

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202092488 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.03.30(51) Int. Cl. C10G 55/02 (2006.01)  
C10G 25/03 (2006.01)  
C10G 50/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2019.04.16(54) СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-УГЛЕВОДОРОДОВ В КОМПОНЕНТЫ СМЕШЕНИЯ БЕНЗИНА И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

(31) 62/658,215; 62/675,401

(72) Изобретатель:

(32) 2018.04.16; 2018.05.23

Д'Акоста Крис, Вегенхарт

(33) US

Бенджамин, Сласс Кёртис, Миллер

(86) PCT/US2019/027766

Джеффри (US)

(87) WO 2019/204365 2019.10.24

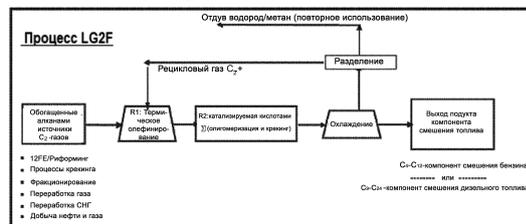
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Фелицына С.Б. (RU)

СВИФТ ФЬЮЭЛЗ, ЛЛК (US)

(57) Способ превращения C<sub>2-5</sub>алканов в высокоценные C<sub>5-24</sub>углеводородные топлива и компоненты смеси. C<sub>2-5</sub>алканы превращают в олефины термическим олефинированием, без использования катализатора дегидрирования и пара. Образующиеся олефины подают в реактор олигомеризации, содержащий цеолитный катализатор, для крекирования, олигомеризации и циклизации олефинов в топливные продукты, которые затем выделяют. Необязательно, водород и метан удаляют из потока образовавшихся олефинов до олигомеризации. Кроме того, необязательно, C<sub>2-5</sub>алканы удаляют из потока полученных олефинов до олигомеризации.



202092488

A1

A1

202092488

## СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-УГЛЕВОДОРОДОВ В КОМПОНЕНТЫ СМЕШЕНИЯ БЕНЗИНА И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Область техники, к которой относится изобретение

Область техники, к которой относится данное изобретение, представляет собой низкочастотное производство бензина и дистиллятных топливных продуктов с высокими эксплуатационными характеристиками из сырьевых потоков лёгких углеводородов, обогащённых C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алканами. Более конкретно, данная область относится к реакции термического олефинирования, превращающей C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алканы в алкены, и последующему крекингу, олигомеризации и/или циклизации алкенов с образованием топливных композиций и компонентов смешения. Конкретное применение данного изобретения заключается в получении топлив и топливных компонентов смешения с заданными свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками из легкодоступных, малоценных углеводородных потоков.

Предшествующий уровень техники

Несмотря на то, что общая потребность США в бензине является постоянной или немного снижается, имеется растущая потребность в компонентах смешения премиального бензина для удовлетворения требованиям новых, более эффективных двигателей внутреннего сгорания с повышенной степенью сжатия. Существует также возрастающая потребность в высококачественных компонентах смешения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы, характеризующихся высокими цетановыми числами и эффективными свойствами низкотемпературной текучести, используемых в дизельных двигателях с воспламенением от сжатия и газотурбинных двигателях. Указанные потребности существуют, в то время как лёгкие углеводороды в избыточном количестве оседают на определённых рынках при отсутствии возможных цепочек поставки несмотря на то, что они доступны для получения с предприятий среднего звена, нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов с целью превращения в качественные топливные продукты.

Согласно данным Управления по энергетической информации США (EIA), источники природного газа и газоконденсатных жидкостей в промышленности среднего звена являются обильными во всей стране. Смотрите, например, таблицу 1. Отметим, что указанная картина объёмов конденсатов природного газа (NGL) может занижать количество отводимого этана, продаваемого вместе с метаном. Любое отделение природного газа от газоконденсатных жидкостей, например, путём деметанизации,

оставляет обогащённую алканами смесь лёгких углеводородных соединений (как правило,  $C_2 - C_{5+}$  конденсаты природного газа (жидкости NGL)). Они могут подвергаться дальнейшим операциям разделения, например, деэтанзации, депропанации, дебутанизации газов и жидкостей. Данное изобретение конкретно нацелено на любой обогащённый  $C_2$ - $C_5$ -алканами источник жидкостей NGL (предпочтительно NGL без отведения этана) или аналогичные промышленные газы, содержащие такие лёгкие углеводороды, для превращения обогащённых алканами сырьевых потоков в высокоценные топливные продукты, исключая посредством этого необходимость в таких операциях  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ -разделения.

Таблица 1

Производство газового завода США	Среднее за 2 года (барр./сут)
Этан	1 577 870
Пропан	1 323 455
н-бутан	340 604
изо-бутан	370 782
Пентаны+	478 112

В нефтехимической промышленности, основном потребителе этана и пропана, используются очень сложные, высокоточные и капиталоемкие способы для разделения и очистки таких химически чистых соединений, как этилен и пропилен. Например, превращение пропана в пропилен или этана в этилен требует криогенного разделения ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) с последующей сверхчистой, сухой, незагрязнённой гидрогенизационной обработкой для удаления очень близко кипящих молекул (например, бутадиена, пропина, ацетилен), которые могут обладать высокой реакционной способностью при химической обработке и/или отравлять катализаторы полимеризации. Ничто из указанного не касается способа данного изобретения.

#### Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу осуществления термических и химических реакций, который обеспечивает высокую конверсию обогащённых алканами  $C_2$ - $C_5$ -углеводородных сырьевых потоков, содержащих этан, пропан, бутаны или пентаны, или любую их смесь, в бензин и дистиллятные топливные продукты с высокими эксплуатационными характеристиками. Данный способ включает в себя специальный некаталитический процесс превращения определённых источников алканового сырья в олефины при помощи низкотратных некаталитических реакций дегидрирования алканов, называемый «термическим олефинированием». Данный способ объединяет упомянутый процесс олефинирования с реакциями крекинга, олигомеризации и/или циклизации олефинов в продукты топливной марки с использованием цеолитных катализаторов. В вариантах осуществления данный способ включает в себя варианты,

применимые в конверсии сырьевых потоков, обогащённых алкенами.

Данный способ может быть организован в виде соответствующих последовательностей термических и каталитических реакторов, работающих параллельно или последовательно и использующих способы рециркуляции на основе характеристик источника сырья, рабочих условий и желаемых продуктов.

В термических и каталитических реакторах используют инновационные низкочастотные способы минимизации нарастания отложений углерода при помощи специальных технологий регенерации.

Путём выбора рабочих условий и катализаторов можно направлять процесс конкретно на жидкие топливные продукты, производимые в результате осуществления данного способа, с целью получения любого желаемого диапазона бензиновых  $C_4$ - $C_{12}$ -соединений (т.е. высокооктановых парафинов, олефинов и ароматических соединений) или получения  $C_9$ - $C_{16+}$ -соединений средних дистиллятов с высокими эксплуатационными характеристиками (например, нулевое содержание серы, высокое цетановое число, низкая температура застывания, для использования в дизельном топливе с ультранизким содержанием серы), которые обеспечивают достижение заданных эксплуатационных характеристик топлив.

В данном способе также приемлемы любые обогащённые алкенами сырьевые потоки лёгких  $C_2 - C_5$ -углеводородов, в которых содержатся этен, пропен, бутены или пентены, или их смеси, которые могут превращаться в топливные компоненты смешения при использовании тех же самых термических и каталитических процессов и реакций, пусть даже в перестроенной последовательности по отношению к указанной в данном изобретении.

Дополнительные цели и преимущества станут очевидными из описания, которое следует ниже.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение последовательности технологических операций и системных компонентов способа превращения и системы настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой график, показывающий зависимость выхода от конверсии при переработке пентана в соответствии со способом фиг. 1.

Фиг. 3 является более подробной технологической схемой варианта осуществления процесса LG2F.

Фиг. 4 представляет собой упрощённый вариант технологической схемы фиг. 3, изменённый с целью включения ударного узла между реакторами R1 и R2.

Фиг. 5a является графиком, отображающим селективность распределения алифатических продуктов как функцию объёмной скорости.

Фиг. 5b является графиком, отображающим селективность распределения алифатических продуктов как функцию температуры.

Фиг. 6a представляет собой график, отображающий селективность распределения ароматических продуктов как функцию объёмной скорости.

Фиг. 6b представляет собой график, отображающий селективность распределения ароматических продуктов как функцию температуры.

Фиг. 7 представляет собой график, отображающий в процентах массовые доли углеводородов в среднем составе топлива Jet A.

Фиг. 8 представляет собой графическое отображение массовых процентов в типичном распределении атомов углерода для дизельного топлива.

Фиг. 9 представляет собой технологическую схему альтернативного варианта осуществления процесса LG2F, включающую последовательные реакторы олигомеризации.

Фиг. 10 представляет собой технологическую схему альтернативного варианта осуществления процесса LG2F, включающую объединение с процессом I2FE.

Фиг. 11 представляет собой технологическую схему альтернативного варианта осуществления процесса LG2F, включающую прямую подачу алкенов в реактор R2 олигомеризации.

Фиг. 12 является графиком, отображающим выход пропена за один проход в соответствии с технологической схемой фиг. 11.

Фиг. 13 представляет собой технологическую схему, показывающую оптимальное удаление бензола из компонентов смешения бензина, получаемых способами, изложенными в настоящем документе.

Фиг. 14 является схемой, показывающей элементы конструкции, типичные для одиночного и двойного реакторов.

Фиг. 15 представляет собой блок-схему процесса депарафинизации в соответствии с настоящим раскрытием.

#### Описание

С целью улучшения понимания принципов данного изобретения обратимся далее к вариантам осуществления, проиллюстрированным в настоящем документе, и для их описания будет использоваться конкретный характер изложения. Тем не менее, будет понятно, что при этом не подразумевается никакого ограничения объёма данного изобретения. Любые изменения и дополнительные модификации в рамках описанных

вариантов осуществления, а также любые дополнительные варианты применения принципов данного изобретения, описанного в настоящем документе, рассматриваются как обычно предполагаемые для выполнения специалистом в данной области техники, к которой относится настоящее изобретение. Варианты осуществления данного изобретения представлены подробно, но специалисту в соответствующей области техники будет очевидно, что некоторые характерные особенности, не имеющие отношения к настоящему изобретению, могут быть не показаны для ясности. Все проценты, используемые в настоящем документе, являются массовыми процентами, если не указано иного.

В одном из аспектов настоящего раскрытия, называемом в настоящем документе, как правило, «процессом Лёгкий углеводородный газ в топливо», или «процессом LG2F», обогащённые алканами сырьевые потоки углеводородов, содержащих 2-5 атомов углерода, или любая смесь  $C_{2-5}$ -углеводородных соединений превращаются в топливные  $C_4$ - $C_{16+}$ -углеводороды. В процессе используется реакция некаталитического термического олефинирования, за которой следуют катализируемые кислотами реакции крекинга, олигомеризации и/или циклизации. Данный процесс можно осуществлять в различных последовательностях при использовании реакторов с одним или множественными слоями, в соответствии с характеристиками сырьевого потока, рабочими параметрами и целевыми продуктами. Употребляемый в настоящем документе термин «процесс LG2F» включает в себя все процессы и соответствующие системы, попадающие в пределы объёма настоящего раскрытия.

В данном изобретении используется реактор термического олефинирования, в котором осуществляется ряд реакций дегидрирования и крекинга для повышения качества любого источника лёгких углеводородных газофазных соединений, обогащённого алканами (т.е. > 90% алканов) с целью получения обогащённого олефинами выходящего потока лёгких газов. Затем обогащённую низкокипящими газообразными олефиновыми соединениями смесь подвергают превращению для получения спектра более длинных алканов и/или алкенов и/или ароматических соединений, при использовании цеолитных катализаторов, в каталитическом реакторе с контролируемой температурой и давлением. Указанное превращение лёгких газов, обогащённых алканами, приводит к образованию характерных, высокоценных жидких потоков, содержащих целевые высокооктановые соединения для использования в качестве компонентов смешения бензина или высокоцетановые соединения с более длинной цепью для использования в качестве компонентов смешения дизельного топлива.

Процесс LG2F является чрезвычайно эффективным, и в нём не используют сложные многоступенчатые дистилляционные или фракционирующие колонны,

многоступенчатое криогенное разделение или гидрогенизационная обработка (для химической очистки в основной нефтехимической промышленности), получая при этом разнообразный молекулярный спектр C<sub>4</sub>-C<sub>16+</sub>-компонентов смешения с целевыми эксплуатационными характеристиками, идеальными для транспортных топлив, при понижении капитальных вложений до 60%.

В данном процессе применяется технология термического олефинирования с целью исключения традиционного каталитического дегидрирования и/или использования парового крекинга при одновременном эффективном использовании системы рециркулирования лёгких газов для доведения до максимума выходов конечных целевых топливных продуктов с высокими эксплуатационными качествами.

В системах реакторов процесса LG2F можно использовать характерный, двухступенчатый реактор регенерации и процесс очистки для устранения необходимости в паровом крекинге, котлах и процессах отделения воды. Автоматизированный процесс поточной регенерации позволяет расширять срок работоспособности реакторов до 3-10 лет при одновременном сохранении термической активации и активности катализатора на высоких уровнях.

При помощи процесса LG2F также можно превращать деметанизированные газовые потоки и соединения промышленного отходящего газа, обогащённого алканами, в жидкие топлива и за счёт этого сводить к минимуму производственные потери, относимые к малоценным соединениям отходящего газа. Вследствие отсутствия балансов рынок/местоположение, соединения, такие как метан, в отличие от конденсатов NGL или даже различных марок бензина или дизельного топлива, могут иметь изменяющуюся экономическую ценность, что позволяет при арбитраже местоположения объекта вводить дополнительный фактор для оценки оптимальной конфигурации источников сырья, рабочих условий и динамики рынка, оказывающих влияние на ассортимент целевых и побочных продуктов. Доступность сырьевых потоков лёгких углеводородов (например, обогащённых алканами, обогащённых алкенами) и надлежащее последовательное расположение термического олефинирования и каталитических процессов настоящего изобретения адаптированы специально для получения высокооктановых компонентов смешения бензина или высокоцетановых компонентов смешения дизельного топлива с целью соответствия конкретным требованиям рыночных, эксплуатационных и регламентных технических условий для топлив.

#### Общий обзор

Настоящее раскрытие основано на уникальном и эффективном способе превращения лёгких парафинов в топливные компоненты с высокими эксплуатационными

характеристиками. Выбранные источники сырья, обогащённые алканами, подвергаются воздействию реакций термического олефинирования в первом реакторе, в котором лёгкие парафиновые соединения превращаются в олефины. Затем олефины, образовавшиеся в результате реакций термического олефинирования, подвергаются каталитическому превращению в топливные компоненты смешения во втором реакторе. Указанное сочетание конкретных реакций термического олефинирования и каталитической конверсии называется в настоящем документе процессом LG2F. При осуществлении данного процесса лёгкие углеводородные газы превращают в высококачественные транспортные топлива, которые охватывают выбранные диапазоны углеводородных соединений, обладающих характеристиками целевых топливных композиций и их эксплуатационными показателями.

