и (обогащенного) воздуха могут использоваться для превращения кокса в оксиды углерода. Если катализатор образует летучие компоненты с кислородом, то обогащенный водородом газ может использоваться для превращения кокса в метан или другие углеводороды с помощью гидрогенолиза.

Регенерация катализатора как с помощью выжигания, так и гидрогенолиза, является экзотермической и разогревает адиабатические неподвижные слои. Поэтому может быть нужно охлаждать слой катализатора перед регенерацией, чтобы он достигал желаемого уровня температуры после регенерации и перед следующей последовательностью реакций. Реактор, подлежащий охлаждению, может служить в качестве предварительного подогревателя сырья в работающий первый реактор просто с помощью отключения предварительного подогревателя реактора, подлежащего охлаждению, когда приближается конец последовательности.

Регенерирующий газ предпочтительно выбирают из группы водяного пара, воздуха и водорода или их подходящих смесей.

В предпочтительном варианте осуществления регенерирующий газ содержит по меньшей мере два различных компонента, при этом различные компоненты дозируются вместе или различные компоненты дозируются друг за другом.

Регенерация катализатора с помощью гидрогенолиза кокса обогащенным водородом регенерирующим газом с последующим выжиганием кокса с кислородсодержащим регенерирующим газом может быть необходима, если один только гидрогенолиз больше не в состоянии вернуть активность катализатору. Часто бывает целесообразно регенерировать катализатор путем выжигания кокса при не слишком высокой температуре, чтобы избежать сильного экзотермического эффекта, приводящего к необратимому повреждению катализатора. Некоторые активные компоненты катализатора образуют летучие оксиды в ходе регенерации с кислородсодержащим регенерирующим газом. Часто бывает целесообразно регенерировать катализатор при достаточно низкой температуре, чтобы избежать потерь оксидов активных компонентов путем испарения или сублимации, до того как указанные оксиды перешли в активное и термически более стабильное состояние после регенерации с кислородсодержащим газом.

В предпочтительном варианте осуществления регенерацию выжиганием кокса с кислородсодержащим регенерирующим газом осуществляют при температуре более низкой, чем минимальная температура, при которой происходит реакция в реакционной зоне от 1 до (n-m) или происходит регенерация катализатора путем гидрогенолиза кокса с помощью обогащенного водородом газа в остальных реакционных зонах. На практике, время от времени каждую реакционную зону регенерируют выжиганием кокса с кислородсодержащим газом. Для этого реакционная зона, подлежащая регенерации с обогащенным кислородом газом, должна быть охлаждена до более низкой температуры перед выжиганием кокса, регенерирована с обогащенным кислородом газом и повторно нагрета до более высокой температуры. Кроме того, оксиды активных компонентов катализатора должны быть переведены в активное и термически более устойчивое состояние, например, с помощью науглероживания с помощью природного газа, после или во время повторного нагревания. Охлаждение слоя катализатора указанной реакционной зоны, регенерация, повторное нагревание и науглероживание могут занимать больше времени, чем период времени между двумя событиями переключения последовательности.

В предпочтительном варианте осуществления каждую реакционную зону отсоединяют от последовательности реакции и регенерации при температурах, равных или превышающих температуры реакции на период нескольких событий переключения последовательности. Указанную реакционную зону охлаждают, регенерируют с помощью другого регенерирующего газа при пониженной температуре, повторно нагревают и, при необходимости, науглероживают во время указанного периода. После того как указанная реакционная зона снова достигает достаточно высокой температуры для осуществления реакции, она снова участвует в последовательности реакции и регенерации при температурах, равных или превышающих температуру реакции, и другую реакционную зону отсоединяют от последовательности реакции и регенерации при температурах, равных или превышающих температуру реакции.

Последовательность регенерации (n)-ной реакционной зоны может дополнительно включать стадию повторного науглероживания катализатора с помощью сырья, если это необходимо.

Настоящее изобретение будет теперь проиллюстрировано на примере.

