

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037072**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

<p>(45) Дата публикации и выдачи патента 2021.02.02</p> <p>(21) Номер заявки 201891326</p> <p>(22) Дата подачи заявки 2016.11.30</p>	<p>(51) Int. Cl. <i>C07C 2/86</i> (2006.01) <i>C10G 53/14</i> (2006.01) <i>C07C 1/20</i> (2006.01) <i>B01J 29/40</i> (2006.01) <i>B01J 21/00</i> (2006.01) <i>B01J 23/06</i> (2006.01) <i>B01J 23/00</i> (2006.01) <i>C10G 3/00</i> (2006.01)</p>
--	--

(54) УДАЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ "МЕТАНОЛ В УГЛЕВОДОРОДЫ" С ПОМОЩЬЮ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

<p>(31) PA 2015 00768</p> <p>(32) 2015.11.30</p> <p>(33) DK</p> <p>(43) 2018.11.30</p> <p>(86) PCT/EP2016/079280</p> <p>(87) WO 2017/093320 2017.06.08</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец: ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)</p> <p>(72) Изобретатель: Ментцель Уффе Ви, Ёнсен Финн (DK)</p> <p>(74) Представитель: Беляева Е.Н. (BY)</p>	<p>(56) US-A-4013732 US-A1-2014171691 US-A1-2013261361 WO-A1-9920712 US-A1-2010041932 WO-A1-2016116612</p>
--	---

(57) Изобретение касается способа получения углеводов, включающего следующие этапы: конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси над содержащим цинк катализатором на основе цеолита, при этом цинк присутствует, по меньшей мере, частично в виде $ZnAl_2O_4$, активным при дегидрогенизации углеводов, на этапе конверсии, в результате чего получают выходящий поток с этапа конверсии, сепарацию указанного выходящего потока с получением водного потока технологического конденсата, потока жидких углеводов и газообразного потока, удаление части водорода, образованного на этапе конверсии, и рециркуляцию по меньшей мере части газообразного потока и/или потока жидких углеводов на этап конверсии.

037072
B1

037072
B1

Конверсия метанола (MeOH) и/или диметилового эфира (DME) в углеводородные топлива и химические вещества имеет большое значение в промышленности. Яркими примерами этого являются процессы "метанол в бензин" (MTG) и "метанол в олефины" (MTO).

В целом, с помощью таких процессов может осуществляться конверсия любых спиртов или простых эфиров в углеводороды, однако предпочтительным сырьем является метанол, так как он может производиться в больших масштабах с высокой эффективностью из любых углеродсодержащих 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 DME.

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, выраженное формулой $(I+M)/2$ (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 по отношению 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 производства углеводородного продукта с улучшенной селективностью по отношению к ароматическим соединениям без сопутствующего повышения селективности по отношению к легким парафинам, таким как пропан и бутаны.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ получения бензина с улучшенным выходом и более высоким октановым числом.

В соответствии с третьим 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 бифункциональным катализатором, содержащим цеолит, алюмооксидное связующее вещество и цинк, причем цинк присутствует, по меньшей мере, частично в виде $ZnAl_2O_4$ 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.

Таким образом, 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 именуемое пассивным удалением H_2 , или путем частичного или полного H_2 из одного или нескольких потоков рециркуляции, далее по тексту документа именуемого активным удалением H_2 , для получения потока рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненного 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.

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.

При осуществлении способа с использованием бифункционального катализатора для конверсии ок-

сигенатов и дегидрогенизации углеводородов, при этом указанный катализатор содержит цеолит, алюмооксидное связующее вещество и цинк, причем цинк, по меньшей мере, частично присутствует в виде $ZnAl_2O_4$, выход ароматических соединений возрастает по сравнению со стандартным катализатором без цинка. Кроме того, заявитель продемонстрировал, что селективность катализатора увеличивается с увеличением степени его преобразования в шпинели.

Для повышения выхода ароматических соединений бифункциональный катализатор, содержащий кислотные центры катализатора, а также центры дегидрогенизации, например, предусматривается металл или оксид. Это означает, что поток, содержащий один или несколько оксигенатов, например метанол, может быть в присутствии катализатора преобразован в ароматические соединения, тогда как также происходит дегидрогенизация углеводородов, таких как нафтены, парафины и/или изопарафины, в олефины и/или ароматические соединения.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения катализатор оптимизируют для конверсии оксигенатов, таких как метанол и/или DME, в ароматические соединения (далее по тексту используется аббревиатура МТА).