#### Потребность промышленности

Вследствие увеличения добычи лёгких  $C_2$ - $C_5$ -углеводородов и сланцевого газа в мировом масштабе имеются избыточная поставка и усиливающееся смещение рынка лёгких углеводородов с ограниченными маршрутами на нефтехимические рынки (например, установки крекинга этана). Соответственно, существует возрастающая заинтересованность в превращении таких малоценных лёгких углеводородов в высокоценные топливные компоненты  $C_6 - C_{24+}$ -диапазона и повышении их ценности в качестве готовых для эксплуатации, потребляемых топливных продуктов при эффективном использовании существующей цепочки поставки топлив. Это требует, чтобы производимые топливные компоненты соответствовали нормируемым техническим условиям эксплуатации бензина и дизельных топлив, так, чтобы их можно было вводить в существующие маршруты цепочек поставки.

#### Решение

В способе LG2F предлагается технология получения любого ряда углеводородных топлив или компонентов смешения топлив в спектре бензина и средних дистиллятов, которые способны удовлетворять критериям показателей топлив, установленным в промышленности. Это позволяет топливам, производимым при помощи данного изобретения, быть однородными с топливами, имеющимися в существующей цепочке поставок, и доступными для немедленного смешивания или других специализированных смесей с некоторой добавленной коммерческой стоимостью.

Базовый процесс LG2F представлен в виде примера на фиг. 1. Сырьевой поток лёгких  $C_{2-5}$ -газов, обогащённый алканами, направляют в реактор (R1) термического олефинирования, в котором  $C_{2-5}$ -алканы превращаются в олефины. Крекинг, олигомеризация и/или циклизация в ароматические соединения имеют место во втором

реакторе (R2) каталитической конверсии. По завершении каталитического процесса образовавшийся поток углеводородов охлаждают и частично конденсируют, а также однократно испаряют для извлечения жидкого продукта топливных компонентов смешения. Водород и метан в составе охлаждённых лёгких газов, поступающих из каталитического реактора, отделяют (или отдувают) от  $C_{2+}$ -газов, которые можно возвращать в реактор термического олефинирования.

Извлекают топливные углеводороды, предпочтительно  $C_4$ - $C_{12}$ -компоненты смешения для бензина и  $C_9$  –  $C_{24+}$ -компоненты смешения для дизельных топлив. В результате, отобранные лёгкие  $C_{1+}$ -алканы превращаются в любой диапазон  $C_4$ - $C_{16+}$ -углеводородных составляющих, предназначенных для использования в различных транспортных топливах, при этом метан и водород являются побочными продуктами. Другой особенностью превращения лёгких газов является образование ароматических углеводородов, которые добавляют энергетической плотности и приносят повышенное октановое число в бензиновые компоненты смешения, а также способствуют улучшению термической стабильности и хладотекучести дизельных топлив.

#### Сырьевые потоки $C_{2-5}$ -алканов

Реактор термического олефинирования принимает и перерабатывает алканы, содержащие 2-5 атомов углерода, а именно, этан, пропан, бутан и/или пентан. Употребляемый в настоящем документе термин « $C_{2-5}$ -алкан» используют в отношении алканов, содержащих конкретно от 2 до 5 атомов углерода. Термин «сырьевой поток» относится к сырью реактора, не содержащему никакого рециклового компонента. Термин «сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов» относится к сырьевому потоку, содержащему  $C_{2-5}$ -алканы. Например, типичный сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов может содержать этан, пропан, н-бутан, изобутан и н-пентан. Как описано далее в настоящем документе, в предпочтительном аспекте сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов поставляется от источника как выходящий поток, образующийся в результате выполнения существующих промышленных операций. Он мог являться объектом предварительных обработок, а также может образовываться при комбинировании нескольких источников сырья.

В способе LG2F используется конкретно сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов, который является «обогащённым алканами», а это означает, что по меньшей мере 90% сырьевого потока содержат  $C_{2-5}$ -алканы. В другом аспекте обогащённый алканами сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов включает по меньшей мере 95%, а предпочтительно по меньшей мере 98%  $C_{2-5}$ -алканов.

В конкретных вариантах осуществления  $C_{2-5}$ -алкановые компоненты представляют собой конкретные подгруппы всех  $C_{2-5}$ -алканов. Например, в определённых вариантах

осуществления используют сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов, состоящий из одного  $C_{2-5}$ -алкана, а именно, из любого одного алкана из этана, пропана, бутана или пентана. В конкретном аспекте в способе LG2F используют этан в качестве сырьевого потока алканов  $C_{2-5}$ . В других вариантах осуществления сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит по меньшей мере 90%, предпочтительно по меньшей мере 95%, а более предпочтительно по меньшей мере 98% этана. В альтернативном варианте осуществления сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит, 80-100% этана и 0-20% пропана. Этан и пропан являются менее дорогостоящими алканами и, таким образом, достигается более высокая ценность при повышении их качества для использования в топливах. В другом аспекте сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит по меньшей мере 90% смеси этана, пропана и бутана.

#### Другие составляющие сырьевого потока

Сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит по меньшей мере 90% масс.  $C_{2-5}$ -алканов. С учётом вышесказанного, в определённых вариантах осуществления сырьевой поток содержит и другие составляющие. Указанные другие составляющие могут включать, например, другие углеводороды, загрязнители и инертные вещества.

Дополнительные компоненты могут включать другие углеводороды. Метан может присутствовать в сырьевом потоке, в частности, в зависимости от источника. Предпочтительно, метан поддерживают в небольшом количестве (предпочтительно меньше 5-10%), поскольку он является неактивным, а, следовательно, непродуктивным в процессе LG2F. Контролируемые количества метана, накапливаемые при рециркуляции, могут быть продуктивными для рассеивания расходуемого и выделяющегося тепла в реакторах R1 и R2, соответственно. В одном из вариантов осуществления газообразный метан можно использовать в качестве разбавителя для поддержания тепла в реакторе R1 термического олефинирования (эндотермическая реакция). В связанном с ним варианте осуществления газообразный метан можно использовать в качестве разбавителя для рассеивания тепла в реакторе R2 олигомеризации (экзотермическая реакция). В другом варианте осуществления до реакции термического олефинирования можно использовать мембрану или другой (недистиляционный) газоразделительный блок с целью удаления непродуктивных количеств метана из сырьевого потока для более высокой чистоты  $C_2-C_5$ -сырьевых потоков. В процессе LG2F могут присутствовать высшие алканы и подвергаться термическому крекингу, но они также применимы в качестве бензиновых составляющих, и, следовательно, имеет место ограниченная ценность при включении их в сырьевой поток алканов. Соответственно, в аналогичном варианте осуществления существует возможность улавливания  $C_{6+}$ -жидкостей из  $C_2-C_5$ -сырьевого потока в паро-жидкостном испарительном барабане до

реакции термического олефинирования для сведения к минимуму крекинга указанных соединений. Сырьевые потоки лёгких углеводородов с меньшими количествами алкенов и алкинов должны исключаться, поскольку они губительны для выхода (образуя бензол и метан) и имеют тенденцию к закоксуванию реактора R1. Отметим, что существуют альтернативные варианты процесса LG2F для управления сырьевыми потоками с более значительными количествами алкенов путём использования реакции R2. С учётом вышесказанного, алкены и алкины предпочтительно составляют меньше 5%, а предпочтительнее меньше 2% от сырьевого потока C<sub>2-5</sub>-алканов.

На практике некоторые промышленные источники C<sub>2-5</sub>-алканов могут содержать загрязнители. В указанных обстоятельствах загрязнителем может быть любой компонент, который оказывает неблагоприятное воздействие на процесс LG2F, или компоненты такой системы. Например, загрязнители могут включать в себя аммиак, сероводород, азот, серу и/или воду. Некоторые исходные потоки не подвергаются мокрой очистке для уменьшения количества таких загрязнителей. Указанные загрязнители могут отравлять используемые впоследствии катализаторы или вызывать ускоренную коррозию в следующих далее по ходу потока технологических установках (например, нефтеперерабатывающих или нефтехимических).

Значительные концентрации указанных загрязнителей предпочтительно удаляют заранее путём осуществления традиционных предварительных обработок. Сырьевой поток C<sub>2-5</sub>-алканов содержит предпочтительно меньше 1%, а предпочтительнее, меньшее 0,5% загрязнителей. Однако предварительная обработка не является обязательной при использовании сырьевых источников чистых лёгких газов, например, газов крекинга, выделенных из риформата, поскольку указанные потоки лёгких углеводородов подвергаются обработке выше по ходу потока и содержат сверхнизкие количества загрязнителей.

Инертные компоненты (например, азот, аргон, гелий) по определению являются нереакционноспособными в процессе LG2F. Однако остаётся предпочтительным сохранять инертные компоненты в ограниченных количествах перед отдувкой (например, через мембрану) из процесса LG2F. Соответственно, сырьевой поток C<sub>2-5</sub>-алканов (за исключением метана) предпочтительно содержит меньше 1%, а предпочтительнее меньше 0,5% инертных веществ.

Данный углеводородный источник, обогащённый C<sub>2-5</sub>-алканами, можно перерабатывать в том виде, как получен, или его можно объединять с другими доступными потоками лёгких газов для превращения в целевые компоненты смешения бензиновых или дизельных транспортных топлив. Составление смесей потоков из 2 или

более источников или приращение исходного потока одним или несколькими добавленными компонентами является одним из способов направления на композиции конечных продуктов.

#### Примеры источников $C_{2-5}$ -алканов

Существует много разнообразных источников лёгких газовых потоков  $C_2$ - $C_5$ -углеводородов. Источники включают в себя конденсаты NGL (СНГ), газоконденсат, промышленный топливный газ, нефтяные газы и сжиженные нефтяные газы (СНГ), которые доступны через посредство нефтяной, газовой и нефтехимической промышленности. Подходящие источники  $C_{2-5}$ -алканов, как правило, находят на нефтеперерабатывающих заводах, объектах добычи нефти и газа, газоперерабатывающих заводах, нефтехимических заводах и хранилищах сжиженного нефтяного газа (СНГ). Источники  $C_{2-5}$ -алканов также включают в себя любые лёгкие углеводородные газы, выводимые с установок каталитического крекинга или каталитического риформинга, или потоки, выходящие с любой установки крекинга парафинов. Дополнительные примеры включают лёгкие углеводородные газы с установок гидроочистки и гидрообессеривания. Все упомянутые и другие  $C_{2-5}$ -источники подходят для термического и каталитического превращения в  $C_{5+}$ -компоненты с целью достижения максимального объёмного выхода жидких компонентов смешения бензина или дизельных топлив.

Такие потоки представляют собой соединения лёгких газов, как правило, содержащие этан, пропан, бутан, пентан или любые их смеси. Пентан и смеси бутан/пентан могут находиться также и в форме жидкости при температурах и давлениях окружающей среды. Некоторые источники могут представлять собой отдельный поток фактически одного соединения (например, пропана). Можно объединять любое сочетание подходящих газовых потоков  $C_{2-5}$ -алканов для использования указанного процесса превращения LG2F.

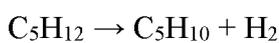
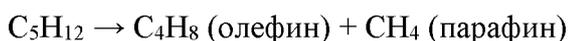
Таким образом, в процессе LG2F предлагается повышенная степень использования доступных выходящих потоков завода. Например, при помощи процесса LG2F повышают качество побочного продукта крекинга длинноцепочечного парафина, содержащего от 3% до 14% углеводородных газов, от вариантов использования в качестве малоценного промышленного топлива до высокоценного компонента смешения бензина. Аналогичные газовые составляющие (главным образом,  $C_{2+}$  с водородом) выходящих потоков реакторов каталитического риформинга создают возможность для достижения ещё более высоких объёмных выходов жидких высокооктановых компонентов смешения бензина при использовании процесса LG2F. При необходимости, любые такие газовые потоки можно подвергать предварительной обработке и осуществлять её по отдельности или объединять

с любым числом других доступных газовых потоков, обогащённых  $C_2$ - $C_5$  алканами.

#### Термическое олефинирование

Получение жидких топлив при использовании обогащённого алканами сырьевого потока, содержащего  $\geq 90\%$  алканов, в одном варианте осуществления начинается с того, что алканы в значительной степени превращают в олефины посредством стадии дегидрирования. Для этой цели в процессе LG2F используется реакция термического олефинирования.

В термическом олефинировании используются эндотермические реакции, которые протекают соответствующим образом, например, в изотермическом реакторе, работающем при постоянной подаче тепла. В реакторе термического олефинирования  $C_2$ - $C_5$ -алканы превращаются в олефины, содержащие 2 или больше атомов углерода (« $C_{2+}$ »). В качестве побочных продуктов образуются различные лёгкие газообразные соединения, в зависимости от сырьевого потока алканов. Например, пентан может подвергаться крекингу на олефины и парафины, как поясняется следующими ниже примерами:



В качестве другого примера, этан может крекироваться в этен, при этом образуются небольшие количества метана и водорода в качестве лёгких газовых побочных продуктов.

С учётом вышесказанного, результаты реакций термического олефинирования в значительной степени зависят от состава алканового сырьевого потока, обогащённого алканами  $C_{2-5}$ . Промежуточный продукт представляет собой смесь, содержащую  $C_2$  - $C_5$ -олефины, наряду с меньшим количеством  $C_{1-5}$ -алканов и водорода в качестве побочных продуктов. Конверсию выбирают для достижения максимальных выходов бензиновых или дизельных топлив.

Употребляемый в настоящем документе термин «термическое олефинирование» относится к превращению алканов в олефины во взаимосвязи с контролируемыми переменными, в том числе составом сырьевого потока, температурой, давлением и объёмной скоростью. Употребляемый в настоящем документе термин «термическое олефинирование» не включает в себя использования ни каталитического, ни парового крекинга. Отсутствие какого-либо катализатора дегидрирования исключает высокую цену и предельно возможную стоимость управления такими катализаторами дегидрирования. Отсутствие пара устраняет бремя обращения с водой, паром и фракционирующими

колоннами. Кроме того, вода, как известно, является препятствием для дальнейшего использования цеолитных катализаторов в последующем каталитическом процессе. Таким образом, в данном изобретении используется низкочастотная технология некаталитического дегидрирования, нацеленная на обогащённые алканами сырьевые потоки.

Результаты приведённой в качестве примера однопроходной LG2F переработки C<sub>2-5</sub>-алканового (пентанового) источника сырья представлены на фиг. 2. Это демонстрирует зависимость состава смеси продуктов от рабочих параметров процесса LG2F. То есть, изменение сырьевого потока C<sub>2-5</sub>-алканов и/или рабочих условий позволяет регулировать состав смеси продуктов. Например, из фиг. 2 очевидно, что образование этена, в сравнении с метаном, достигало оптимальной точки по выходу продукта. Показано также, что продвижение к 100%-ной конверсии было неблагоприятным с учётом повышенного образования метана и последующего снижения образования этена.

В процессе LG2F используют реакторы термического олефинирования, выполненные с возможностью дегидрирования C<sub>2-5</sub>-алканов с образованием олефинов без потребности в каком-либо катализаторе. Реактор термического олефинирования может иметь обычную конструкцию, включая такую простую, как трубчатая камера. Для сведения к минимуму нарастания отложений углерода, можно создавать защитный слой на внутренней площади поверхности всего реактора путём покрытия металлом (например, при помощи химического или электролитического осаждения) с целью формирования поверхностного слоя алюминия, который окисляется до диоксида алюминия. Диоксид алюминия обладает известными химическими и термостойкими свойствами вплоть до 1700°C в отсутствие высокотемпературного пара и в результате этого будет замедлять отложение углерода на внутренней поверхности трубы за счёт предотвращения химического доступа к поверхностным атомам железа. Таким образом, указанное специальное покрытие алюминий/диоксид алюминия увеличивает технологический срок эксплуатации за счёт уменьшения накопления кокса.