На фиг. 1а представлен вариант осуществления способа конверсии природного газа в более высо-

комолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды).

На фиг. 1b показана другая фаза того же способа конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды).

На фиг. 1c показана еще одна фаза того же способа конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды).

На фиг. 2a-2g представлены различные последовательности другого варианта осуществления способа конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды).

На фиг. 3 представлен температурный профиль во время первых трех последовательностей, показанных на фиг. 2a-2c.

Природный газ подают в первый реактор из серии n адиабатических реакторов с неподвижным слоем катализатора. Сырье доводят до заданной температуры в предварительном подогревателе первого реактора. Каждый реактор содержит частицы катализатора, например бифункционального катализатора карбида молибдена на цеолитном носителе, который осуществляет конверсию метана и низших углеводородов в бензол и другие более высокомолекулярные углеводороды, m реакторов регенерируют для удаления кокса из катализатора, при этом $n-m$ реакторов находятся в процессе работы, т.е. осуществляют конверсию природного газа в ароматические соединения.

Смесь реагента и образующихся продуктов проходит через первый адиабатический реактор, где она охлаждается из-за эндотермического характера реакции. Таким образом, убывающий температурный профиль вдоль направления потока устанавливается внутри неподвижного слоя катализатора первого реактора. После выхода из первого реактора выходящий поток нагревается снова и входит во второй реактор. Большее количество природного газа конвертируется в ароматические соединения во втором реакторе, где смесь реагент/продукт охлаждается, и снова устанавливается убывающий температурный профиль. Температура на выходе из второго реактора выше, чем температура на выходе из первого реактора. Последовательность повторного нагревания смеси реагент/продукт, конверсии повторно нагретой смеси в каждом реакторе, сопровождающейся понижением температуры, и выхода конвертированной смеси из каждого реактора при более высокой температуре, чем температура на выходе из предыдущего реактора, повторяется в соответствии с общим числом $(n-m)$ реакторов, находящихся в процессе работы.

Подробное описание фиг. 1a, 1b, 1c относится к конкретному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором общий температурный профиль повышается.

Пример 1.

Первый пример приводится на фиг. 1a с числом реакторов $n=8$, из которых $m=2$ реактора регенерируют. Выходящий поток последнего реактора с номером $(n-m)$, находящегося в процессе работы, охлаждают и подают в секцию разделения продуктов способа. В результате повышающегося профиля температуры на входе каждого из $(n-m)$ реакторов, находящихся в процессе работы, неподвижный слой катализатора реактора с номером $(n-m)$ имеет самую высокую среднюю температуру. Это означает, что скорость коксообразования, представляющего собой нежелательную побочную реакцию, является наиболее высокой и, следовательно, катализатор деактивируется быстрее всего в реакторе с номером $(n-m)$.

Когда достигается заданная минимальная степень конверсии, определяемая минимальным перепадом температуры в слое катализатора реактора с номером $(n-m)$ в результате деактивации катализатора, реактор $(n-m)$ будет отсоединен и регенерирован. Для этого слой катализатора сначала охлаждают с помощью продувочного газа, например холодного метана без предварительного нагревания, и затем катализатор регенерируют путем конверсии кокса регенерирующим газом. В то же время все заданные значения температур на входе от 1-го до $(n-m-1)$ -го реактора повышают до значений температур от 2-го до $(n-m)$ -го реактора перед отсоединением $(n-m)$ -го реактора для регенерации. Сырьевой поток не подается больше в первый реактор, но подается в n -ый реактор, который регенерировали до этого момента. Заданное значение температуры на входе n -го реактора теперь является таким же, как и для первого реактора, перед тем как $(n-m)$ -ый реактор был отсоединен для регенерации. Как показано на фиг. 1b, выходящий поток из n -го реактора теперь направляется в первый реактор ($n=8$ и $m=2$).