Связующее вещество может представлять собой чистое алюмооксидное связующее вещество или связующее вещество на основе оксида алюминия, которое дополнительно содержит смеси оксида алюминия и гидроксида алюминия и/или, например, оксид кремния/оксид алюминия.

В качестве цеолита, например, могут быть использованы общеизвестные цеолиты, которые используют в процессах МТА и MTG. Например, предпочтительным вариантом цеолита для данного катализатора может быть H-ZSM-5, благодаря его уникальной поровой структуре, которая обеспечивает благоприятный уровень селективности, а также относительно низкую степень коксуемости. H-ZSM-5 может быть особенно предпочтительным в случае процессов МТА.

Известны примеры катализаторов Zn/ZSM-5 с низким содержанием цинка, таким как 1 мас.% цинка при МТА, и при этом имеются аргументированные утверждения о том, что более высокого содержания цинка необходимо избегать во избежание крекинга метанола до оксидов углерода. Тем не менее, заявитель продемонстрировал, что высокое содержание цинка в катализаторе может привести к повышению выхода ароматических соединений при процессах МТА по сравнению с известными катализаторами. Таким образом, в нескольких предпочтительных вариантах осуществления изобретения общее содержание цинка в катализаторе составляет 3-25 мас.%, 5-20 мас.%, 7-15 мас.% или 8-13 мас.%, например более 7 мас.% цинка, более 10 мас.% цинка или 12 мас.% или более цинка.

В зависимости от производственного процесса цинк в катализаторе может присутствовать в различных концентрациях как в связующем веществе, так и в цеолите настоящего катализатора. Например, в некоторых вариантах осуществления концентрация цинка в фазе связующего вещества больше, чем в фазе цеолита, что, например, может иметь место в тех случаях, когда цинк наносят пропиткой.

Катализатор, в котором цинк присутствует и в цеолите, и в алюмооксидном связующем веществе, допускает промышленное производство посредством "простого" способа, такого как пропитка. Например, бифункциональный катализатор, описание которого приводится в настоящем документе, может быть получен посредством пропитки цинком "основного катализатора", содержащего алюмооксидное связующее вещество и цеолит, такой как ZSM-5. Предпочтительный основной катализатор содержит 30-50% связующего вещества и 50-70% цеолита.

Пропитка может осуществляться посредством взаимодействия цеолита или цеолита и алюмооксидного связующего вещества с содержащим цинк раствором. Этот раствор предпочтительно может быть водным, но предпочтительными могут быть и другие растворители, кроме воды. Пропитка может также осуществляться посредством взаимодействия цеолита или цеолита и алюмооксидного связующего вещества с твердым соединением цинка, например, посредством смешивания и/или измельчения или других видов обработки, которые обеспечивают тщательное перемешивание компонентов.

В качестве источника цинка может выступать содержащее цинк органическое и/или неорганическое соединение. Предпочтительные соединения включают нитрат цинка, ацетат цинка, а также оксид, гидроксид, карбонат цинка или их смеси.

Для получения функционального катализатора после пропитки обычно выполняют обжиг или аналогичную обработку.

Однако при этом, когда катализатор на основе цеолита или оксида алюминия/цеолита пропитывают цинком для получения желаемого количества цинка в цеолите, значительные количества цинка также могут быть введены в связующее вещество, например, в виде ZnO и/или $ZnAl_2O_4$. В зависимости от обработки пропитанного катализатора могут достигаться различные соотношения $ZnO/ZnAl_2O_4$.

Заявитель продемонстрировал, что в желательном катализаторе цинк в алюмооксидном связующем веществе присутствует, главным образом, в виде $ZnAl_2O_4$. При определении относительного количества оксида цинка, ZnO , в фазе связующего вещества в качестве молярного процента цинка в ZnO относительно общего количества цинка, содержащегося в фазе связующего вещества, может быть желательным использовать катализатор, в котором количество ZnO в фазе связующего вещества меньше 50%, или предпочтительно меньше 10%, например менее 5% или менее 2%, предпочтительно менее 1%, например 0,5% или менее 0,1% ZnO .

То есть может быть предпочтительным, чтобы цинк в связующем веществе полностью был преобразован в шпинели в соответствии с уравнением реакции $ZnO + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$, означающим, что весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$.