#### Рабочие условия олефинирования

Реакцию термического олефинирования осуществляют при высокой температуре, без использования катализатора или пара. Реактор термического олефинирования работает предпочтительно при температуре выше 600°C, внутреннем давлении 0 - 1500 фунт/кв. дюйм изб. и массовой почасовой объёмной скорости газа 30 - 1000 ч<sup>-1</sup>. Процесс термического олефинирования не оказывает существенного влияния на метан или водород в сырьевом потоке. Необходимо избегать присутствия пара как побочного продукта реакции R1 термического олефинирования лёгких углеводородов, поскольку это может

быть разрушительным для последующей каталитической реакции R2.

Таблица 2. Реакции термического олефинирования

		Примеры реакций термического олефинирования								
Испытательный пробег #		018-1	018-3	118-1	118-2	118-3	118-4	218-1	218-2	218-3
Условия	Зона 1 SP, °C	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	Зона 2 SP, °C	400	400	400	400	400	400	400	400	400
	Зона 3 SP, °C	800	800	800	800	800	800	810	820	830
	Этан, см <sup>3</sup> /мин	1580	790	1185	1580	790	790	790	790	790
	Давление, фунт/кв. дюйм изб.	30	18	19	19	14	0	0	0	0
Конверсия, %		39,52	45,64	35,18	29,59	46,90	37,17	39,66	47,81	54,31
Выход, %	Метан	5,74	9,30	5,48	4,03	9,25	4,13	4,85	6,59	8,22
	Этен	28,02	33,53	27,56	23,71	34,77	31,48	33,16	39,14	43,69
	Этан	60,89	54,62	65,07	70,64	53,38	63,09	60,61	52,47	45,97
	Пропилен	1,69	1,21	0,89	0,71	1,22	0,60	0,61	0,81	0,92
	Пропан	0,22	0,14	0,18	0,24	0,12	0,16	0,15	0,11	0,11
	Бензол	1,05	0,27	0,13	0,08	0,33	0,06	0,09	0,16	0,26
Селективность, %	Метан	14,51	20,37	15,57	13,63	19,73	11,10	12,23	13,79	15,13
	Этен	70,92	73,46	78,35	80,14	74,14	84,69	83,63	81,87	80,44
	Пропилен	4,27	2,64	2,52	2,41	2,61	1,61	1,55	1,70	1,69
	Пропан	0,55	0,31	0,51	0,82	0,27	0,44	0,38	0,24	0,21

Реакция термического олефинирования является эффективной для превращения в олефины по меньшей мере 20%, предпочтительно по меньшей мере 25% C<sub>2-5</sub>-алканов за проход. В некоторых вариантах осуществления конверсия находится в диапазоне от 25% до 65% за проход. В дополнение к этому, непревращённые C<sub>2-5</sub>-алканы предпочтительно возвращают в реактор термического олефинирования. В целом, конверсия C<sub>2-5</sub>-алканов исходного алканового сырьевого потока в углеводородные топлива предпочтительно составляет по меньшей мере 65%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 95%.

#### Регенерация реактора – R1

Система LG2F термического олефинирования может включать интегрированные последовательности регенерации и очистки реактора (RRC). Работоспособность реактора (реакторов) термического олефинирования зависит от циклов эксплуатации реактора и наблюдаемой в результате этого величины термостойкости, которая может являться следствием отложения углерода на стенках реактора. Указанную последовательность RRC осуществляют для уменьшения или устранения отложения углерода (коксования). Регенерация и очистка реактора (реакторов), работающего при высоких температурах, включает характерный ряд стадий, в продолжение которых протекание сырьевого потока лёгких углеводородов приостанавливают с целью восстановления уровней активности

реактора (реакторов). Предлагаются два способа регенерации и очистки реакторов термического олефинирования, которые можно использовать в случае одного реактора или множественных единиц оборудования, работающих параллельно и/или последовательно.

Реактор регенерации целенаправленно исключает возможность поступления разрушительных количеств высокотемпературного пара, оказывающего сильное воздействие на реактор термического олефинирования, и предотвращает прохождение водных загрязнителей в следующие далее по ходу потока реактор (реакторы) каталитической олигомеризации. Это выполняется для предотвращения непрерывной каталитической дезактивации размещённых далее по схеме катализаторов на основе цеолитов, используемых в реакторе (реакторах) олигомеризации. Удаление образующейся воды (посредством низкотемпературной водород-углеродной реакции) устраняет вредные воздействия на цеолитные катализаторы (путём уменьшения количества активных центров и деалюминирования), используемые далее по ходу потока в реакции олигомеризации.

В реакторах дегидрирования алканов традиционно использовали либо каталитические способы, либо паровой крекинг. Паровые или паровоздушные способы применяли для ослабления или устранения коксообразования. Однако такие способы требуют крупных капитальных вложений для выполнения операций с водой, паровыми котлами и технологиями отделения воды. В процессах LG2F регенерацию осуществляют без использования пара или паровоздушных смесей, что делает всю систему LG2F долговечной и экономически эффективной. Отсутствие добавляемой воды (например, в виде пара) улучшает работу системы LG2F.

#### А. Низкотемпературный водород и высокотемпературный углерод

Одна последовательность операций для регенерации реактора, которая проводится для регенерации реакторов термического олефинирования, требует двух стадий. Указанная последовательность выполняется конкретно с возможностью (1) безопасного взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды, а (2) затем обеспечения удаления воды из системы перед проведением высокотемпературной углерод-кислородной реакции для очистки реактора.

#### Стадия 1: Низкотемпературное удаление водорода

Первая ступень последовательности операций регенерации начинается пропуском потока с низкой концентрацией кислорода, например, в воздухе, через реактор термического олефинирования. Кислород составляет предпочтительно не больше 21% об./об., а более предпочтительно, не больше 10% об./об., и ещё предпочтительнее, не

больше 5% об./об. Для снижения концентрации поддерживающего горение кислорода в продолжение фазы образования воды используют газ-разбавитель, такой как азот или аргон. Пониженная концентрация кислорода в указанном сгораемом сырьевом потоке позволяет реализовать фронт воспламенения с более низкой температурой.

Упомянутый исходный кислородсодержащий газ нагревают в реакторе термического олефинирования до тех пор, пока в реакторе не обнаруживается фронт воспламенения. Указанный фронт воспламенения обусловлен строго сгоранием водорода с образованием воды при более низкой температуре, чем температура сгорания углерода. Фронт воспламенения остаётся до тех пор, пока не исчезнет водород, а затем процесс выжигания водорода завершается. Образующуюся воду собирают в виде жидкости в камере конденсации, позволяя при этом другим несгоревшим и сгоревшим газам возвращаться обратно в систему LG2F через рециркуляционную петлю.

#### Стадия 2: Высокотемпературное удаление углерода в отсутствие водорода

Вторая стадия представляет собой последовательность операций выжигания углерода для очистки, осуществляемую сразу после отдува воды из системы соответствующим образом. В то время как кислородсодержащий газообразный поток по-прежнему пропускают через систему реактора R1, температуру повышают от её значения на начальной стадии удаления воды до температуры, при которой наблюдается второй фронт воспламенения. Указанный второй фронт воспламенения в значительной степени свободен от воды, поскольку при осуществлении первой последовательности операций выжигания сгорело предпочтительно по меньшей мере 90% водорода, более предпочтительно по меньшей мере 95%, и ещё предпочтительнее по меньшей мере 99% водорода. Следовательно, единственный продукт сгорания, получаемый в результате осуществления второй последовательности операций выжигания углерода, в первую очередь связан с образованием диоксида углерода с небольшим содержанием оксида углерода или его отсутствием. Упомянутый фронт воспламенения прослеживается по реактору R1 до тех пор, пока фронт воспламенения не перестаёт наблюдаться. Как только фронт воспламенения больше не формируется, реакционная камера установки термического олефинирования освобождается от кокса в достаточной степени.

Указанную двухстадийную последовательность операций можно выполнять при любом уровне отложений углерода, но предпочтительно не больше, чем по истечении 50% жизненного цикла установки, более предпочтительно, не больше, чем по истечении 30% жизненного цикла установки, а наиболее предпочтительно, не больше, чем по истечении 20% жизненного цикла установки. Для обеспечения действия непрерывного процесса LG2F указанную 2-стадийную последовательность операций можно

осуществлять in-situ, при отключении от линии углеводородного потока, в отдельном реакторе, работающем параллельно с другими реакторами термического олефинирования. В другом варианте осуществления используются параллельные дублирующие реакторы одного и того же типа с разными чередованиями времени выжигания, поэтому может быть включена постоянно по меньшей мере одна установка. Данную процедуру можно полностью автоматизировать для обеспечения возможности запуска и остановки последовательности операций регенерации и возобновления углеводородного сырьевого потока для продолжения реакции термического олефинирования.

#### В. Сжатый воздух

Второй возможный вариант способа регенерации реактора включает остановку подачи углеводородов перед тем, как происходит существенное образование кокса, затем введение сжатого воздуха в зону реактора при температуре на 0-50°C ниже типичной рабочей температуры установки. Регенерация протекает в течение короткого периода времени, который может ограничиваться воздействием тепла экзотермической реакции. Указанный цикл регенерации предпочтительно выполнен с возможностью ограничения выделения тепла экзотермической реакции путём использования цикла часто повторяющейся регенерации, в котором отложение углерода поддерживают на низких уровнях. От отложений углерода очищают за несколько минут. В результате этого процесса выделяется CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и избыточный воздух для выпуска в атмосферу.

Хотя можно использовать любой цикл регенерации, цикл регенерации с большей частотой (например, по 15 минут каждые 1 –15 дней) позволяет достигать минимального парциального давления воды в продуктах сгорания, поскольку лимитирующими реагентами становятся углерод и водород, а не кислород. В общем случае частота регенерации зависит от качества сырьевого потока, которое оказывает влияние на уровень и/или скорость образования кокса.

#### Каталитическая переработка C<sub>2-5</sub>-олефинов

Термическое олефинирование приводит к образованию потока продуктов, который пропускают в каталитический реактор, в котором олефины превращаются в широкий спектр топливных углеводородов. Превращение включает химические реакции, включающие крекинг, олигомеризацию и/или ароматическую циклизацию, а олефины превращаются без затрагивания более лёгких (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>) парафинов, имеющих в сырьевом потоке. В некотором смысле, на каталитическую конверсию можно влиять любым способом, известным в данной области техники, который является эффективным в крекинге, олигомеризации и/или циклизации C<sub>2-5</sub>-олефинов. В настоящем документе раскрыты особенно предпочтительные каталитические процессы.

Употребляемый в настоящем документе термин «сырьевой поток олефинов» относится к сырьевому потоку, содержащему  $C_{2-5}$ -олефины. Сырьевой поток олефинов может заключать в себе весь поток продуктов реактора термического олефинирования или его часть. Например, метан и водород, присутствующие в продукте олефинирования, можно отделять до пропускания потока в каталитический реактор. Аналогичным образом,  $C_{2-5}$ -алканы, присутствующие в потоке продуктов, конкретно этан и пропан, можно выделять и возвращать в реактор термического олефинирования, либо в сочетании с сырьевым потоком  $C_{2-5}$ -алканов, либо отдельно. Сырьевой поток олефинов, полученный из потока продуктов реактора термического олефинирования, будет содержать  $C_{2-5}$ -олефины.

В одном из аспектов сырьевой поток  $C_{2-5}$ -олефинов вводят в каталитический реактор. Употребляемый в настоящем документе термин «каталитический реактор» применяется для ссылки на реактор, в котором используют катализатор и который работает в условиях, вызывающих крекинг, олигомеризацию и, во многих случаях, циклизацию исходных олефинов с образованием высших углеводородов, а именно, алканов, алкенов и ароматических соединений с большим числом атомов углерода, подходящих для источников смешения бензина или дизельных топлив.

Следует принимать во внимание, что упомянутые реакции могут протекать в различных сочетаниях и порядках, при этом некоторые молекулы претерпевают превращения по нескольким таким реакциям. Таким образом, на олефины в сырье могут воздействовать реакции, ведущие к конечным продуктам, или они могут воздействовать на олефины после того, как они уже претерпели одну или несколько реакций. Следовательно, предполагается и следует понимать, что ссылка на реакции исходных олефинов, как правило, относится к реакции любой молекулы, которую первоначально направляли в каталитический реактор в виде  $C_{2-5}$ -олефина.

В каталитическом реакторе используют цеолитный катализатор, и реактор работает при температуре выше  $200^{\circ}C$ , давлении 0-1500 фунт/кв. дюйм изб. и массовой почасовой объёмной скорости (WHSV) от 0,5 до 10 (предпочтительно около 1). В данном реакторе осуществляются многозвенные, протекающие в случайной последовательности химические реакции крекинга, олигомеризации и, во многих условиях, циклизации углеводородов широкого спектра, включающих олефины и их производные. Каталитический процесс можно вызывать для получения любого диапазона топливных продуктов, включая, например,  $C_{5+}$  или  $C_{6+}$ , или  $C_{7+}$ -бензиновые диапазоны (прежде всего, парафины, олефины и ароматические соединения), либо  $C_{9+}$  или  $C_{10+}$ , или  $C_{12+}$ -диапазоны углеводородов лёгкого газойля или среднедистиллятных углеводородов (для

использования, главным образом, в качестве компонентов смешения дизельных топлив).

Химические реакции в каталитическом реакторе (R2) включают многозвенное соединение, разложение, а иногда циклизацию различных молекулярных образований, создающие ассортимент углеводородов, который можно селективно адаптировать к любому конкретному углеродному диапазону продуктов. На образование конечных продуктов можно оказывать влияние, например, на основе состава сырьевого потока  $C_{2-5}$ -алканов, конфигурации циркуляционной петли и различных других рабочих условий всего процесса LG2F. Например, рабочие условия (например, T, P, WHSV) изменяют в зависимости от желаемого продукта – компонентов смешения бензина или среднестиллятных топлив.

#### Катализаторы

В каталитических реакциях, раскрытых в настоящем документе, используют катализаторы, которые осуществляют крекинг, олигомеризацию и во многих условиях циклизацию олефинов с высокой эффективностью. Катализатор, применяемый в процессе LG2F, как правило, содержит сильнокислотный цеолит с носителем, имеющим высокую площадь поверхности, например, диоксидом алюминия. Дополнительно, в определённых специальных вариантах осуществления может иметься низкоактивный металл, например, молибден, который превращает крекированные олефины в насыщенные соединения без превращения ароматических соединений в насыщенные. Для сравнения, в традиционной технологии каталитического риформинга нефти используют катализаторы, которые содержат платину (Pt) на хлорированном диоксиде алюминия, часто промотированную либо оловом (Sn), либо рением (Re) для достижения лучшего выхода и стабильности, соответственно. Указанные катализаторы риформинга очень отличаются по составу от катализаторов LG2F.