Реактор с номером $(n-m-1)$ теперь имеет самую высокую среднюю температуру и будет следующим реактором, подлежащим регенерации. Как только перепад температуры в реакторе с номером $(n-m-1)$ достигнет заданного минимального значения, будет запущена та же самая последовательность переключения, что была описана выше. После нового события переключения, как показано на фиг. 1c, сырье будет направляться в $(n-1)$ -ый реактор, уровень средней температуры в реакторе с номером $(n-m-2)$ будет наиболее высоким, и выходящий поток из реактора $(n-m-2)$ подается в секцию разделения продуктов ($n=8$ и $m=2$).

Описанный выше способ представлен в табл. 1.

Схематическое представление состояния реакционных зон в способе по изобретению

Цикл	Реакционная зона (номер)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	R	R	R	R	R	R	X	X	X
2	R	R	R	R	R	X	X	X	R
3	R	R	R	R	X	X	R	R	R
4	R	R	R	X	X	R	R	R	R
5	R	R	X	X	R	R	R	R	R
6	R	X	X	R	R	R	R	R	R
7	X	X	R	R	R	R	R	R	R
8	X	R	R	R	R	R	R	R	X
9	R	R	R	R	R	R	R	X	X

Из табл. 1 можно сделать вывод, что в первом цикле только реакционные зоны 1-6 участвуют в процессе конверсии, тогда как реакционные зоны 7-8 не участвуют в процессе конверсии. Последовательность в первом цикле соответственно представлена реакторами 1-2-3-4-5-6 (находятся в процессе работы) и 7-8 (отсоединены). Во втором цикле реакционная зона 6 отсоединяется, и "первой" реакционной зоной теперь будет реакционная зона 8. Выходящий из реакционной зоны 8 поток подается к входу второй реакционной зоны, которой теперь является реакционная зона 1. Последовательность во втором цикле соответственно представлена реакторами 8-1-2-3-4-5 (находятся в процессе работы) и 6-7 (отсоединены), при этом самая высокая температура наблюдается в реакционной зоне 5. Последовательность в третьем цикле соответственно представлена реакторами 7-8-1-2-3-4 (находятся в процессе работы) и 5-6 (отсоединены), при этом самая высокая температура наблюдается в реакционной зоне 4. В табл. 1 представлено 9 циклов, при этом цикл 1 аналогичен циклу 9. Как указано выше, настоящее изобретение не ограничивается каким-либо определенным числом реакционных зон.

На фиг. 1a-1c используемые ссылочные позиции относятся к следующему:

- 11 - природный газ,
- 12 - продукты,
- 13 - выходящий поток из реактора 8 - сырье в реактор 1 (кольцевой магистральный трубопровод),
- 14 - коллектор сырья,
- 15 - коллектор продукта,
- 16 - предварительный подогреватель,
- 17 - реактор,
- 18 - коллектор выходящего потока регенерации,
- 21 - коллектор регенерирующего газа,
- 22 - регенерирующий газ,
- 23 - продукты декоксования.

Пример 2.

Второй пример приводится на фиг. 2a-2g с числом реакторов $n=7$, из которых $m=4$ реакторов регенерируют с помощью водородсодержащего газа и $k=1$ реактор регенерируют с помощью кислородсодержащего газа.

На фиг. 2a-2g используемые ссылочные позиции относятся к следующему (пожалуйста, обратите внимание, что эти позиции не имеют отношения к позициям, использованным в примере 1):

- 1 - предварительный подогреватель, от 1 до n (7),
- 2 - реакционная зона от 1 до n ,
- 3 - подача природного газа,
- 4 - смесь продуктов,
- 5 - подача обогащенного водородом регенерирующего газа,
- 6 - выходящий поток обогащенного водородом регенерирующего газа,
- 7 - подача кислородсодержащего регенерирующего газа,
- 8 - выходящий поток кислородсодержащего регенерирующего газа,
- 9 - распределительный трубопровод природного газа,
- 10 - коллекторный трубопровод продуктов,
- 11 - распределительный трубопровод обогащенного водородом регенерирующего газа,
- 12 - коллекторный трубопровод обогащенного водородом регенерирующего газа,
- 13 - кольцевой магистральный трубопровод,
- 14 - распределительный трубопровод кислородсодержащего регенерирующего газа,
- 15 - коллекторный трубопровод кислородсодержащего регенерирующего газа.