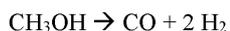
Предпочтительно значительная часть цинка в алюмооксидном связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$. При определении относительного количества $ZnAl_2O_4$ в фазе связующего вещества в качестве молярного процента цинка в ZnO , присутствующего в $ZnAl_2O_4$, относительно общего количества цинка, содержащегося в фазе связующего вещества, в некоторых вариантах осуществления 50-100% цинка в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$, например более 60%, более 70% или более 80%. В соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами осуществления изобретения 85-100% цинка в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$, например более 90% или более 95%.

Как продемонстрировано заявителем, крекинга $MeOH$ можно избежать при высокой степени преобразования в шпинели, причем может быть предпочтительным, особенно в случае высокого содержания цинка в катализаторе, чтобы более 97% цинка в связующем веществе присутствовало в виде $ZnAl_2O_4$, например более 98%, более 99%, более 99,5% или более 99,8% цинка в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$. Оптимальными и практически приемлемыми уровнями содержания цинка в связующем веществе в виде $ZnAl_2O_4$ могут быть 95-100%, например 97-99,9% цинка в связующем веществе в виде $ZnAl_2O_4$.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения катализатор полностью преобразован в шпинели. Это означает, что весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$.

ZnO в связующем веществе активен при крекинге метанола, что при МТА является нежелательной реакцией. В зависимости от средств изготовления и последующей обработки катализатора больше или меньше количество цинка может присутствовать в алюмооксидном связующем веществе в виде $ZnAl_2O_4$. Обработка паром и обжиг пропитанного цинком катализатора, которые повсеместно применяют при производстве металл-цеолитных систем, могут привести к частичному преобразованию цинка в шпинели ($ZnO + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4$). Однако при этом было показано, что при высоком содержании цинка даже относительно высокая степень преобразования в шпинели может привести к значительным объемам крекинга $MeOH$, но при этом крайне желательный катализатор получают при высокой степени преобразования цинка в шпинели или при полном его преобразовании в шпинели в алюмооксидном связующем веществе, то есть когда весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$.

Когда весь или практически весь цинк в связующем веществе присутствует в виде $ZnAl_2O_4$, а также когда в нем практически отсутствует ZnO , как описано в настоящем документе, бифункциональный катализатор демонстрирует низкую селективность к CO_x , даже если имеет место высокое содержание, например выше 9 мас.% цинка. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения свежий (в начале прогона) катализатор обладает селективностью по отношению к CO_x (которая определяется при 420°C, 20 бар, 10 мол.% метанола и объемной скорости 1,6) ниже 8%, предпочтительно ниже 7%, как, например, 6% или ниже, или же 5% или ниже, или даже 2% или ниже. Селективность к CO_x определяется как молярный процент метанола в загружаемом сырье, которое преобразуют в CO и CO_2 в соответствии с суммарными реакциями



Таким образом, настоящая заявка обеспечивает предпочтительный бифункциональный катализатор, содержащий алюмооксидное связующее вещество, H-ZSM-5 и 8-15 мас.% цинка в общем объеме катализатора, и в котором цинк в связующем веществе полностью или практически полностью преобразован в шпинели. Указанный катализатор обеспечивает высокий выход ароматических соединений в рамках реакции МТА, но при этом крекинг метанола снижается до уровня ниже 7%.

В качестве примера бифункционального катализатора может быть приведен катализатор, который предпочтительно может содержать 30-65 мас.% H-ZSM-5, 5-40 мас.% $ZnAl_2O_4$, 0-40 мас.% Al_2O_3 , 0-10 мас.% ZnO .

В некоторых вариантах осуществления катализатор может также отличаться содержанием 0,1-12 мас.%, например 1-7 мас.% цинка в фазе цеолита.

В качестве альтернативы катализатор может содержать 50-60 мас.% H-ZSM-5, 10-35 мас.% $ZnAl_2O_4$, 2-25 мас.% Al_2O_3 , 0-7 мас.% ZnO . Во избежание присутствия свободного ZnO в фазе связующего вещества желательным может оказаться наличие, по меньшей мере, небольшого излишка Al_2O_3 , который не преобразован в шпинели в результате реакции с ZnO . Использование более высоких количеств Al_2O_3 при подготовке "основного катализатора" приведет к процессу приготовления более надежного катализатора.

В связи с постепенным коксованием катализатора во время выполнения работ через определенные промежутки времени катализатор необходимо восстанавливать в потоке, содержащем O_2 .

Частично преобразованный в шпинели катализатор с содержанием $ZnAl_2O_4:ZnO$ от умеренного до высокого может быть получен, например, посредством нагрева пропитанного цинком основного катали-

затора при 300-500°C в воздухе.

Частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким содержанием $ZnAl_2O_4:ZnO$, полностью или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор может быть получен посредством нагрева пропитанного цинком катализатора при температуре 300-550°C в паре или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10, 30 50 или 80 об.% пара.

Частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким содержанием $ZnAl_2O_4:ZnO$, полностью или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор можно получить посредством нагрева частично преобразованного в шпинели катализатора при температуре 300-550°C в паре или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10, 30 50 или 80 об.% пара.

По меньшей мере, частично преобразованный в шпинели катализатор, предпочтительно частично преобразованный в шпинели катализатор с очень высоким содержанием $ZnAl_2O_4$, полностью преобразованный в шпинели катализатор или практически полностью преобразованный в шпинели катализатор согласно описанию в настоящем изобретении может быть получен различными способами, включая получение желаемого преобразованного в шпинели катализатора во время производства или посредством производства катализатора, степень преобразования которого в шпинели ниже, чем желательный процент преобразования в шпинели, после чего выполняют обработку паром указанного катализатора на последующем этапе, например как на этапе обработки паром на месте для получения катализатора желаемой степени преобразования в шпинели.

Для производства бифункционального катализатора могут быть использованы различные способы: оба компонента (цинк и цеолит) могут представлять собой единое целое, например, при производстве может быть осуществлено введение цинкового компонента путем пропитки или ионного обмена в сам цеолит или в экструдат, в котором цеолит встроен в алюмооксидное связующее вещество. Цинковый компонент также может быть добавлен в виде соли, как твердой, так и в растворе, или оксида, гидроксида или карбоната вместе с цеолитом, связующим веществом и/или смазывающими веществами до момента формообразования, например, в ходе экструзии или гранулирования.

Обработку после пропитки (обжиг или аналогичную тепловую обработку) предпочтительно выполняют во влажной атмосфере, например, посредством нагрева пропитанного цинком основного катализатора при температуре 300-550°C в паре или в атмосфере, содержащей по меньшей мере 10, 30 50 или 80 об.% пара.

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

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 и/или других оксигенатов 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 быть предпочтительно осуществлен 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 может быть получен продукт, который может быть особенно эффективно использован в качестве сырья в дальнейшей переработке ароматических соединений, например, при производстве параксилола.

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 быть предпочтительно осуществлен 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).

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 быть удален 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 быть осуществлено пассивно, т.е. путем продувки части газообразного потока рециркуляции, или активно - под этим подразумеваются способы, с помощью которых из одного или нескольких потоков рециркуляции селективно или частично удаляют H_2 .

В зависимости от способа, используемого для удаления H_2 , может удаляться большее или меньшее количество H_2 . Кроме того, 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 удаляют 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, по меньшей мере, частично обедненный H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанного газообразного потока через мембрану с избирательной проницаемостью по отношению к водороду. Т.е. газообразный поток подают на этап, на котором газ проходит через мембрану, удаляющую H_2 . Проницаемость селективной мембраны по отношению к H_2 может регулироваться таким образом, чтобы в ретентате оставалось определенное количество водорода, который рециркулируют на этап конверсии как поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 .

В качестве альтернативы поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный 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 $PrOx$, на котором водород реагирует с указанным определенным количеством кислорода с образованием воды, и рециркуляции указанного вступившего в реакцию потока, по меньшей мере, частично обедненного водородом, 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 быть эффективно использованы при селективном окислении, как правило, содержат благородный металл на подложке из неорганического оксида металла.

В некоторых случаях поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный 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, на котором водород реагирует с указанным определенным количеством окислительного агента, и рециркуляции указанного вступившего в реакцию потока, по меньшей мере, частично обедненного водородом, 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.

Этап сепарации, когда осуществляют сепарацию выходящего потока с этапа конверсии с получением газовой фазы и водной и углеводородной жидких фаз, как правило, осуществляется 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 H_2 практически полностью остается в газообразной фазе в сепараторе, а жидкие углеводороды (а также водная фаза) практически не содержат H_2 . Это означает, что может осуществляться сепарация жидкой углеводородной фазы с получением фазы продукта и одной или нескольких фаз с более низкой и/или более высокой температурами кипения, и при этом по меньшей мере одна из таких фаз с более низкой и/или более высокой температурами кипения может, по меньшей мере, частично рециркулироваться на этап конверсии как один поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 , или один из нескольких таких потоков.