В процессе LG2F используют катализаторы, которые обладают функциями в значительной степени осуществлять крекинг, олигомеризацию, а в некоторых условиях циклизацию олефинов в сырьевом потоке, не оказывая при этом существенного воздействия на другие ценные компоненты исходного потока. Катализатор обладает функциями в значительной степени осуществлять крекинг, олигомеризацию и/или циклизацию олефинов, если он превращает по меньшей мере 65%, предпочтительно по меньшей мере 80%, а более предпочтительно по меньшей мере 95% олефинов в топливные соединения при однопроходном выходе.

В одном из вариантов воплощения каталитическую реакцию осуществляют с использованием цеолитного катализатора. Кислотные центры цеолита катализируют реакции крекинга быстрее, чем другие компоненты. Указанные реакции можно проводить

как с пропиткой металлом, так и без неё. Металл позволяет водороду присоединяться к олефиновым соединениям, что в соответствии с определённой стратегией можно воплощать для превращения олефинов в насыщенные соединения во второй половине реактора R2 или целиком на отдельной стадии гидрирования. Это может работать с водородом, образующимся внутри системы, или дополнительным водородом.

В одном из аспектов процесса используют цеолитный катализатор, имеющий размер пор от 2 до 8 ангстрем. Типичные площади поверхности катализатора составляют от 400 до 800 м<sup>2</sup>/г. Примеры состава цеолитных катализаторов включают Si, Al и O, предпочтительно с отношением Si:Al от 10 до 300. Также могут применяться цеолитные катализаторы со свойствами, находящимися за пределами указанных ограничений. Предпочтительно, катализатор выбран для того, чтобы активировать олефины в значительной степени, не оказывая при этом существенного воздействия на другие ценные компоненты исходного потока.

В вариантах осуществления катализатор представляет собой цеолит ZSM-5, цеолит бета или цеолит морденит. Для повышения активности, при всех пропитках указанных катализаторов используют один и тот же металл в различных концентрациях. Для пропитки цеолитного катализатора молибденом используют триоксид молибдена. Это приводит к формированию бифункционального катализатора, который является кислотным и металлическим. Цеолиты характеризуются следующим образом: размер пор – обычно от 3 до 8 ангстрем; структура пор – много типов; и химическая структура – сочетание Si, Al и O. Все они содержат катионы аммония (за исключением одного варианта морденита) до пропитки, и все имеют мольные отношения Si/Al от 10 до 300.

Цеолит бета обладает следующими свойствами: размер пор 2 – 7 ангстрем, мольное отношение SiO<sub>2</sub> к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si/Al) в диапазоне от 20 до 50, сосуществование полиморфных структур A и B; и площадь поверхности от 600 до 800 м<sup>2</sup>/г.

Цеолит морденит имеет следующие свойства: размер пор 2 – 8 ангстрем, натриевые и аммонийные номинальные катионные формы, отношение Si/Al от 10 до 30 и площадь поверхности от 400 до 600 м<sup>2</sup>/г.

В конкретном варианте осуществления катализатором является цеолит ZSM-5. ZSM-5 имеет следующие свойства: размер пор 4 – 6 ангстрем; геометрия пентасила, образующая конфигурацию с каналами в форме 10-членных циклов; отношение Si/Al от 20 до 560 и площадь поверхности от 400 до 500 м<sup>2</sup>/г. В различных пропитках можно использовать от 1% до 2% молибдена. ZSM-5 является предпочтительным катализатором, благодаря его способности поддерживать реакцию R2 превращения при одновременном сохранении химического состава ароматических соединений. Реакцию можно проводить

как с пропиткой металлом, так и без неё. Металл позволяет водороду присоединяться к олефиновым соединениям, которые образуются по механизму крекинга. Меньший размер пор катализатора ZSM-5 в результате приводит к гораздо меньшему нежелательному превращению ароматических соединений, которые, как правило, являются желаемыми составляющими компонентов смешения и бензина, и дизельных топлив, в насыщенные соединения.

#### Пример цеолитного катализатора

Запатентованный кислотный (цеолит ZSM-5) катализатор нацелен конкретно на обогащённые  $C_2$ -углеводородами потоки (например, один из вариантов осуществления: отношение диоксида кремния к диоксиду алюминия равно 80:1). В технологической схеме также могут иметься слои катализатора, которые благоприятствуют  $C_2$ -реакциям больше, чем  $C_3$ -реакциям или  $C_4$ -реакциям и т.д., что в результате приводит к наличию слоёв или последовательностей реакций олигомеризации и крекинга с различными условиями для достижения максимального выхода и эксплуатационных характеристик топливных продуктов.

#### Регенерация реактора – R2

Работоспособность каталитического реактора зависит от цикла эксплуатации реактора и срока службы катализатора, а также достигнутой степени дезактивации или термостойкости, которая может иметь место в результате отложения углерода на катализаторах или стенках реактора. Регенерация и очистка любого такого реактора или катализатора, работающего при высоких температурах, включает специальный ряд стадий для восстановления уровней активности и предотвращения постоянной дезактивации катализатора размещённого далее каталитического реактора с цеолитом. Было установлено, что способы регенерации, описанные ранее в настоящем документе, применимы также к каталитическому реактору, и распределение временных интервалов регенерации можно определять на аналогичной основе.

Оба способа регенерации, изложенные в настоящем документе, можно адаптировать для работы в любом подходящем реакторе, особенно в любом реакторе дегидрирования алканов или реакторе олигомеризации на основе цеолита. Упомянутые способы благоприятным образом исключают необходимость в способах регенерации на основе пара, устраняют избыточные отложения углерода экономически эффективным способом и восстанавливают уровни активации процесса.

#### Система LG2F

Обращаясь к фиг. 3, можно видеть, что на ней показана технологическая схема процесса LG2F. Сырьевой поток (1) содержит в основном алканы, обогащённые  $C_2$ - $C_5$ -

парафинами. С целью обеспечения поддержки производства бензиновых и дизельных топлив и/или оптимизации состава сырья можно проводить предварительную обработку (не показана) сырья (1) для удаления избыточного метана (при помощи мембранной системы),  $C_{6+}$ -углеводородов (при помощи паро-жидкостного испарительного барабана) или любых загрязнителей. Сырьевой поток (1) объединяют с лёгким рециркуляционным потоком (13), состоящим из смеси  $C_1$ - $C_5$ -углеводородов, включающим, главным образом, *n*-парафины и *i*-парафины с некоторыми олефинами, и подают объединённый поток (2) в теплообменник (EX-1). Как описывается ниже, сырьевые потоки лёгких газов, которые имеют содержимое, обогащённое в основном олефинами (например, отходящие газы установки FCC, пропилен и т.д.), можно подавать непосредственно в реактор R-2 по линии (7), минуя стадию термического олефинирования. Объединённый поток (2) перекрёстно обменивается теплом в EX-1 с потоком (8) для извлечения тепла, вырабатываемого в каталитическом реакторе R-2. Выпускной поток (3) теплообменника EX-1 подают в другой перекрёстный теплообменник, EX-2, для дополнительного подогрева сырья реактора R-1.

Предварительно нагретый поток (4) подают в печь (R-1) термического олефинирования, работающую обычно при температуре 600 – 1100 °C и давлении 0 – 1500 фунт/кв. дюйм изб. В реакторе (R-1) термического олефинирования проводится эндотермическая реакция для получения олефиновых соединений путём крекинга и дегидрирования соединений углерода. Избыточное тепло реакции используют в виде горячего потока (5) для теплообменника EX-2. Горячий поток (6), выходящий из EX-2, может требовать дополнительного охлаждения для второй стадии реакции (R-2). EX-3 является необязательным водно-воздушным или основанным на применении хладагента охлаждающим блоком системы, в зависимости от требований нагрева. Он применим в данной системе для проведения соответствующей стадии теплопередачи с целью обеспечения надлежащих заданных входных условий R-2. Вместо охлаждающей системы, между потоками (6) и (7), а также потоками (9) и (10) для EX-3 и EX-4 можно выполнять обходной канал с целью достижения динамичности между производством дизельных и бензиновых топлив. До реактора R-2 в потоке (7) можно включать необязательную стадию удара для улавливания увлечённых капель жидкости и удаления всех  $C_{6+}$ -соединений из входящего в R-2 потока. Смотрите фиг. 4.

R-2 представляет собой каталитический реактор, работающий обычно при температуре 200-1000°C и давлении 0-1500 фунт/кв. дюйм изб., в котором осуществляют реакции крекинга, олигомеризации и в некоторых условиях циклизации олефиновых соединений в многоитерационных реакциях (multi-iterative reactions) для получения

широкого спектра n-парафинов, i-парафинов, нафтенов и ароматических соединений, прежде всего, в диапазоне от C<sub>4</sub> до C<sub>16+</sub>, что приводит к образованию продуктов спектра высокооктановых бензинов или высокоцетановых дизельных топлив. В зависимости от конечного желаемого продукта, избыток C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>-соединений, образующихся в результате данной каталитической реакции, можно возвращать в цикл для получения топливных компонентов. Указанная реакция является сильно экзотермической, и для предотвращения перегрева её можно осуществлять с использованием промежуточной ступени или без неё, либо с применением встроенного охлаждения. Избыточное тепло прореагировавшего потока (8) используют в EX-1 в качестве входящего горячего потока для повышения температуры объединённого сырья (2).

Горячий выпускной поток (9) может поддерживать необязательное охлаждение для надлежащего испарения в испарительном барабане D-1. По этой причине, EX-4 может не потребоваться, а для выполнения соответствующего теплообмена он может представлять собой воздушный холодильник, водяной холодильник и т.д. Исходный поток (10) испарительного барабана поддерживают при давлении системы и используют для отдува лёгких целевых компонентов из смешанного потока продуктов. Первичная функция барабана D-1 заключается в регулировании давления в системе. Лёгкие компоненты (11, 14) состоят в основном из H<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-соединений, которые можно либо отдувать (14) из системы, либо возвращать (11) обратно непосредственно в систему перед компрессором C-1 путём объединения с потоком (16) лёгких соединений испарительного барабана (D-2).

Лёгкие потоки барабана D-1 будут иметь в своём составе H<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>-компоненты, которые являются нереакционноспособными для системы и будут накапливаться в рецикле, если их не удалять надлежащим образом. H<sub>2</sub> и C<sub>1</sub> можно отдувать (14) с другими лёгкими компонентами для стабилизации рециркуляционной системы или можно использовать разделитель, такой, как мембрана, для селективного удаления H<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>. Жидкие нижние продукты (15) из D-1 подают в D-2, который настроен на более низкое давление с целью удаления в основном C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>-соединений из жидкого потока (15). Лёгкие продукты (16) из D-2 объединяют с лёгкими продуктами (11) из D-1 с образованием потока (12), который сжимают в компрессоре C-1 и возвращают в цикл для дополнительного осуществления реакции. Возвращаемые в цикл из D-2 лёгкие углеводороды (16) (как правило, C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>, если целевым продуктом является бензин; C<sub>2</sub> – C<sub>10</sub>, если целевым продуктом является дизельное топливо) будут направляться обратно на термическую реакцию, если только компоненты не обогащены олефинами, которые необязательно, можно подавать непосредственно в R-2 для повышения эффективности процесса. Образующийся, подвергнутый испарению жидкий поток (17), выходящий из

нижней части D-2, представляет собой конечный продукт процесса, который может являться целевым для получения C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-компонента смешения высокооктанового бензина или C<sub>9-16+</sub>-компонента смешения высокоцетанового дизельного топлива любого диапазона.

#### Рецикл

После осуществления каталитической реакции R2 обогащённый алканами рецикловый поток лёгких газов, выходящий из конденсаторного блока испарительного барабана, можно направлять обратно в реактор термического C<sub>2+</sub>-олефинирования для слияния с другими входящими потоками лёгких углеводородов, как изображено на блок-схеме фиг. 1. Компоненты, находящиеся за пределами выбранной совокупности, собирают в конфигурации с одной циркуляционной петлёй. Указанный процесс рециркуляции повышает до максимума профиль выходов и эксплуатационные свойства любого типа жидкого выходящего потока, производимого для применения в виде транспортного топлива. Как правило, в случае всех соединений, не используемых в целевом диапазоне бензиновых или дизельных топлив, в рамках данного процесса более лёгкие побочные продукты (например,  $\leq C_5$  для бензина или  $\leq C_8$  для дизельного топлива) будут направляться на рециркуляцию для дополнительного повышения качества. Рабочий режим с непрерывной петлёй для выходящего потока R2 приводит к достижению высоких выходов продуктов, например, в диапазоне от 65% до 95%.

Каждая циркуляционная петля является непрерывной, что позволяет случайному перераспределению жидких C<sub>6+</sub>-углеводородов, получаемых в процессе LG2F, объединяться в различных образующихся группах (например, парафинов, олефинов, ароматических соединений), необходимых для топлива на основе конкретных эксплуатационных характеристик. Такие эксплуатационные характеристики в случае бензина могут включать октановое число, давление паров, плотность, теплоту полного сгорания и т.д., тогда как такие характеристики для дизельного топлива могут включать цетановое число, термическую стабильность, хладотекучесть и другие.

Обращаясь к фиг. 4, можно видеть, что на ней показана упрощённая схема системы LG2F в соответствии с настоящим изобретением. В целом данная система является той же самой, что и представленная на фиг. 3, за исключением того, что между реакторами R1 и R2 предусмотрен «удар». Как упомянуто ранее, ударный узел действует с целью удаления увлечённых жидкостей и C<sub>6+</sub>-соединений из входящего потока R2.

В качестве примера представлены термические и химические реакции с полным рециклом, протекающие при переработке сырья, содержащего 80% C<sub>2</sub> (этан) и 20% C<sub>5</sub> (пентан), в виде материального баланса, приведённого ниже в таблице 3а. Процесс

осуществляют в соответствии со стадиями, показанными на фиг. 4.

Образующиеся из  $C_2/C_5$ -сырья бензиновые  $C_6+$ -соединения давали конверсию в количестве 66% масс. высококачественного бензина, при этом 25% (17/66% масс.) являлись ароматическими соединениями, и приводили к достижению неожиданно высокого октанового числа по исследовательскому методу, равного 101,7 (при использовании метода испытания по стандарту ASTM D2699). Данный иллюстративный пример с использованием  $C_2$  и  $C_5$  в качестве сырья для термического олефинирования демонстрирует получение широкого диапазона возможных композиций смешения бензина.