Выходящий поток последнего (второго) реактора, находящегося в процессе работы, охлаждают и подают в секцию разделения продуктов способа. Слои катализатора каждого из двух реакторов, находящихся в процессе работы, имеют одинаковую среднюю температуру. Катализатор в первом реакторе накопил большее количество кокса и является более деактивированным, чем во втором реакторе, поскольку он находится в процессе работы дольше.

Когда достигнута заданная минимальная степень конверсии, определяемая минимальным перепадом температуры в слое катализатора первого реактора в результате деактивации катализатора, первый реактор будет отсоединен и регенерирован. С этой целью катализатор регенерируют путем конверсии кокса с помощью обогащенного водородом регенерирующего газа. В то же время заданное значение температуры на входе второго реактора корректируют к значению температуры первого реактора перед его отсоединением для регенерации. Сырьевой поток не подается больше в первый реактор, но подается во второй реактор. Заданное значение температуры на входе второго реактора теперь является таким же, как и для первого реактора, перед тем как он был отсоединен для регенерации. Как показано на фиг. 2b, выходящий поток из второго реактора теперь направляется в третий реактор.

Слой катализатора второго реактора находится теперь в процессе работы в течение самого долгого времени и будет следующим слоем катализатора, подлежащим регенерации. Как только перепад температуры внутри второго реактора достигнет заданного минимального значения, запускается та же самая последовательность переключения, что была описана выше. После нового события переключения, как показано на фиг. 2c, сырье будет направляться в третий реактор, слой катализатора в третьем реакторе будет находиться в процессе работы в течение самого длительного времени и выходящий поток из четвертого реактора будет подаваться в секцию разделения продуктов.

На фиг. 2d, 2e и 2f показано, как сырье и выходящие потоки направляются во время следующих трех последовательностей. После шестого (n-k) события переключения первая последовательность (фиг. 2a) повторяется.

Седьмой (n)-ый реактор регенерируют с помощью кислородсодержащего регенерирующего газа, например разбавленного воздуха, при более низкой температуре, и он не участвует в каждой последовательности переключения. Когда регенерация с помощью кислорода завершена, слой катализатора седьмого реактора науглероживают и повторно нагревают с помощью обогащенного углеводородом газа, например с помощью подачи природного газа, и возвращают обратно в серию реакторов, участвующих в последовательности переключения, т.е. находящихся в процессе работы или регенерируемых с помощью обогащенного водородом газа. В то же время первый реактор отсоединяют от серии реакторов, участвующих в последовательности переключения, охлаждают, например, с помощью подачи холодного природного газа и регенерируют с помощью кислородсодержащего газа, например разбавленного воздуха. На фиг. 2f показано, что подача кислородсодержащего регенерирующего газа в седьмой реактор остановлена, и начата подача природного газа в седьмой реактор для науглероживания катализатора. На фиг. 2g показано, как направляются сырье и выходящие потоки после отсоединения седьмого реактора и подсоединения первого реактора в последовательность переключения после окончания предыдущего цикла из шести (n-k) последовательностей переключения.

В табл. 2 приводится краткий обзор полного цикла событий переключения (последовательности 1-6) и начала второго цикла, в котором в событиях переключения (последовательности 7 и далее) участвуют реакторы со второго по седьмой. После завершения первого цикла (последовательности 1-6) седьмой реактор подсоединяется, и первый реактор отсоединяется от серии реакторов, участвующих в последовательностях переключений (последовательность 7).