Таким образом, было предложено 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 по отношению к ароматическим соединениям включают, например, повышение температуры в реакторе конверсии, в результате чего улучшаются термодинамические условия реакции дегидрогенизации и, сле-

довательно, улучшается селективность к ароматическим соединениям.

Степень удаления H_2 влияет на продукты конверсии. Как было указано выше, если устройство для удаления водорода не используют, 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 удаляют из контура синтеза, могут быть повышены выход и селективность. Таким образом, если удаляют лишь незначительную 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 по отношению к ароматическим соединениям и выхода продукта.

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 по отношению 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 способ получения бензина с повышенным октановым числом, с улучшенным выходом и пониженной селективностью по отношению 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, настоящим изобретением 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 средства 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, простой диметиловый эфир или их смеси.

В предпочтительных вариантах способ осуществляют в реакторе с неподвижным слоем.

Таким образом, настоящим изобретением обеспечивается высокоэффективный способ, при котором преимущества удаления H_2 из технологического контура полностью используют вместе с бифункциональным катализатором, предпочтительно имеющим большое содержание цинка, например более 9 мас.%, а также высокую степень преобразования цинка в шпинели в алюмооксидном связующем веществе, за счет чего снижается селективность к СОх, что приводит к снижению объемов образования H_2 посредством крекинга MeOH. То есть в некоторых аспектах настоящего изобретения предусматривается способ получения углеводородов с повышенным содержанием ароматических соединений, что происходит за счет свойств способа и катализатора, снижающих содержание H_2 .

Пример 1. Получение катализатора.

Основной катализатор, содержащий 65 мас.% H-ZSM-5 и 35% Al_2O_3 , получили посредством смешивания, после которого выполняли экструзию с использованием известных процедур. При обжиге образцы основного катализатора пропитывали водным раствором с содержанием нитрата цинка при различных концентрациях цинка. Получившиеся экструдаты с заполненными порами нагрели до 470°C в воздухе и в течение 1 ч выдерживали при такой температуре с получением катализаторов с различными количествами цинка.

Пример 2. Активность и восстановление катализатора.

Полученные с использованием описанной в примере 1 процедуры катализаторы подвергли конверсии метанола при 420°C в изотермическом реакторе с неподвижным слоем. В качестве инертного дополнительного сырья использовали N_2 . В результате на входе в реактор получили концентрацию метанола 7

мол.%. Суммарное давление было на уровне 20 бар, а объемная скорость метанола составила 2 ч^{-1} .

Катализаторы Zn/H-ZSM-5 испытывают обратимую и необратимую дезактивацию. Обратимая дезактивация происходит в результате отложения на катализаторе углеродного материала (кокса). В примере, который показан в табл. 1, дезактивированный (закоксованный) катализатор восстанавливают посредством удаления отложившегося углеродного материала посредством сгорания в потоке 2% O_2 (в N_2) при 500°C .

В результате необратимой дезактивации после восстановления катализатор полностью не возобновил свою активность. Результаты в табл. 1 демонстрируют, что катализатор с содержанием цинка 10% способен значительно лучше возобновлять свою первоначальную активность после восстановления по сравнению с катализатором, содержащим 5% цинка.

Таблица 1

Активность катализатора после восстановления.
Мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте определяют как массу ароматических соединений по отношению к общей массе углеводородов в выходящем потоке

Содержание цинка (мас.%)	Ароматических соединений в общем объеме углеводородного продукта (мас.%)	Процент селективности по отношению к ароматическим соединениям, которая возобновилась после восстановления
5	52	90
10	51	95

Пример 3. Стабильность при обработке паром.

Для моделирования активности катализатора после длительной работы в промышленных условиях катализаторы подвергли конверсии метанола после обработки паром в тяжелых условиях. Конверсию метанола выполняли при условиях, аналогичных тем, что приводились в примере 2. Результаты в табл. 2 демонстрируют, что катализатор с содержанием цинка 10% возобновляет свою первоначальную активность значительно лучше по сравнению с катализатором, содержащим 5% цинка, после тяжелой обработки паром.

Таблица 2

Потеря активности катализатора при тяжелой обработке паром (100% пара в течение 48 ч при 500°C и давлении в 1 бар).
Мас.% ароматических соединений в углеводородном продукте определяют как массу ароматических соединений по отношению к общей массе углеводородов в выходящем потоке

Содержание цинка (мас.%)	Ароматических соединений в углеводородном продукте (мас.%), свежий катализатор	Ароматических соединений в углеводородном продукте (мас.%), обработанный паром катализатор
5	52	28
10	51	36

Пример 4. Крекинг метанола при разных содержаниях цинка.