Таблица 3а. Получение компонента смешения бензина из источника сырья, содержащего  $C_2$  и  $C_5$ -компоненты

Стадия процесса	1	2	3	4	5	6	7	8	9
LG2F: масс. % $C_2+C_5$ , рецикл, фунт/ч	Сырьё	Из R1	Удар	Сырьё R2	Из R2	Лёгкие фракции испаре- ния	Рецикл	Отдув лёгких газов	Бен- зин
$H_2$		5,59		5,59	5,59	5,59		5,59	
$C_1$		19,10		19,10	19,11	19,11		19,11	
$C_2$	80	148,82		148,82	149,68	149,68	149,68		
$C_{2=}$		75,43		75,43	0,00				
$C_3$		0,65		0,65	5,55	5,55	5,55		
$C_{3=}$		9,54		9,54	0,00				
$C_4$		0,61		0,61	14,24	14,24	14,24		
$C_{4=}$		2,21		2,21	2,65	2,65	2,65		
$C_5$	20	0,00		0,00	14,27				14,27
$C_5$		0,97		0,97	4,15				4,15
$C_6$		0,13		0,13	11,19				11,19
$C_7$					7,33				7,33
$C_8$					6,01				6,01
$C_9$					4,07				4,07
$C_{10}$					1,46				1,46
$C_{11}$					0,48				0,48
$C_{12}$					0,61				0,61
$A_6$		4,83	4,83		0,19				0,19
$A_7$		1,60	1,60		1,45				1,45
$A_8$					3,64				3,64
$A_9$					5,45				5,45
$A_{10}$					4,17				4,17
$A_{11}$					0,94				0,94
Неизвестные		2,65	2,65		0,82				0,82
Сумма	100	272,13	9,08	263,05	263,05	196,82	172,12	24,69	66,23

Аналогичный пример, приведённый в таблице 3б, отображает превращение 100%-ного  $C_2$  (этан) с конверсией 84% масс. в  $C_5+$ -бензин (согласно стандартной упругости паров по Рейду, RVP), при этом 25% (21/84% масс.) являлись ароматическими соединениями. Это демонстрирует широкий спектр результатов, относящихся к молекулярным массам продуктов, типичных для всех потоков  $C_2$ - $C_5$ -сырья. Исходные  $C_2$ - $C_5$ -компоненты можно полностью возвращать в цикл и превращать в молекулы

бензинового ряда, основываясь на специальных рабочих условиях реактора. Процесс осуществляют в соответствии со стадиями, показанными на фиг. 4.

Таблица 3в. Получение компонента смешения премиального бензина из источника сырья C<sub>2</sub> (этан)

Стадия процесса	1	2	3	4	5	6	7	8	9
LG2F: масс. % C <sub>2</sub> / рецикл, фунт/ч	Сырьё	Из R1	Удар	Сырьё R2	Из R2	Лёгкие фракции испаре- ния	Рецикл	Отдув лёгких газов	Бензин
H <sub>2</sub>		4,67		4,67	4,67	4,67		4,67	
C <sub>1</sub>		10,68		10,68	10,69	10,69		10,69	
C <sub>2</sub>	100	238,41		238,41	239,32	239,32	239,32		
C <sub>2=</sub>		108,32		108,32	0,00	0,00	0,00		
C <sub>3</sub>		1,11		1,11	7,36	7,36	7,36		
C <sub>3=</sub>		2,33		2,33					
C <sub>4</sub>		0,88		0,88	18,71	18,71	18,71		
C <sub>4=</sub>		1,77		1,77	3,39	3,39	3,39		
C <sub>5</sub>					22,94				22,94
C <sub>6</sub>		0,22		0,22	14,35				14,35
C <sub>7</sub>					9,39				9,39
C <sub>8</sub>					7,70				7,70
C <sub>9</sub>					5,22				5,22
C <sub>10</sub>					1,87				1,87
C <sub>11</sub>					0,62				0,62
C <sub>12</sub>					0,78				0,78
A <sub>6</sub>		0,39	0,39		0,24				0,24
A <sub>7</sub>					1,86				1,86
A <sub>8</sub>					4,66				4,66
A <sub>9</sub>					6,99				6,99
A <sub>10</sub>					5,35				5,35
A <sub>11</sub>					1,21				1,21
Неизвестные					1,05				1,05
Сумма	100	368,78	0,39	368,39	368,39	284,14	268,78	15,36	84,25

Данный иллюстративный пример также показывает, как можно использовать конкретные рабочие условия для регулирования образующейся линейки соединений. Температура реактора 2 составляла 250°C, что в результате приводило к 25%-ному масс./масс. содержанию ароматических соединений. Содержание ароматических соединений является переменным, и его можно использовать для повышения октановых чисел компонентов смешения бензина. Избыточные ароматические C<sub>6+</sub>-соединения можно улавливать из ударного узла как побочные продукты, для нефтехимической переработки. Повышение температуры реактора 2 от 250°C до 400°C удваивает содержание желательных ароматических соединений в компоненте смешения бензина и за счёт этого повышает достигаемое октановое число. Отдув лёгких газов (при помощи испарительного барабана и мембранного разделения) позволяет повторно использовать метановый и водородный побочные продукты в других процессах, следующих далее. Продукт, представленный в таблице 3с, является аналогичным бензину с C<sub>6+</sub>-соединениями (ОЧИ > 98 с низким RVP) при общем выходе 79% из 100%-ного этана; ароматические соединения

составляли 35% (28/79) от общего выхода. Процесс осуществляют в соответствии со стадиями, показанными на фиг. 4.

Таблица 3с. Получение бензина из источника сырья C<sub>2</sub> (этан)

Стадия процесса	1	2	3	4	5	6	7	8	9
LG2F: C <sub>2</sub> масс. %/ рецикл, фунт/ч	Сырьё	Из R1	Удар	Сырьё R2	Из R2	Лёгкие фрак- ции испаре- ния	Рецикл	Отдув лёгких газов	Бен- зин
H <sub>2</sub>		6,09		6,09	6,09	6,09		6,09	
C <sub>1</sub>		13,94		13,94	13,95	13,95		13,95	
C <sub>2</sub>	100	311,16		311,16	312,63	312,63	312,63		
C <sub>2=</sub>		141,38		141,38					
C <sub>3</sub>		1,45		1,45	9,61	9,61	9,61		
C <sub>3=</sub>		3,04		3,04					
C <sub>4</sub>		1,15		1,15	24,94	24,94	24,94		
C <sub>4=</sub>		2,31		2,31	4,45	4,45	4,45		
C <sub>5</sub>					29,68	29,68	29,68		
C <sub>6</sub>		0,28		0,28	18,60				18,60
C <sub>7</sub>					12,17				12,17
C <sub>8</sub>					9,98				9,98
C <sub>9</sub>					6,76				6,76
C <sub>10</sub>					2,42				2,42
C <sub>11</sub>					0,80				0,80
C <sub>12</sub>					1,01				1,01
A <sub>6</sub>		0,51	0,51		0,31				0,31
A <sub>7</sub>					2,42				2,42
A <sub>8</sub>					6,04				6,04
A <sub>9</sub>					9,06				9,06
A <sub>10</sub>					6,93				6,93
A <sub>11</sub>					1,57				1,57
Неизвестные					1,36				1,36
Сумма	100	481,31	0,51	480,80	480,80	401,36	381,31	20,05	79,44

Реакции олигомеризации являются эффективными для превращения значительного количества олефинов, получаемых из реактора термического олефинирования. Конверсия получаемых олефинов при осуществлении процесса R1 и R2, с использованием рецикла, составляет предпочтительно по меньшей мере 60%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 90%. Возможны также конверсии по меньшей мере до 95%.

#### Селективность по продуктам

В процессе LG2F используют состав сырья, рабочие условия (Т, Р, WHSV) реакций термического олефинирования и олигомеризации для установления прогнозируемого результата в отношении различных критериев качества топлив, описанных в отраслевых технических условиях для топлив. Ниже в общих чертах изложено, как реализуется данная технология. Смотрите также фиг. 5 и 6.

Один из аспектов способа выполнен с возможностью получения желательного, широкого диапазона топливных продуктов. Топливные продукты обычно находятся в C<sub>5</sub>-<sub>24</sub>+ -диапазоне углеводородных топлив или компонентов смешения топлив. Диапазон

топливных продуктов отчасти зависит от сырьевого потока C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алканов и контролируется на основе рабочего режима процесса LG2F. В одном из подходов топливные продукты определяются следующим образом. Прежде всего, анализируют доступный сырьевой поток в связи с целью получения желаемых топлив. Затем устанавливают базовую линию с учётом природы сырьевого потока и типичных рабочих условий процесса LG2F. Например, можно принять, что из данного сырьевого потока, например, 100%-ного этана, будет образовываться прогнозируемый набор топливных продуктов в случае осуществления процесса при определённых условиях: температуре, давлении, объёмной скорости рециркуляции.

Дополнительно можно определять, какие изменения указанных условий сдвинут состав смеси продуктов в одну или другую сторону. Например, повышение температуры в реакторе олигомеризации R2 (или R2L) усилит крекинг углеводородов и образование более лёгких ароматических соединений, что в результате приведёт к более низкой конечной температуре кипения целевого топлива. Более высокое давление, используемое в R2L, приведёт к увеличению длины цепи получаемых среднестиллятных соединений, оказывая также влияние на конечную температуру кипения дизельного топлива. Более высокие объёмные скорости приводят к более высокой температуре вследствие экзотермического эффекта, и в результате образуются более лёгкие соединения (как показано на фиг. 5а и 6а). Более высокие температуры реактора при фиксированной объёмной скорости и давлении отражают аналогичную тенденцию к образованию более лёгких соединений (как показано на фиг. 5б и 6б). Таким образом, можно определить рабочие условия базового реактора, а затем, исходя из этого, регулировать их для получения различных смесей продуктов.

#### Верхний предел кипения

Температуру реакции олигомеризации используют для того, чтобы задать границу кипения топливного продукта, которая определяет предел температуры конца кипения топлива. Например, технические условия на топливо могут предусматривать конечную температуру кипения 340°C или 225°C, или 180°C, и в реакторе можно устанавливать условия, которые приводят к ограничению верхнего состояния кипения конкретной температурой.

Таблица 4

Верхняя температура кипения	Основание	R2 - рабочие условия олигомеризации
С включением C <sub>12</sub>	ТКК 225°C	Базовый реактор – 275 - 325°C (холодный/меньше крекинга)
С включением C <sub>11</sub>	ТКК 215°C	Базовый реактор – 325 - 375°C
С включением C <sub>10</sub>	ТКК 200°C	Базовый реактор – 400°C

		(горячий/больше крекинга)
С включением C <sub>18</sub>	Среднее цетановое число	Базовый реактор R2– (горячий/больше ароматических соединений)
С включением C <sub>17</sub>	Лучшая температура застывания	Базовый реактор R2– (менее горячий)
С включением C <sub>16</sub>	Высокое цетановое число	Базовый реактор R2– (холодный/меньше ароматических соединений)

### Нижний предел кипения

При использовании одноступенчатого испарительного барабана с заданным пределом температуры паро-жидкостной смеси можно устанавливать любую нижнюю границу для жидкого топлива без использования дорогостоящих криогенных или сложных многоступенчатых фракционирующих колонн. Температуру испарительного барабана устанавливают в предварительно определённой точке, например, для C<sub>4</sub>, бутана (высокое значение RVP), на предпочтительной границе смеси жидкость/пар. Уровень точности можно повышать путём использования 2-ступенчатого барабана.

Таблица 5

Нижняя температура кипения	Основание	Температура границы испарения
С включением C <sub>4</sub>	Высокое RVP	установлено испарение при 0°C
С включением C <sub>5</sub>	Среднее RVP	установлено испарение при 27°C
С включением C <sub>6</sub>	Низкое RVP	установлено испарение при 50°C
С включением C <sub>7</sub>	Погон ароматических соединений	установлено испарение при 105°C
С включением C <sub>9</sub>	Высокое цетановое число	установлено испарение при 125°C
С включением C <sub>10</sub>	Высокое цетановое число	установлено испарение при 150°C

### Бензольный удар

Известно, что реакция термического олефинирования в определённой степени обуславливает образование бензола, который имеет допустимый предел содержания в топливах. Соответственно, в процессе LG2F используется паро-жидкостной ударный испарительный барабан, настроенный на 75°C для улавливания любых лёгких ароматических соединений, выходящих из реактора термического олефинирования. Поскольку C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-углеводороды, как правило, крекируются в C<sub>5</sub>-соединения и меньше, главным исключением из этого правила является образование жидкого ароматического продукта C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (хотя и ценится на выборочных рынках), который затем может в значительной степени удаляться из конечного топлива. Указанное соединение можно представлять на рынке как продукт БТК или подвергать взаимодействию с олефинами для

получения  $C_{7+}$ -алкилароматических соединений с целью повышения октанового числа бензина.

#### Содержание ароматических соединений в бензине

Температуру реакции олигомеризации используют для предварительного определения уровня активации, который влияет непосредственно на образование ароматических соединений. Соответственно, бензиновые композиции с более высоким октановым числом проявляют тенденцию к содержанию ароматических  $C_7$ - $C_{10}$ -соединений до 50%.

В результате это приводит к следующим рабочим условиям:

Таблица 6

Уровень активации	Основание	Ароматические соединения в бензине
Высокий	Высокое октановое число (ОЧИ > 95)	До 55% ароматических $C_{7+}$ -соединений; базовая линия + 60 - 100°C
Средний	Среднее октановое число (ОЧИ > 91)	До 20% ароматических $C_{7+}$ -соединений; базовая линия + 20 - 60°C
Низкий	Низкое октановое число (ОЧИ > 89)	До 15% ароматических $C_{7+}$ -соединений; базовый реактор при 320°C

#### Содержание ароматических соединений в дистилляте

Температуру реакции олигомеризации используют для предварительного определения уровня активации, который оказывает непосредственное воздействие на образование ароматических соединений. Соответственно, для композиций с более высоким цетановым числом благоприятным является пониженное содержание ароматических соединений, составляющее меньше 25%. Содержание ароматических соединений в дизельном топливе ограничивается таким образом, чтобы оно не превышало 35%, а присутствие ароматических  $C_{16+}$ -соединений может снижать показатель цетанового числа. Поэтому спектр дизельного топлива, как правило, нацелен на соединения  $C_9 - C_{16}$ -диапазона, а содержание ароматических соединений ограничивается величиной <35%, что в результате приводит к следующим рабочим условиям:

Таблица 7

Уровень активации	Основание	Ароматические соединения в дистилляте
Высокий	Низкое цетановое число (> 40)	До 35% ароматических $C_{9+}$ -соединений в дистилляте; базовая линия + 100 - 175°C
Средний	Среднее цетановое число (> 45)	До 30% ароматических $C_{9+}$ -соединений в дистилляте; базовая линия + 50 - 100°C
Низкий	Высокое цетановое число (> 50)	До 25% ароматических $C_{9+}$ -соединений в дистилляте; базовые условия в реакторе

Показатели бензина измеряли для случая использования этилена в базовом реакторе, работающем при 320°C, атмосферном давлении (0 фунт/кв. дюйм изб.) и WHSV, равной 0,75. Графики объёмной скорости с использованием данных по алифатическим и ароматическим соединениям выполняли для атмосферного давления (0 фунт/кв. дюйм изб.) и температур 284°C, 293°C, 318°C и 343°C. Все результаты демонстрируют основополагающие принципы определения соответствующих рабочих условий реактора R2 для получения качественных топлив. Реальные рабочие параметры будут изменяться в зависимости от сырьевого потока. Получение дизельных топлив следует тем же основным химическим и термодинамическим принципам, что и реакции бензинового спектра.

Контролирование рабочих параметров (температура, давление, объёмная скорость) может непосредственно влиять на общее количество и диапазон молекул, образующихся на установке каталитической олигомеризации. Температура напрямую влияет на уровень крекинга, который имеет место в ходе олигомеризации. Повышенная температура вызывает протекание более интенсивного крекинга, который будет приводить к образованию меньших молекул. Пониженная температура будет обеспечивать образование молекул с более длинной цепью, так как они будут крекироваться в меньшей степени при одновременном протекании связывания в прежней степени.

Высокие давления являются предпочтительными для образования соединений дизельного диапазона, поскольку более высокая концентрация газа будет предоставлять больше возможностей для связывания. Большее количество молекул будет локально занимать данную область при высоком давлении, позволяя протекать большему числу реакций в данных временных рамках. Изменение давления будет непосредственно влиять на температуру кипения продукта, так как более высокое давление будет приводить к образованию более длинных молекул. Однако большее число реакций вследствие высокого давления будет значительно повышать экзотермичность, поэтому для сведения к минимуму крекинга потребуется отводить энергию по мере её выделения.