Таблица 2

Схематическое представление состояния реакционных зон в способе по изобретению в соответствии с другим вариантом осуществления

Последовательность №	Реактор №							Фигура
	1	2	3	4	5	6	7	
1	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. O ₂	2a
2	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. O ₂	2b
3	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. O ₂	2c
4	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. O ₂	2d
5	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. O ₂	2e
6	Реген. H ₂	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реакция	Науглероживание	2f
7	Реген. O ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	2g
8	Реген. O ₂	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	-
9	Реген. O ₂	Реген. H ₂	Реген. H ₂	Реакция	Реакция	Реген. H ₂	Реген. H ₂	-
...	-

В табл. 2 обозначение "Реген." означает регенерацию, обозначение "H₂" означает водород, обозначение "O₂" означает кислород.

На фиг. 3 представлен температурный профиль во время первых трех последовательностей, показанных на фиг. 2а-2с и в табл. 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в n реакционных зонах, работающих последовательно, где m реакционных зон не участвует в процессе конверсии, и только $(n-m)$ реакционных зон работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части указанного природного газа в выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), где каждая реакционная зона изначально пронумерована последовательно, начиная от 1 до n , причем способ включает в себя стадии, на которых

(а) обеспечивают некоторое количество каталитического материала в каждой реакционной зоне;

(b) подают в реакционную зону, обозначенную номером 1, углеводородное сырье, содержащее природный газ;

(с) нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, до температуры на входе реакционной зоны, обозначенной номером 2, и в более общем случае нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, до температуры на входе в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанный выходящий поток поступает;

(d) направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, в указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, и в более общем случае направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из указанной реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанная по меньшей мере часть указанного выходящего потока поступает;

(е) поддерживают указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне, обозначенной номером 1, и в более общем случае поддерживают каждую реакционную зону с номером, равным или меньшим чем $(n-m)$, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне с номером, меньшим на один, чем номер указанной реакционной зоны,

подают выходящий поток из реакционной зоны с номером $(n-m)$ в другую технологическую установку и

осуществляют регенерацию реакционных зон с номером, большим чем $(n-m)$, после чего

(f) прекращают направлять выходящий поток из реакционной зоны с номером $(n-m-1)$ в реакционную зону с номером $(n-m)$;

(g) начинают регенерацию указанной реакционной зоны с номером $(n-m)$, содержащей деактивированный каталитический материал;

(h) повышают температуру на входе каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, до предыдущей температуры на входе реакционных зон с номером, большим на один, чем номер указанной реакционной зоны, соответственно;

(i) изменяют значения каждого номера, равного или меньшего чем $(n-1)$, на номер, больший на один, чем его первоначальное значение, и изменяют значение номера со значением n на 1;

(j) повторяют стадии от (b) до (i).

2. Способ конверсии природного газа в более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), включающий ароматический углеводород (углеводороды), в n реакционных зонах, работающих последовательно, где m реакционных зон не участвует в процессе конверсии, и только $(n-m)$ реакционных зон работают в условиях реакции, достаточных для конверсии по меньшей мере части указанного природного газа в выходящий поток, содержащий указанный более высокомолекулярный углеводород (углеводороды), где каждая реакционная зона изначально пронумерована последовательно, начиная от 1 до n , причем способ включает в себя стадии, на которых

(а) обеспечивают некоторое количество каталитического материала в каждой реакционной зоне;

(b) подают в реакционную зону, обозначенную номером 1, углеводородное сырье, содержащее природный газ;

(с) нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, до температуры на входе реакционной зоны, обозначенной номером 2, и в более общем случае нагревают по меньшей мере часть выходящего потока из каждой реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, до температуры на входе в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанный выходящий поток поступает;

(d) направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из указанной реакционной зоны, обозначенной номером 1, в указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, и в более общем случае направляют указанную по меньшей мере часть указанного выходящего потока из

указанной реакционной зоны с номером, равным или меньшим чем $(n-m-1)$, в реакционную зону с номером, большим на один, чем номер реакционной зоны, из которой указанная по меньшей мере часть указанного выходящего потока поступает;

(e) поддерживают указанную реакционную зону, обозначенную номером 2, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне, обозначенной номером 1, и в более общем случае поддерживают каждую реакционную зону с номером, равным или меньшим чем $(n-m)$, при средней температуре, которая выше или равна температуре в реакционной зоне с номером, меньшим на один, чем номер указанной реакционной зоны,