Крекинг (расщепление) метанола/диметилового эфира может происходить в результате действия разных механизмов. Например, кислотные центры в катализаторе могут катализировать реакцию крекинга диметилового эфира в CH_4 , CO , и H_2 , тогда как некоторые единицы цинка катализировать реакцию крекинга метанола в CO и H_2 . CO_2 может образовываться в качестве первичного продукта крекинга или косвенно посредством реакции конверсии водяного газа.

При конверсии метанола с применением содержащего цинк катализатора часть метанола преобразовывается в CO_x благодаря крекингу, что приводит к снижению выхода углеводородных продуктов. Конверсию метанола выполняли при 420°C , 20 бар, 10% соляных метанола (баланс N_2) и объемной скорости 1,6.

Результаты в табл. 3 получены с использованием катализатора, который был приготовлен в соответствии с примером 1. Результаты демонстрируют, что активность крекинга в значительной степени зависит от количества цинка, то есть при увеличении содержания цинка увеличивается и активность крекинга.

Таблица 3

Селективность к CO_x при разных содержаниях цинка

Zn content (мас.%)	CO_x selectivity (%)
0	<0.1
3	2
5	4
10	9

Пример 5. Селективность к CO_x после обжига и обработки паром.

Основной катализатор, содержащий 65% ZSM-5 и 35% Al_2O_3 , пропитали водным раствором нитрата цинка. Получившиеся экструдаты с заполненными порами обожгли соответственно в воздухе и паре. Кроме того, обожженный в воздухе катализатор после обжига обработали паром. Конверсия метанола с использованием этих катализаторов выполнялась при условиях, аналогичных тем, что приводились в примере 4.

Результаты в табл. 4 демонстрируют, что присутствие пара во время обжига пропитанного катализатора или нагрева катализатора в присутствии пара после обжига приводит к снижению селективности по отношению к CO_x . Данные наблюдения можно объяснить тем фактом, что присутствие пара приводит к формированию в фазе связующего вещества ZnAl_2O_4 , а не свободного ZnO .

Таблица 4
Селективность к CO_x для катализатора, содержащего 10% цинка, обожженного в присутствии различных количеств пара

Условия	Селективность к CO_x (%)
Обожженный в воздухе	9
Обожженный в паре (500°C, 2ч)	2
Обожженный в воздухе, обработанный паром после обжига (500°C, 5ч)	4
Обожженный в воздухе, обработанный паром после обжига (500°C, 48ч)	<0.1

Примеры 6-8:

Примеры 6-8 демонстрируют влияние водорода на выход и селективность. Контрольный эксперимент без присадки H-ZSM-5 (пример 6) проводили при температуре 420°C и при среднечасовой скорости подачи сырья 1,6. Затем повторили пример 6, за исключением того, что использовали катализатор, содержащий 2,9 об.% цинка (пример 7). Наконец, повторили пример 7, но в этот раз азотный газ-носитель заменили смесью, содержащей 5 об.% водорода в азоте (пример 8).

В табл. 5 приведены результаты трех экспериментов со средним тестовым периодом 30 ч.

Таблица 5

Пример	6	7	8
Температура (°C)	420	420	420
Давление (бар и. д.)	20	20	20
Объемная скорость	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)			
n-парафины	27.30	12.45	14.31
i-парафины	27.86	24.52	29.89
Олефины	7.92	13.79	9.04
Нафтены	1.30	2.56	2.94
Ароматические соединения	35.18	46.50	43.72
C11+ («тяжелая нефть»)	0.61	0.58	0.38
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 7 с контрольным примером 6 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 7 и 8, такое сравнение показывает, что присутствие водорода вызывает снижение в селективности ароматических соединений и небольшое снижение выхода C_{5+} . Тем не менее, при сравнении примера 8 с контрольным примером 6 очевидно, что, несмотря на присутствие водорода, выход C_{5+} и селективность к ароматическим соединениям все равно значительно выше, это показывает, что использование катализа-

тора 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 по отношению к ароматическим соединениям.

Кроме того, видно (примеры 7 и 8), что присутствие водорода снижает образование дуrolа и тяжелой нефти. При высоких температурах, которые применяли в примерах 5-7, наблюдается некоторое повышение уровней дуrolа при использовании катализаторов с присадкой Zn по сравнению с использованием катализатора без присадки. Тем не менее, в этих примерах селективность к дуrolу уже настолько низка (менее 4 мас.%), что это не оказывает существенного влияния на дорожные качества.