То же самое применимо к объёмной скорости, при этом повышенная объёмная скорость приводит к меньшей продолжительности времени пребывания на катализаторе, но к большему числу реакций в секунду, которые также будут повышать температуру. При высоких объёмных скоростях рост цепи может уменьшаться за счёт расходования повышенного количества выделяющегося тепла. Таким образом, путём надлежащего управления теплом можно динамично регулировать совокупность продуктов, распределение и конечную температуру кипения при одновременном изменении давления и объёмной скорости.

### Промышленная значимость

Процесс и система LG2F позволяет предприятиям среднего звена или нефтеперерабатывающим заводам получать топлива с высокими эксплуатационными характеристиками, которые адаптированы для удовлетворения постоянно меняющимся промышленным критериям качества в тех областях, где осевшие на рынке лёгкие углеводороды недоступны для традиционных цепочек поставок топлив. Рынок конденсатов NGL в США в настоящее время отклоняет приблизительно 407 000 барр./день этана (~ 10% от общей добычи конденсатов NGL), продавая этан в виде природного газа там, где не существует рынка этана, вопреки более высокому волюметрическому значению БТЕ (BTU) этана.

Устранение режима «отклонения этана» открывает возможность для более экономически эффективного производства бензиновых и дизельных топлив из конденсатов NGL и линий потоков, отвергаемых иным образом, закрытых в скважинах или сжигаемых на факеле запасов газообразного метана. Способ LG2F также предлагает низкочувствительный путь повышения ценности этана, пропана и соединений бутан+ до значений топлив с высокими эксплуатационными характеристиками. Получение бензина и дизельного топлива по стандартам качества сокращает ненужные расходы на логистику и позволяет топливам входить в рынки через существующие цепочки поставок конечных товарных топлив.

Реакцию (R1) термического олефинирования способа LG2F наряду с химической реакцией (R2) и циркуляционной петлёй можно использовать независимо и можно взаимозаменяемо адаптировать на основе состава источника сырья и желаемых конечных продуктов для получения компонентов смешения бензина и/или дизельного топлива. Данный способ является гибким, чтобы позволять устанавливать рабочие условия в реакторе с целью получения желаемых компонентов смешения и характерных особенностей состава для соответствия требованиям к качеству топлива (например, ароматические соединения для октанового числа бензина, цетан для показателя дизельного топлива). Побочные продукты реакции могут включать метан и водород.

Адаптирование воздействий реакций получения бензина и дизельного топлива включает разнообразные факторы, в том числе граничное значение конечной температуры кипения продукта, нижнюю границу кипения продукта, оба из которых основываются на рабочих условиях для любого данного сырьевого потока. Другие факторы включают % масс./масс. ароматических C<sub>6</sub>-соединений, % C<sub>5</sub>-соединений, используемых в бензине (показатель RVP), цетановое число, % ароматических соединений, % C<sub>18+</sub>-соединений и т.д.

Основным признаком способа LG2F является нацеленность на топливные продукты с высокими эксплуатационными характеристиками. Данное изобретение служит для адаптации процесса и рабочих условий под конкретные цели, а не для бессистемного получения потока случайных углеводородов. Например, при ориентации на бензин, следует учитывать, что  $C_4$  и  $C_5$ -соединения обычно имеют более высокое давление паров и более низкие октановые числа, чем предпочтительные  $C_6 - C_{12}$ -соединения, поэтому слишком высокая концентрация  $C_4/C_5$ -соединений в целевом топливе будет приводить к низкокачественному некондиционному топливу. Аналогичным образом, бензин с высокими эксплуатационными характеристиками и содержанием ароматических соединений более 50%, хотя и имеет высокое октановое число, может быть нежелательным в аспекте экологических выбросов. Между тем, другие потребители данного способа могут предпочитать достижение очень высокой концентрации ароматических соединений для реализации на ограниченном рынке – только для использования в качестве компонентов смешения с другими добавочными компонентами (например, перед введением в состав конечного топлива на нефтеперерабатывающем заводе). В другом же примере присутствие избыточного бензола также может подпадать под действующее ограничение определёнными техническими требованиями к топливам. Дизельное топливо требует наличия высокой доли  $C_9 - C_{16}$ -соединений с относительно высокими цетановыми числами; дизельное топливо также требует меньшего содержания соединений с низкой температурой плавления. Соответственно, в данном изобретении предлагается широкое разнообразие технологических вариантов процесса и свобода выбора потребителем конфигурации рабочих условий каталитического процесса для достижения заданных выходов продуктов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Необязательным признаком способа LG2F является получение  $C_4$ - и  $C_5$ -алканов, которые могут быть применимы для повышения летучести и давления паров бензина, хотя зачастую в ущерб значениям октанового числа. Таким образом, некоторые или все  $C_{4-5}$ -алканы могут быть целевыми продуктами для получения их в составе компонента смешения бензина. В качестве альтернативы, можно избегать образования  $C_4$  или  $C_4C_5$ -соединений; в этом случае побочные  $\leq C_4$  или  $\leq C_5$ -продукты процесса направляют на рециркуляцию для дополнительного повышения ценности.

Следует принимать во внимание, что способ LG2F может включать расщеплённые многоитерационные (multi-iterative) варианты как R1, так и R2, что может требовать нескольких циркуляционных петель для оптимальной работы. Как например, R2 можно разделять на две или больше последовательностей реакции с определённой формой

разделения между операциями и после них. Отходящие газы разделения можно объединять или возвращать в цикл независимо и в различные позиции, отличающиеся друг от друга.

#### Продукты процесса LG2F

В процессе LG2F  $C_{2-5}$ -алканы превращаются в широкий диапазон топливных продуктов, образующих высокоценные  $C_{5-24+}$ -углеводородные топлива и компоненты смешения топлив. Это связано с тем, что при использовании данного способа можно получать разнообразные топливные продукты, при этом продукты содержат одно или несколько соединений в пределах  $C_{5-24+}$ -диапазона. Типичный топливный продукт представляет собой компонент смешения бензина, включающий одно или несколько соединений, выбранных из углеводородов, содержащих от 4 до 12 атомов углерода. Другим типичным продуктом является  $C_{9-24+}$ -углеводородный компонент смешения, подходящий для дизельного топлива. В настоящем документе идентифицирован ряд других возможных продуктов процесса LG2F, и отличительным признаком настоящего изобретения является то, что может образовываться широкий диапазон различных топливных продуктов.

Однако это не означает, что стандартные материалы должны включать каждое соединение упомянутого диапазона. Соответственно, употребляемая в настоящем документе ссылка на способ LG2F, обеспечивающий получение топливного продукта, идентифицированного в виде диапазона, например,  $C_{4-12}$ , охватывает как продукт, включающий все углеводороды данного диапазона, а также не все из них, например, 1 или 4 углеводорода из данного диапазона. Аналогичным образом, упоминание диапазона, например, в связи с сырьевым потоком алканов, содержащим  $C_{2-5}$ -алканы, является упоминанием сырьевого потока, содержащего один или несколько  $C_2 - C_5$  алканов.

В конфигурации процесса используется циркуляционная петля с целью получения конкретного диапазона, например,  $C_5 - C_{12}$ -соединений бензина или  $C_9 - C_{20}$ -соединений дизельного топлива для использования в качестве компонентов смешения в высококачественных транспортных топливах. При осуществлении способа LG2F выходы жидких продуктов в случае использования рециркуляции могут находиться в диапазоне, например, от 65% до 95+% в расчёте на исходный сырьевой поток, в зависимости от жёсткости рабочих условий. В данном способе предлагается гибкость в образовании парафиновых молекул с повышенным выходом, или олефиновых молекул и ароматических углеводородов с несколько более низкими выходами для продуктов бензинового диапазона, или в качестве альтернативы, его можно переключать на образование смеси средних дистиллятов (прежде всего, парафинов, олефинов и

ароматических соединений), главным образом, для продуктов диапазона дизельного топлива. Как альтернативный вариант, избыточный метан можно использовать в качестве технологического топлива или возвращать в цикл получения топлив.

#### Компоненты смешения бензина

Один из аспектов способа LG2F специально выполнен с возможностью получения компонентов смешения бензина, как представлено в виде примера в вышеизложенном обсуждении. Употребляемый в настоящем документе термин «компонент смешения бензина» относится к композиции, включающей n-парафины, изопарафины, циклопарафины, олефины и ароматические соединения, содержащие от 4 до 12 атомов углерода. Компоненты смешения бензина на основе данного изобретения предпочтительно содержат 5-12 атомов углерода, а более предпочтительно, содержат 6-11 или 7-10 атомов углерода. Компоненты смешения бензина обычно также имеют в своём составе парафины с разветвлённой цепью и ароматические углеводороды, содержащие от 6 до 11 атомов углерода, предпочтительно от 7 до 10 атомов углерода. В предпочтительных вариантах осуществления способ LG2F приводит к получению продукта, содержащего по меньшей мере около 65% C<sub>5-10</sub>-парафинов с разветвлённой цепью и по меньшей мере 25% соединений ароматических C<sub>7-9</sub>-углеводородов. Следующие ниже примеры дополнительно демонстрируют возможность адаптивирования способа LG2F в зависимости от потока C<sub>2-5</sub>-сырья и желаемого конечного продукта (продуктов).

Таблица 8. Типичный состав бензина

Типичные составляющие бензина	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>
n-парафины	X	X	X	X	O	O	O	O	O
изопарафины	X	X	X	X	X	X	X	O	O
циклопарафины		X	X	X	X	X	X	O	O
олефины		X	X	X	X	X	X	O	O
ароматические соединения			X	X	X	X	X	O	O

Хотя компоненты смешения бензина, описанные в настоящем изобретении как продукты способа LG2F, могут состоять из различных химических соединений, выход соединений на основе данного изобретения не является произвольно-бессистемным. Это достигается, как описано в настоящем документе, среди прочего, путём выбора сырьевых потоков C<sub>2-5</sub>-алканов, рабочих параметров и рециркуляции между реакторами R1 и R2. Производство бензина с высокими эксплуатационными характеристиками требует придерживаться минимального набора условий эксплуатации бензиновых продуктов. Способом LG2F получают, например, топливные композиции и компоненты смешения, включая следующие:

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется исследовательским октановым числом (ОЧИ)  $\geq 95$  без этанола, давлением паров (RVP)  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 13,5$  фунт/кв. дюйм; содержанием ароматических соединений  $\leq 50\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется исследовательским октановым числом (ОЧИ)  $> 95$  без этанола, давлением паров  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 13,5$  фунт/кв. дюйм; содержанием ароматических соединений  $< 55\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется октановым числом  $\geq 91$  [рассчитанным по формуле  $(И+М)/2$ ] без этанола, давлением паров  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 13,5$  фунт/кв. дюйм, содержанием ароматических соединений  $\geq 35\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется октановым числом  $\geq 89$  [рассчитанным по формуле  $(И+М)/2$ ] без этанола, давлением паров  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 13,5$  фунт/кв. дюйм, содержанием ароматических соединений  $\leq 35\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется октановым числом  $\geq 87$  [рассчитанным по формуле  $(И+М)/2$ ] без этанола, давлением паров  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 13,5$  фунт/кв. дюйм, содержанием ароматических соединений  $\leq 30\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

В одном из вариантов осуществления смесь бензиновых соединений характеризуется октановым числом  $\geq 84$  [рассчитанным по формуле  $(И+М)/2$ ] без этанола, давлением паров  $\geq 9$  фунт/кв. дюйм, но  $\leq 15,0$  фунт/кв. дюйм, содержанием ароматических соединений  $\leq 25\%$  масс./масс., а содержанием бензола ниже 1,30% (об./об.), содержанием серы ниже 0,008% (масс./масс.) и конечной температурой кипения  $< 225^\circ\text{C}$ .

С<sub>2-5</sub>-углеводороды в ароматические С<sub>6-8</sub>-соединения

Один из вариантов осуществления способа LG2F выполнен путем выделения каталитической реакции R2 для превращения источников сырья лёгких С<sub>2</sub> – С<sub>5</sub>-олефинов в ароматические углеводороды, содержащие узкий диапазон ароматических С<sub>6</sub>-С<sub>8</sub>-

соединений, предназначенных для применения в качестве высокооктановых компонентов смешения топлив или использования в нефтехимии. Это реализуется путём использования рабочих условий для получения продукции ароматических соединений вплоть до верхнего предела кипения о-ксилола, например, 145°C, и возвращения в цикл всех выделяющихся в испарительном барабане побочных продуктов с температурами кипения ниже температуры кипения бензола, равной 80°C. Продукция ароматических C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-соединений является ценной для нефтехимического рынка как базовый сырьевой поток ароматических соединений, направляемый на фракционирование ароматических соединений, или как альтернативный, если поток продуктов БТК (бензол-толуол-ксилол) вначале подвергают переработке на стадии гидродеалкилирования с целью расщепления и удаления этил-, пропил- и бутилароматических составляющих, оставляя только метилароматические продукты.

#### C<sub>2-5</sub>-углеводороды в ароматические C<sub>7-8</sub>-соединения

Другой вариант осуществления данного изобретения выполнен путем выделения каталитической реакции R2 для превращения источников сырья лёгких C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>-олефинов в ароматические углеводороды, находящиеся в узком диапазоне ароматических C<sub>7</sub> - C<sub>8</sub>-соединений. Опять же, это реализуется путём нацеливания на выпуск продукции ароматических соединений вплоть до верхнего предела кипения о-ксилола, например, 145°C, и возвращения в цикл всех отделяющихся в испарительном барабане побочных продуктов с температурами кипения ниже температуры кипения толуола, равной 110°C. Продукция ароматических C<sub>7</sub> и C<sub>8</sub>-соединений имеет очень высокое октановое число и очень высокую энергетическую плотность в отсутствие бензола, и они применяются как компоненты смешения бензина для достижения соответствия премиальным высокооктановым маркам.

#### C<sub>2-5</sub>-углеводороды в ароматические C<sub>8</sub>-соединения

Ещё один вариант осуществления способа LG2F выполнен путем выделения каталитической реакции R2 для превращения источников сырья лёгких C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>-олефинов в ароматические углеводороды, находящиеся в узком диапазоне только ароматических C<sub>8</sub>-соединений, путём задания рабочих условий для выхода продукции ароматических соединений вплоть до верхнего предела кипения о-ксилола, например, 145°C, и возвращения в цикл всех выделяющихся в испарительном барабане побочных продуктов с температурами кипения ниже температуры кипения п-ксилола, равной 138°C. Продукция ароматических C<sub>8</sub>-соединений будет иметь очень высокое октановое число и очень высокую энергетическую плотность и может быть полезным компонентом смешения бензина для достижения соответствия премиальным высокооктановым маркам. В

дополнение к этому, указанные  $C_8$ -соединения могут иметь добавочную ценность для нефтехимического рынка, особенно если их получают на стадии гидродеалкилирования с целью расщепления и удаления любых близкокипящих этилароматических составляющих и получения метилароматических продуктов.