подают выходящий поток из реакционной зоны с номером $(n-m)$ в другую технологическую установку и

осуществляют регенерацию реакционных зон с номером, большим чем $(n-m)$, после чего

(f) прекращают направлять выходящий поток из реакционной зоны, обозначенной номером 1, в реакционную зону, обозначенную номером 2;

(g) начинают регенерацию реакционной зоны, обозначенной номером 1, содержащей деактивированный каталитический материал;

(h) понижают температуру на входе каждой реакционной зоны с номером, большим чем 1, и равным или меньшим чем $(n-m)$, до предыдущей температуры на входе реакционных зон с номером, меньшим на один, чем номер указанной реакционной зоны, соответственно;

(i) изменяют значение каждого номера, равного или большего чем 2, на номер, меньший на один, чем его первоначальное значение, и изменяют значение номера со значением 1 на n ;

(j) повторяют стадии от (b) до (i).

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанные реакционные зоны представляют собой адиабатические реакционные зоны с неподвижным слоем катализатора.

4. Способ по п.3, в котором указанные адиабатические реакционные зоны с неподвижным слоем катализатора представляют собой адиабатические реакторы с неподвижным слоем и радиальным потоком.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанный каталитический материал содержит бифункциональный катализатор карбида молибдена на цеолитном носителе.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанное общее число реакционных зон n равно по меньшей мере 4, предпочтительно по меньшей мере 7, при этом указанное общее число реакционных зон, не участвующих в процессе конверсии, составляет не более 6, предпочтительно не более 4, соответственно.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором на стадии (f) дополнительно осуществляют мониторинг перепада температуры в указанном слое каталитического материала и прекращают передачу выходящего потока, когда указанный перепад температуры становится ниже порогового значения.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором температуру на входе в каждую реакционную зону, не находящуюся на регенерации, непрерывно корректируют малыми шагами, так что перепад температуры в слое катализатора в указанной реакционной зоне отклоняется не более чем на 10% от постоянного значения.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором существует $(n+1)$ -ная реакционная зона, которая работает при более низкой температуре.

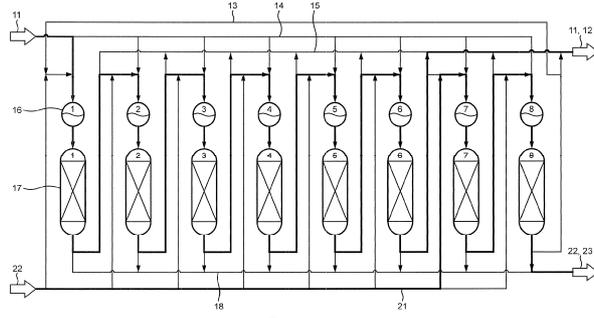
10. Способ по любому из пп.1-9, в котором на указанной стадии (g) регенерации регенерирующий газ выбран из группы водяного пара, воздуха и водорода или их подходящих смесей.

11. Способ по п.10, в котором указанный регенерирующий газ содержит по меньшей мере два различных компонента, причем указанные различные компоненты дозируют вместе.

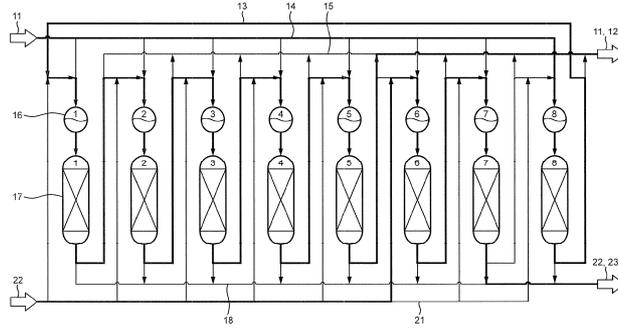
12. Способ по п.10, в котором указанный регенерирующий газ содержит по меньшей мере два различных компонента, причем указанные различные компоненты дозируют друг за другом.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором экзотермическое тепло, образующееся в результате регенерации указанного слоя каталитического материала, используют для предварительного нагрева свежего сырья в первый реактор, находящийся в процессе работы.