В завершение, примеры 6-8 показывают, что введение Zn в цеолит увеличивает селективность к ароматическим соединениям и выход C_{5+} , даже в случае присутствия водорода в исходном потоке, и что присутствие водорода в исходном потоке приводит к снижению образования дуrolа 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 приведены в качестве примера и не должны рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения.

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

на фиг. 2 схематически показана конструкция установки в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения; и

на фиг. 3 схематически показана конструкция установки в соответствии с третьим вариантом осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 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 продукта и газовый поток 6.

Первый поток продукта подают во второй сепаратор 7, где осуществляют сепарацию первого потока продукта на второй поток 8 продукта (фазу продукта) и поток СУГ, содержащий C_3-C_4 , откуда отводят поток 9а рециркуляции.

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

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

На фиг. 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 продукта и газовый поток 6. По меньшей мере часть газового потока 6 отводят на этапе 11 уменьшения содержания H_2 , в результате чего получают поток 9b рециркуляции, 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 фиг. 3 показана общая схема 12 установки/способа, где объединены варианты осуществления изобретения, изображенные на фиг. 1 и 2, когда поток, обедненный H_2 , получают из газового потока 9b и из фракции СУГ, которую отводят из второго сепаратора в виде потока 9а, обедненного H_2 .

В вариантах осуществления изобретения, показанных на фиг. 1-3, 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 MTA.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеводородов, включающий следующие этапы:

конверсию исходного потока, содержащего спирты, простые эфиры или их смеси над бифункциональным катализатором, содержащим цеолит, алюмооксидное связующее вещество и цинк, причем цинк присутствует, по меньшей мере, частично в виде $ZnAl_2O_4$ на этапе конверсии, причем получают выходящий поток с этапа конверсии, включающий водород,

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,

причем поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы после смешивания с предварительно определенным количеством диоксида азота через этап каталитического окисления, на котором водород подвергают реакции с указанным предварительно определенным количеством кислорода с образованием воды, и рециркуляции указанного вступившего в реакцию потока, по меньшей мере, частично обедненного водородом, на этап конверсии, и/или поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанной газовой фазы после смешивания с предварительно определенным количеством поглотителя водорода, не являющегося диоксидом азота, через этап каталитического окисления, на котором водород подвергают реакции с указанным предварительно определенным количеством окислительного агента, и рециркуляции указанного вступившего в реакцию потока, по меньшей мере, частично обедненного водородом, 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, отличающийся тем, что поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 , получают из газообразного потока путем пропускания указанного газообразного потока через мембрану с избирательной проницаемостью по отношению к водороду.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что осуществляют сепарацию жидкой углеводородной фазы с получением фазы продукта и одной или нескольких фаз с более низкой и/или более высокой температурами кипения, при этом по меньшей мере одну из таких фаз с более низкой и/или более высокой температурами кипения, по меньшей мере, частично рециркулируют на этап конверсии как поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 .

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что по меньшей мере часть газовой фазы рециркулируют на этап конверсии.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что этап конверсии осуществляют в двух или более реакторах, расположенных последовательно, предпочтительно с добавлением при резком охлаждении исходного потока и потока рециркуляции.

7. Способ по п.3, отличающийся тем, что проницаемость селективной мембраны по отношению к H_2 регулируют таким образом, что в ретентате остается 1-10% H_2 , который рециркулируют на этап конверсии как поток рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненный H_2 .

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что поглотитель водорода представляет собой альдегид, при этом конверсию указанного альдегида и водорода в спирт осуществляют над катализатором гидрогенизации.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что поглотитель водорода представляет собой формальдегид, и при этом конверсию указанного формальдегида и водорода в метанол осуществляют над катализатором гидрогенизации.

10. Способ по любому из пп.1 или 4-7, отличающийся тем, что поглотитель водорода представляет собой пероксид водорода, и при этом осуществляют конверсию указанного пероксида водорода и водорода в воду над катализатором гидрогенизации.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что по меньшей мере часть потока рециркуляции или потоков рециркуляции возвращают в одну или несколько точек, расположенных по ходу процесса перед этапом конверсии.

12. Способ по любому из пп.1-11, включающий этап регулирования содержания H_2 в потоке рециркуляции, по меньшей мере, частично обедненном H_2 .

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что исходный поток содержит метанол, простой диметилэфир или их смеси.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что указанный способ осуществляют в одном или нескольких реакторах с неподвижным слоем.