#### $C_{2-5}$ -углеводороды в ароматические $C_{7-9}$ -соединения

Один из вариантов осуществления данного изобретения выполнен путем выделения каталитической реакции R2 для превращения источников сырья лёгких  $C_2 - C_5$ -олефинов в ароматические углеводороды, находящиеся в  $C_7-C_9$ -диапазоне, путём определения рабочих условий для выпуска продукции ароматических соединений вплоть до верхнего предела кипения триметилбензолов, например,  $175^\circ C$ , и возвращения в цикл всех отделяющихся в испарительном барабане побочных продуктов с температурами кипения ниже температуры кипения толуола, равной  $110^\circ C$ . Продукция ароматических  $C_7 - C_9$ -соединений будет иметь очень высокое октановое число и очень высокую энергетическую плотность, без присутствия бензола, и может быть полезным компонентом смешения бензина для достижения соответствия премиальным высокооктановым маркам.

#### $C_{2-5}$ -углеводороды в изооктан

Одна из специальных технологий получения высокооктановых компонентов смешения бензина состоит в использовании способа LG2F в усечённой форме – путём настраивания рабочих условий каталитической химической реакции R2 на целевую верхнюю температуру в потоке желаемых продуктов. Все лёгкие углеводородные газы, кипящие ниже нижнего предела целевой температуры кипения, возвращают в цикл, создавая желаемый диапазон продукта. Указанная технология позволяет получать простой узкий диапазон желательных углеводородов, которые могут быть особенно ценными для процесса составления топливных смесей конкретной производственной мощности способа LG2F.

Одним из таких примеров выбора возможности является ориентирование на изобутан, высокооктановое соединение, обычно используемое для увеличения давления паров (RVP) при составлении бензиновой смеси, но также используемый и в качестве источника сырья для любого традиционного процесса алкилирования парафинов. Каталитическая химическая реакция R2 благоприятствует образованию парафинов с разветвлённой цепью, что снижает вероятность получения n-парафинов, которые кипят по обе стороны от изобутана. Соответственно, в результате осуществления целенаправленной реакции R2 способа LG2F, изобутан ( $C_4H_{10}$ ) можно отделять с использованием разделительного сосуда высокого давления. Целевым является узкий

интервал кипения между  $-40^{\circ}\text{C}$  и  $-2^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении, которое можно повышать для частичного ожижения потока и извлечения  $\text{C}_4$ -изопарафинов. Все лёгкие компоненты, кипящие ниже  $-40^{\circ}\text{C}$  (а именно, этан и пропан) возвращают в цикл для достижения максимального выхода разветвлённых парафинов, кипящих в пределах указанного температурного интервала.

В аналогичном примере реактор R1 термического олефинирования способа LG2F данного изобретения можно нацеливать на получение любого сочетания  $\text{C}_3 - \text{C}_5$ -олефинов (пропена, бутена и/или амилена) из любых лёгких газообразных  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$ -алканов, которое затем можно применять непосредственно на любой традиционной установке алкилирования парафинов с дополнительной подачей изобутана (из любого источника) для получения высокооктановых парафиновых углеводородов с разветвлённой цепью, в частности, 2,2,4-триметилпентана (изооктана).

В комбинированном примере реакцию R1 термического олефинирования способа LG2F можно осуществлять с использованием любых газообразных  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$ -алканов для получения  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$ -олефинов. Поток  $\leq \text{C}_3$ -углеводородов можно извлекать и перерабатывать по реакции R2 (с возможностью добавления дополнительных потоков лёгких олефинов), нацеленной на получение изобутана или изобутена, как описано выше. Любые  $\text{C}_{6+}$ -побочные продукты реакции R1 можно улавливать при помощи паро-жидкостного удара для получения добавочного бензина или их повторного использования. Данная, специально созданная конфигурация приводит к формированию существенно важных сырьевых потоков, необходимых для поступления на алкилирование парафинов.

#### Компоненты смешения дизельного топлива

Дизельное топливо имеет несколько ключевых эксплуатационных характеристик, которые зависят от химического состава топлива. Дизельные топлива, как правило, состоят из n-парафинов, изопарафинов, циклопарафинов и ароматических соединений в таком сочетании, чтобы удовлетворять ключевым эксплуатационным требованиям к топливу. Например, в дизельном двигателе цетановое число является мерой скорости воспламенения от сжатия после впрыска топлива, а также качества горения топлива в камере сгорания. Соответственно, дизельное топливо с высокими эксплуатационными показателями предпочтительно должно характеризоваться совокупным значением цетанового индекса (по стандарту ASTM D613) по меньшей мере от 40 до 60.

В дополнение к этому, в дизельном топливе также весьма желательны очень низкие концентрации серы для устранения нормативного коррозионного износа и предотвращения проблем для работы системы контроля выбросов двигателя. Реактивное и дизельное топливо, оба полученные из средних дистиллятов, имеют много общих

характерных особенностей. Смотрите фиг. 7 и фиг. 8. Однако в соответствии с международными топливными стандартами ASTM требуются результаты различных испытаний топлив на основе эксплуатационных характеристик, оказывающие влияние на цетановое число, смазывающую способность, вязкость, текучесть при низкой температуре, содержание серы, теплотворную способность и много другое. Требования к эксплуатационным характеристикам представляют собой то, что обуславливает требования к составу и рабочим условиям для получения желаемого топлива.

Как правило,  $C_{9+}$ -н-парафины, изопарафины и циклопарафины имеют более высокие цетановые числа, чем ароматические соединения, и являются ключевыми составляющими компонентов смешения дизельного топлива в целях достижения высоких цетановых чисел (например, 40 – 60) для хороших показателей топлива. Цетановые числа различных н-парафинов приведены ниже в таблице 8.

Таблица 9.  $C_{9+}$ -н-парафиновые соединения с наиболее высокими цетановыми числами

$C_9 - C_{20}$ -н-парафины	Формула	Температура кипения (°C)	Температура плавления (°C)	Цетановое число #
н-НОНАН	$C_9H_{20}$	150	-48	72
н-ДЕКАН	$C_{10}H_{22}$	174	-30	76
н-УНДЕКАН	$C_{11}H_{24}$	196	-26	81
н- ДОДЕКАН	$C_{12}H_{26}$	216	-10	87
н-ТРИДЕКАН	$C_{13}H_{28}$	235	-5	90
н-ТЕТРАДЕКАН	$C_{14}H_{30}$	254	6	95
н-ПЕНТАДЕКАН	$C_{15}H_{32}$	271	10	96
н-ГЕКСАДЕКАН	$C_{16}H_{34}$	287	18	100
н-ГЕПТАДЕКАН	$C_{17}H_{36}$	302	22	105
н-ОКТАДЕКАН	$C_{18}H_{38}$	316	28	106
н-НОНАДЕКАН	$C_{19}H_{40}$	336	32	110
н-ЭЙКОЗАН	$C_{20}H_{42}$	344	36	110

Однако, хотя  $C_{14+}$ -н-парафины имеют высокие цетановые числа, их температуры плавления выше низких температур окружающей среды. Смотрите таблицу 10. Специальные испытания на температуру застывания, температуру помутнения и температуру закупорки холодного фильтра часто требуют уменьшения содержания более тяжёлых н-парафиновых соединений в средних дистиллятах (зачастую путём депарафинизации) для улучшения хладотекучести и работоспособности дизельного топлива. В дополнение к этому, н-парафины характеризуются более низкой волюметрической (объемной) теплотворной способностью (БТЕ/гал (btu/gal)) в сравнении с ароматическими соединениями.

Таблица 10. Температуры плавления  $C_{14+}$ -н-парафиновых соединений

$C_9 - C_{20}$ -н-парафины	Формула	Температура кипения ( $^{\circ}C$ )	Температура плавления ( $^{\circ}C$ )	Цетановое число #
н-НОНАН	$C_9H_{20}$	150	-48	72
н-ДЕКАН	$C_{10}H_{22}$	174	-30	76
н-УНДЕКАН	$C_{11}H_{24}$	196	-26	81
н- ДОДЕКАН	$C_{12}H_{26}$	216	-10	87
н-ТРИДЕКАН	$C_{13}H_{28}$	235	-5	90
н-ТЕТРАДЕКАН	$C_{14}H_{30}$	254	6	95
н-ПЕНТАДЕКАН	$C_{15}H_{32}$	271	10	96
н-ГЕКСАДЕКАН	$C_{16}H_{34}$	287	18	100
н-ГЕПТАДЕКАН	$C_{17}H_{36}$	302	22	105
н-ОКТАДЕКАН	$C_{18}H_{38}$	316	28	106
н-НОНАДЕКАН	$C_{19}H_{40}$	336	32	110
н-ЭЙКОЗАН	$C_{20}H_{42}$	344	36	110

В отличие от бензиновых поршневых двигателей с искровым зажиганием, которые зависят от того, как  $C_7$ - $C_9$ -высокооктановые ароматические соединения замедляют раннее воспламенение,  $C_{10}$ - $C_{20}$ -ароматические соединения обеспечивают термическую стабильность дизельных двигателей, теплотворную способность (БТЕ/галлон) и желательные характеристики набухания эластомера. К сожалению, указанные ароматические соединения, как правило, имеют низкие цетановые числа, что может препятствовать достижению эффективных показателей работы дизельного двигателя. Правильный баланс между ароматическими и алифатическими соединениями будет влиять на эксплуатационные характеристики компонента смешения дизельного топлива. Смотрите таблицу 11.

Таблица 11. Цетановые числа  $C_{10+}$ -ароматических соединений

$C_{10}$ - $C_{20}$ -ароматические соединения	Формула	Температура кипения ( $^{\circ}C$ )	Температура плавления ( $^{\circ}C$ )	Цетановое число #
н-БУТИЛБЕНЗОЛ	$C_{10}H_8$	183	-88	6
1-МЕТИЛНАФТАЛИН	$C_{11}H_{10}$	245	-30	0
н-ПЕНТИЛБЕНЗОЛ	$C_{11}H_{16}$	205	-75	8
н-ГЕКСИЛБЕНЗОЛ	$C_{12}H_{18}$	226	-61	19
н-ГЕПТИЛБЕНЗОЛ	$C_{13}H_{20}$	246	-48	35
1-н-БУТИЛНАФТАЛИН	$C_{14}H_{16}$	289	-20	6
н-ОКТИЛБЕНЗОЛ	$C_{14}H_{22}$	264	-36	32
н-НОНИЛБЕНЗОЛ	$C_{15}H_{24}$	282	-24	50
н-ДЕЦИЛБЕНЗОЛ	$C_{16}H_{26}$	298	-14	
н-УНДЕЦИЛБЕНЗОЛ	$C_{17}H_{28}$	313	-5	
2-н-ОКТИЛНАФТАЛИН	$C_{18}H_{24}$	352	-2	18
н-ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛ	$C_{18}H_{30}$	328	3	68
н-ТРИДЕЦИЛБЕНЗОЛ	$C_{19}H_{32}$	341	10	
н-ТЕТРАДЕЦИЛБЕНЗОЛ	$C_{20}H_{34}$	354	16	72

С учётом вышесказанного, желательно уметь получать компоненты смешения дизельного топлива, которые содержат, прежде всего, компоненты с высоким цетановым

числом (например,  $C_9$ - $C_{16}$ -*n*-парафины) при меньших заданных количествах ароматических соединений (например,  $C_9$ - $C_{16}$ ), пониженные температуры плавления которых способствуют повышению хладотекучести топлива.

Продуктом реакций R1 и R2 также являются олефины, и они играют ключевую роль в компонентах смешения дизельных топлив. Цетановые числа  $C_9$ - $C_{20}$ -олефинов являются умеренно высокими (выше 50), а температуры плавления  $C_9$ - $C_{15}$ -соединений по сравнению с температурами окружающей среды проявляют тенденцию к понижению, что способствует улучшению хладотекучести, делая их идеальными соединениями для дизельного топлива. Смотрите таблицу 12.

Таблица 12

Олефиновые соединения	Формула	Температура кипения (°C)	Температура плавления (°C)	Цетановое число #
НОНЕН-1	$C_9H_{18}$	146,87	-81	51
ДЕЦЕН-1	$C_{10}H_{20}$	170,57	-66	56
УНДЕЦЕН-1	$C_{11}H_{22}$	192,67	-49	65
ДОДЕЦЕН-1	$C_{12}H_{24}$	213,36	-35	71
ТРИДЕЦЕН-1	$C_{13}H_{26}$	232,78	-13	
ТЕТРАДЕЦЕН-1	$C_{14}H_{28}$	251,10	-12	80
ПЕНТАДЕЦЕН-1	$C_{15}H_{30}$	268,39	-3	
ГЕКСАДЕЦЕН-1	$C_{16}H_{32}$	284,87	4	86
ГЕПТАДЕЦЕН-1	$C_{17}H_{34}$	300,33	11	
ОКТАДЕЦЕН-1	$C_{18}H_{36}$	314,82	14	90
НОНАДЕЦЕН-1	$C_{19}H_{38}$	329,10	23	
ЭЙКОЗЕН-1	$C_{20}H_{40}$	342,40	26	

Указанные варьирующиеся факторы и требования к топливам обуславливают гибкость в составах дизельных топлив. Один из аспектов способа LG2F разработан специально для получения компонентов смешения дизельного топлива. Употребляемый в настоящем документе термин «компонент смешения дизельного топлива» относится к композиции, содержащей *n*-парафины, изопарафины, циклопарафины, олефины и ароматические соединения, содержащие от 9 до 24 атомов углерода. Компоненты смешения дизельного топлива предпочтительно содержат 10-20 атомов углерода, предпочтительно, имеют в своём составе меньше 35 масс.% ароматических углеводородов, а более предпочтительно, меньше 30 масс.%. Следующее ниже обсуждение дополнительно демонстрирует возможность адаптирования способа LG2F в зависимости от  $C_{2-5}$ -сырьевого потока и желаемого дизельного продукта (продуктов).

Данное изобретение можно адаптировать путём изолирования химической реакции R2 способа LG2F с целью превращения источников сырья, обогащённых лёгкими  $C_2$ - $C_5$ -олефинами, в любой диапазон среднестиллятных  $C_9$ - $C_{24}$ -углеводородов, используемых в реактивном топливе/керосине, топочном мазуте, судовом газойле и, в идеальном случае,

для составления смеси высококачественного дизельного топлива. При использовании обогащённого олефинами сырья, поступающего из любого источника, в реакторе R2 способа LG2F для получения компонентов смешения дизельного топлива, в результате протекания кислотной химической реакции на выходе образуется широкий спектр парафиновой, изопарафиновой, циклопарафиновой, олефиновой и ароматической продукции в рамках нормального (гауссова) распределения. Распределение конечного продукта может быть широким (например, C<sub>9</sub>-C<sub>24+</sub>) или суженным (например, C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub>), в зависимости от желаемых эксплуатационных характеристик среднестиллятного компонента смешения.