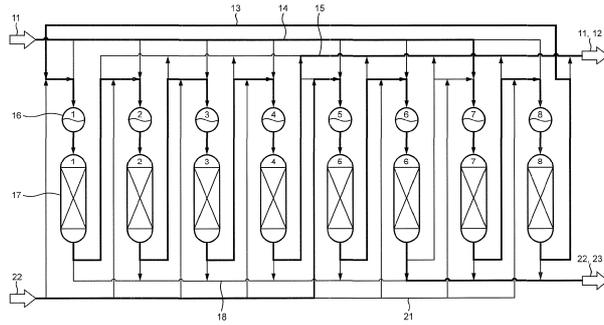
14. Способ по любому из пп.1-12, в котором регенерацию выжиганием кокса с помощью кислородсодержащего регенерирующего газа осуществляют при температуре более низкой, чем минимальная температура, при которой происходит реакция в реакционной зоне от 1 до $(n-m)$ или происходит регенерация катализатора путем гидрогенолиза кокса с помощью обогащенного водородом газа в остальных реакционных зонах.



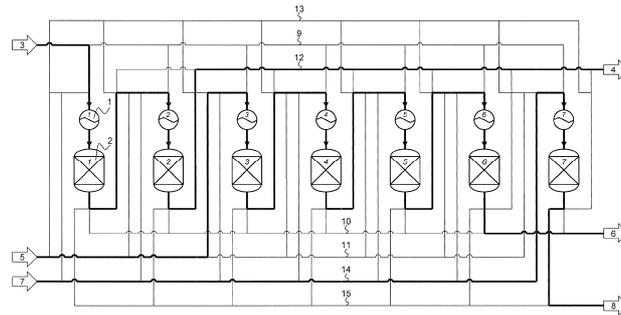
Фиг. 1а



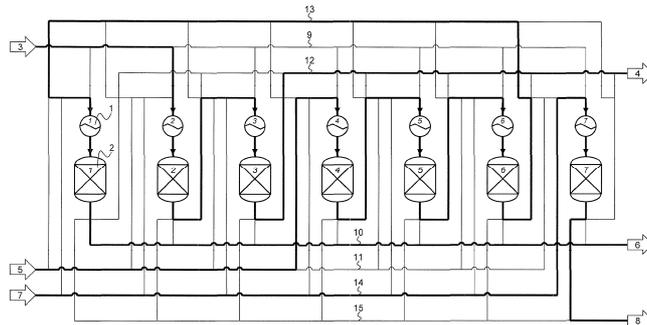
Фиг. 1б



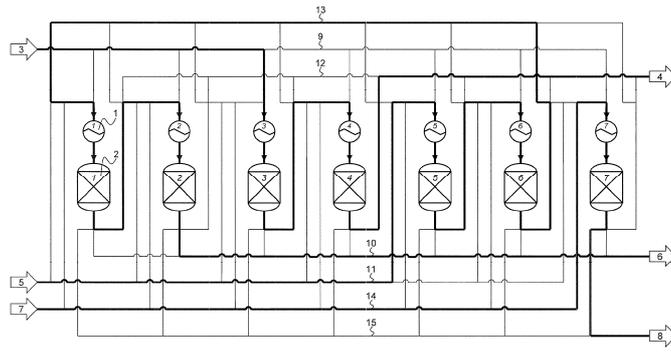
Фиг. 1с



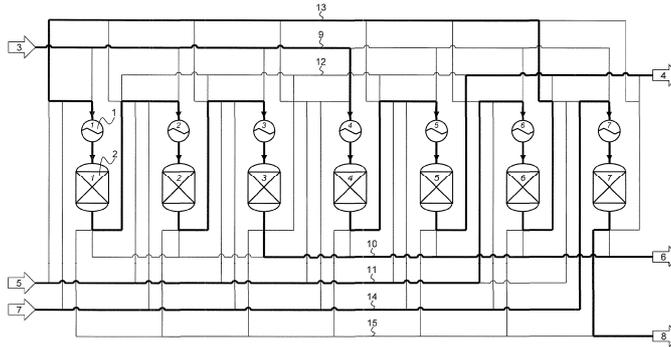
Фиг. 2а



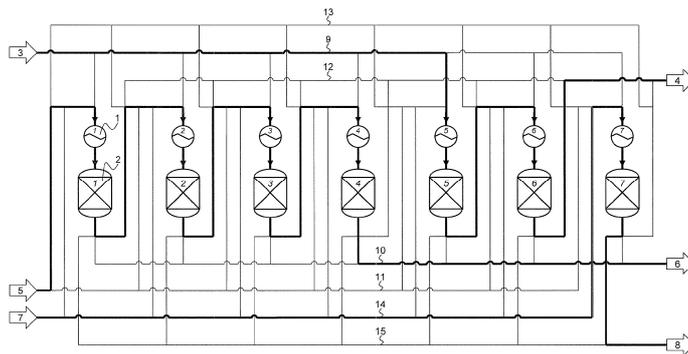
Фиг. 2б



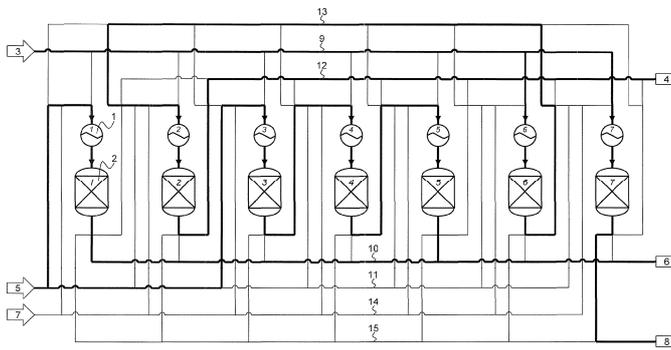
Фиг. 2с



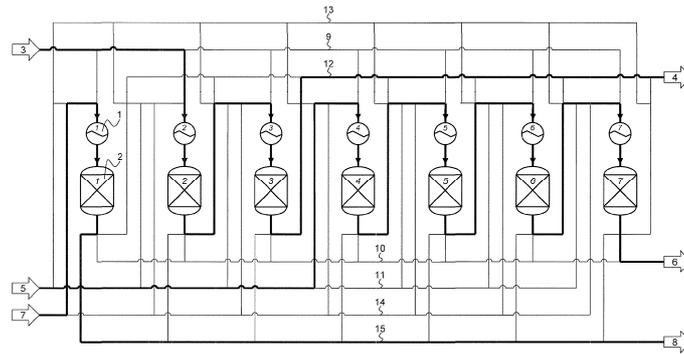
Фиг. 2d



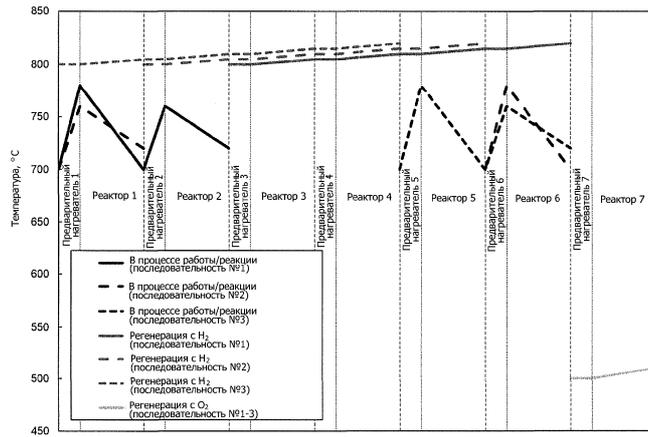
Фиг. 2е



Фиг. 2f



Фиг. 2g



Фиг. 3