15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цеолит представляет собой ZSM-5 или ZSM-11.

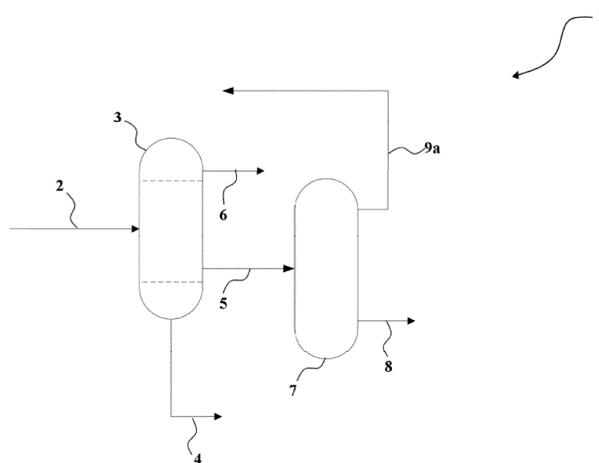
16. Способ по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, содержащий 30-80% цеолита, 5-40% $ZnAl_2O_4$, до 40% Al_2O_3 , до 10% ZnO .

17. Способ по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует как в цеолите, так и в алюмооксидном связующем веществе.

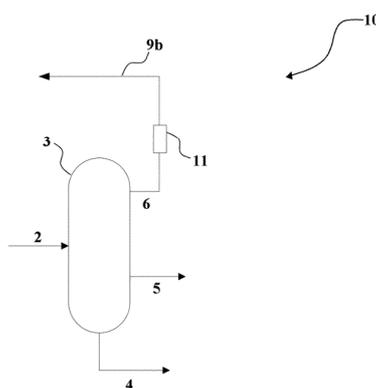
18. Способ по любому из пп.1-17, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом алюмооксидное связующее вещество дополнительно содержит оксид кремния.

19. Способ по любому из пп.1-18, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом катализатор, как определено посредством рентгеновской дифракции, не содержит в связующем веществе свободный ZnO .

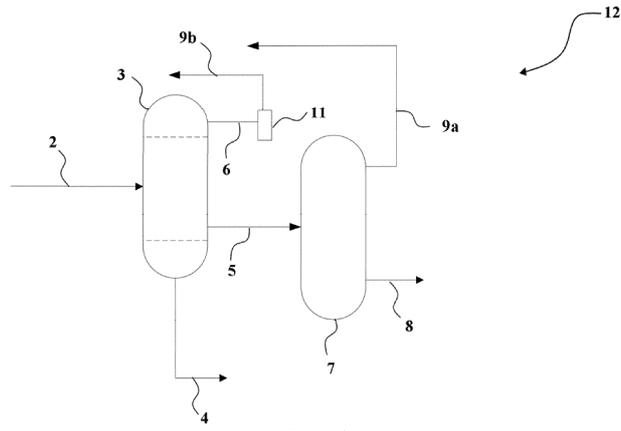
20. Способ по любому из пп.1-19, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом концентрация цинка составляет 3-25 мас.%.
 21. Способ по любому из пп.1-20, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует в связующем веществе, главным образом, в виде $ZnAl_2O_4$.
 22. Способ по любому из пп.1-21, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует в связующем веществе в виде по меньшей мере 50% $ZnAl_2O_4$.
 23. Способ по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует в связующем веществе в виде по меньшей мере 95% $ZnAl_2O_4$.
 24. Способ по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует в связующем веществе в количестве максимум 10% ZnO .
 25. Способ по любому из пп.1-24, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом цинк присутствует в цеолите в виде ZnO , $Zn(OH)^+$ и/или Zn^{++} в позициях ионного обмена.
 26. Способ по любому из пп.1-25, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом общее содержание цинка в катализаторе составляет 3-25 мас.%.
 27. Способ по любому из пп.1-26, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом указанный катализатор частично или полностью преобразован в шпинели.
 28. Способ по п.27, отличающийся тем, что катализатор представляет собой бифункциональный катализатор, и при этом содержание цинка, по существу, является одинаковым в его частично преобразованной в шпинели и полностью преобразованной в шпинели форме.
 29. Способ по п.27, включающий этап *in situ* получения частично преобразованного в шпинели катализатора с очень высоким содержанием $ZnAl_2O_4$, полностью преобразованного в шпинели катализатора или практически полностью преобразованного в шпинели катализатора из частично преобразованного в шпинели катализатора.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