Например, один из вариантов осуществления направлен на получение продукта R2 способа LG2F за счёт установки рабочих условий для образования углеводородов вплоть до верхнего предела кипения n-гексадекана, например, 295°C, и возвращения в цикл всех выделяющихся в испарительном барабане побочных продуктов с температурами кипения немного выше температуры кипения C<sub>9</sub>-n-нонана, например, 145°C. Это будет приводить к получению компонента смешения с очень высоким цетановым числом и ограниченной необходимостью в депарафинизации. Это может быть очень полезный компонент смешения премиального дизельного топлива, особенно, при переработке в отсутствие каких-либо серных загрязнителей (например, при использовании возможных видов сырья в виде лёгких C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-газов, поступающих с процесса крекинга I2FE длинноцепных соединений). Парафины с меньшим числом атомов углерода имеют низкие температуры замерзания, что улучшает текучесть топлива в холодную погоду (температуру застывания). Многие другие рабочие условия реактора R2 процесса LG2F также можно изменять для оптимизации эксплуатационных топливных характеристик (например, цетанового числа, температуры застывания, плотности, теплоты сгорания, термической стабильности и т.д.) продукта R2 как компонента смешения в сравнении с другими возможными среднестиллятными компонентами смешения. Реакции R1 и R2 способа LG2F можно использовать вместе в циркуляционной петле или отдельно, в зависимости от доступности газовых сырьевых потоков лёгких алканов или алкенов. Оценка требований к среднестиллятному продукту в связи с доступным качеством сырьевого потока будет определять заданные рабочие условия и выходы продуктов при осуществлении процесса LG2F. В таблице 8 приведён диапазон изменения числа углеродных атомов, который будет включать n-парафины, изопарафины, циклопарафины, олефины и ароматические соединения, обнаруженные в среднестиллятных топливах. Использование рабочих условий для выбора верхней и нижней температуры кипения непосредственно влияет на получаемые цетановые числа, температуру плавления и

свойства текучести полностью углеводородного компонента смешения. Выбор 3 диапазонов числа углеродных атомов C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> приводит к достижению превосходных характеристик текучести при низкой температуре, при выборе C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> имеется пониженное цетановое число, выбор C<sub>12</sub>–C<sub>16</sub> представляет эксклюзивную смесь дизельного топлива с очень высокими значениями цетанового числа.

Таблица 13. Целевые C<sub>9-20</sub>-парафины, олефины и ароматические соединения

Атомы углерода #	Широкий спектр	Текучесть при низкой температуре	Смесь для потребителя	Высокое цетановое число
9	X	X		
10	X	X	X	
11	X	X	X	
12	X	X	X	X
13	X	X	X	X
14	X	X	X	X
15	X		X	X
16	X		X	X
17	X		X	
18	X		X	
19	X		X	
20	X		X	
21	X			
22	X			
23	X			

Один из вариантов осуществления способа LG2F выполнен с возможностью получения узкого диапазона высокоцетановых C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub>-парафинов с небольшим количеством низкоплавких соединений, в результате чего сводится к минимуму какая-либо потребность в депарафинизации. Данный продукт является желательным компонентом смешения дизельного топлива благодаря его скорости запуска, чистому сгоранию и текучести при низкой температуре.

Примеры. Компоненты смешения дизельного топлива

Тот же самый процесс LG2F с полной рециркуляцией можно воплощать в условиях получения любого целевого диапазона углеводородов (например, C<sub>9+</sub>), предназначенного для использования в качестве среднего дистиллята, судового топлива, реактивного топлива или компонентов смешения дизельного топлива. В реакции термического олефинирования образуется спектр углеводородов, обогащённых C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-олефинами, а в химическом реакторе с кислотным катализатором используются рабочие условия, которые благоприятствуют образованию C<sub>9</sub>–C<sub>24+</sub>-диапазона углеводородных соединений, используемых в компонентах смешения дизельного топлива, в значительной степени путём димеризации, тримеризации и т.д. прореагировавших C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>-олефиновых соединений. Выбор C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-диапазона молекул, образующихся в результате каталитической

реакции R2, для возвращения в цикл или повторного использования ароматических соединений и установка соответствующих рабочих условий (Т, Р, WHSV) позволяет достигать заданного выхода среднего дистиллята с высоким цетановым числом и низкими значениями температуры застывания, идеального для компонентов смешения дизельного топлива. Побочные продукты реакции включают метан, водород и добавочные ароматические соединения.

В одном из вариантов осуществления сырьевой поток R2 содержит  $\geq 60\%$  масс./масс. этена и подвергается воздействию каталитической реакции при высоком давлении и низкой температуре, немного выше энергии активации для обеспечения возможности дополнительного теродинамического контроля реакции. В данном варианте осуществления используется интегрированный механизм охлаждения/разбавления и/или дезактивации реагента для сведения к минимуму экзотермической реакции.

В одном из вариантов осуществления сырьевой поток R2 содержит  $\geq 40\%$  масс./масс. этена и  $\geq 10\%$  пропена и подвергается воздействию каталитической реакции при высоком давлении и низкой температуре, немного выше энергии активации для обеспечения возможности дополнительного теродинамического контроля реакции. В данном варианте осуществления используется интегрированный механизм охлаждения/разбавления и/или дезактивации реагента для сведения к минимуму экзотермической реакции.

В одном из вариантов осуществления сырьевой поток R2 содержит  $\geq 50\%$  масс./масс. любого C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-олефина и подвергается воздействию каталитической реакции при высоком давлении и низкой температуре, немного выше энергии активации для обеспечения возможности дополнительного теродинамического контроля реакции. В данном варианте осуществления используется интегрированный механизм охлаждения/разбавления и/или дезактивации реагента для сведения к минимуму экзотермической реакции.

В одном из вариантов осуществления сырьевой поток R2 содержит  $\geq 50\%$  масс./масс. любого C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-олефина и подвергается воздействию каталитической реакции при высоком давлении и низкой температуре, немного выше энергии активации для обеспечения возможности дополнительного теродинамического контроля реакции. В данном варианте осуществления используется интегрированный механизм охлаждения/разбавления и/или дезактивации реагента для сведения к минимуму экзотермической реакции.

В одном из вариантов осуществления сырьевой поток R2 содержит  $\geq 50\%$  масс./масс. любого C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-олефина и подвергается воздействию каталитической реакции

при высоком давлении и низкой температуре, немного выше энергии активации для обеспечения возможности дополнительного термодинамического контроля реакции. В данном варианте осуществления используется интегрированный механизм охлаждения/разбавления и/или дезактивации реагента для сведения к минимуму экзотермической реакции.

#### Побочные продукты

Во всех вариантах воплощения способа LG2F побочными продуктами реакции термического олефинирования являются избыточный метан и водород. Поскольку метан и водород являются нереакционноспособными в процессе LG2F, не существует никакого ограничения на их присутствие в сырьевом потоке лёгких углеводородных газов.

В соответствии с выбором рабочих и экономических условий, в процессе LG2F будут образовываться различные количества метана (например, 5-20%), который может находить применение в качестве технологического топлива, особенно на отдалённых рабочих местах, или возвращаться в обмен на деньги в виде сухого газа в трубопроводы или на нефтеперерабатывающие заводы. В зависимости от качества источника  $C_2+$ -сырья, в способе LG2F предусматривается возможность извлечения избыточного метана и водорода путём мембранного разделения. Побочный продукт метан можно также возвращать в цикл через установку МТО для доведения до максимума выходов конечных продуктов, образующихся из данного сырьевого потока лёгких газов.

Получаемый  $H_2$  является весьма желательным, если повторно используется в виде побочного продукта, особенно в случаях применения в нефтепереработке и нефтехимии. Если мембранное разделение невыполнимо, то для предотвращения накопления побочных продуктов можно отводить отдувочный поток того же состава, что и в циркуляционной петле.

#### Средние дистилляты – $R2^L$

##### Каталитическая реакция при низком давлении/высоком давлении

Последовательность каталитических реакций способа LG2F также может быть выполнена с возможностью объединения последовательности реакций при низком давлении и при высоком давлении для нацеливания конверсии лёгких олефиновых газов (например,  $C_2-C_5$ ), образующихся в результате реакции термического олефинирования, на химическое превращение в компоненты с более длинной цепью через промежуточное низкомолекулярное связывание. Указанный способ регулирования давления и конверсии приводит к получению высококачественных дистиллятов, используемых конкретно в средних дистиллятах, реактивном топливе и компонентах смешения дизельного топлива, с дополнительным контролем качества путём использования каталитической реакции при

высоком давлении последовательно после каталитического реактора низкого давления.

В одном из таких вариантов осуществления реакция R1 термического олефинирования протекает в режиме поступления обогащённых C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алканами лёгких газов при высоких температурах (например, выше 700°C) и низком давлении (например, 0-200 фунт/кв. дюйм изб.) с образованием смешанного газообразного продукта, обогащённого C<sub>2+</sub>-олефинами. Упомянутые газы охлаждаются и поступают в начальный каталитический реактор R2, который работает при температурах около 200 – 500°C и низком давлении (например, 0-200 фунт/кв. дюйм изб.) во избежание применения дорогостоящих технологий сжатия. Использование R2 в режиме со скоростью WHSV выше 30 и временем пребывания <1,0 секунды приводит к образованию многих молекулярных сочетаний (димеров, тримеров и т.д.) в выходящем газофазном потоке R2.

Далее по схеме после R2 используется компрессор и теплообменник предварительного нагрева для сжатия газофазного потока, поступающего в испарительный барабан фазового разделения, в результате чего улавливают сконденсировавшиеся жидкости, метан и водород отделяют или отдувают, а остаточные лёгкие C<sub>2</sub> - C<sub>4+</sub>-газы возвращают обратно в R1. Жидкую фазу, полученную из сконденсированного выходящего потока реактора R2, которая содержит C<sub>4+</sub>-углеводороды (подходящие для бензина марки Y), можно дополнительно нагнетать насосом, работающим при давлении от 100 до 1000+ фунт/кв. дюйм изб., в другой реактор R2<sup>L</sup> олигомеризации для переработки. Реактор R2<sup>L</sup> работает при аналогичных температурах (например, 150 – 300°C), и в нём используется цеолитный катализатор, который может являться таким же, что и используемый в R2, или другим, но в среде под высоким давлением, что приводит к реакции при высокой концентрации. Данная реакция, протекающая при высокой концентрации, максимально увеличивает образование длинноцепных молекул (например, C<sub>8+</sub>, которые являются идеальными для различных средних дистиллятов). В результате реакций R2<sup>L</sup> образуется выходящий поток, который затем претерпевает разделение пар/жидкость в испарительном барабане с целью удаления C<sub>4</sub> и более лёгких газообразных компонентов для возвращения обратно в цикл верхнего потока R2<sup>L</sup> и приводит к получению компонентов смешения дизельного топлива или целевого C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-бензина с высокими эксплуатационными характеристиками. Данный каталитический способ при низком давлении/высоком давлении обеспечивает более контролируемое связывание лёгких олефиновых газов с образованием длинноцепных молекул, улучшая таким образом достижение заданных свойств средних дистиллятов, особенно тех, что используют в любом целевом диапазоне C<sub>9</sub>-C<sub>16+</sub>-компонентов смешения дизельного топлива или компонентов смешения бензина с заданными свойствами.

Смотрите фиг. 9.

Аналогично описанной ранее последовательности из двух реакций (R1 и R2), существует также приемлемая конфигурация для двух реакций R2 олигомеризации (здесь отображены как R2 и R2L), действующая последовательно с конфигурацией, функционирующей при низком и высоком давлении, для повышения молекулярной концентрации, улучшая таким образом реакции образования соединений с более длинной цепью, направленные на получение топлив.

Аналогичным образом сырьевой поток реактора R1 состоит из указанных C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-лёгких алкановых компонентов, которые делают процесс продуктивным. Данные алканы объединяют с рециркуляционными лёгкими алканами, которые не реагируют или образуются далее по ходу потока. После этого объединённое сырьё предварительно нагревают в теплообменнике (E-100) рециркуляционным газом, выпускаемым из R1, а затем подают в реактор (R1) термического олефинирования. R1 имеет рабочие условия, аналогичные описанным в предшествующих вариантах осуществления, в которых данную высокотемпературную реакцию проводят при температуре от 600 до 1100°C и давлении 0-1500 фунт/кв. дюйм изб. Продукты реактора R1 состоят из алкенов, образовавшихся в результате термического дегидрирования, которые подходят для следующего звена реакций. Выход реактора сообщается по теплу с E-100 в ходе теплообмена, как изложено ранее. Ожидается, что после перекрёстного теплообмена поток потребует дополнительного охлаждения перед поступлением в каталитический реактор (R2) олигомеризации. E-101 будет дополнительно охлаждать данный поток до соответствующей рабочей температуры и достижения давления, подходящих для реактора R2. R2 функционирует в основном для димеризации, тримеризации и тетрамеризации входящих олефиновых компонентов с целью получения частично конденсирующегося потока при высоком давлении.

После этого выходящий поток реактора R2 объединяют с рецикловым потоком, образующимся далее по схеме в конечном испарительном барабане (D-101). Высота всасывания компрессора C-100 должна быть достаточной для возвращения в цикл сжатого газа из размещённого ниже по ходу потока барабана, в противном случае может потребоваться дополнительное сжатие. Затем объединённый поток сжимают до давления, приводящего к некоторому начальному ожижению C<sub>3+</sub>-компонентов (200–1000 фунт/кв. дюйм изб.), который далее дополнительно сжижают в холодильнике (E-102). Следует принимать во внимание, что может иметь место дополнительное сопряжение тепла для большего подогрева сырья, поступающего в первый реактор, так как температура заметно повысится после сжатия. Испарительный сепаратор (D-100) используют для удаления

любых парообразных лёгких алканов, которые можно дополнительно перерабатывать в реакторе R1. Поток лёгких алканов, который содержит в основном этан, пропан, метан и водород, подают в компрессор (C-101) для обеспечения протекания совместимого потока через циркуляционную петлю. C-101 может быть необязательным, в зависимости от рабочих условий, и упомянутый газ высокого давления может иметь достаточный напор для протекания по петле, не требуя внешней помощи перед выпуском клапаном. Выходной поток компрессора C-101 направляют в сепаратор (S-100), где его можно либо просто отдувать, либо пропускать через мембрану (мембраны) для удаления побочных продуктов, метана и водорода. После удаления массы первую циркуляционную петлю затем возвращают обратно в процесс выше по ходу потока.

Жидкость высокого давления сепаратора D-100 нагнетают насосом (P-100) до очень высокого давления (>1000 фунт/кв. дюйм изб.) в виде жидкости для уменьшения необходимости в дорогостоящем сжатии до очень высокого давления. Указанную жидкость под очень высоким давлением подают в третий реактор (R2L), где она испаряется и дополнительно олигомеризуется в компоненты с большой молекулярной массой. Для обеспечения надлежащего испарения может потребоваться камера теплового расширения, предреактор R2L. Продукт с большой молекулярной массой при указанном давлении будет приводить к образованию сильно конденсирующегося нисходящего потока третьего реактора. Затем данный поток с большой молекулярной массой, выходящий из третьего реактора, охлаждают в E-103, где он дополнительно охлаждается/сжижается до достижения температуры, которая подходит для разделения пар/жидкость. В D-101 отделяются несжиженные газы, которые могут содержать некоторые олефиновые компоненты среднего диапазона. Безотносительно к составу алкан/алкен, верхние потоки сепаратора D-101 подают выше по схеме для повторного сжатия, охлаждения и разделения. Любые рециркулируемые побочные продукты ниже по ходу потока, которые представляют собой компоненты C<sub>2</sub> или меньше, далее будут возвращаться через начальную циркуляционную петлю. Наконец, из D-101 извлекают жидкий поток, который похож на продукт дизельного или бензинового спектра, получаемый при помощи процесса с тремя реакторами, переменным давлением для осуществления олигомеризации при очень высоком давлении и высокой концентрации. В родственном варианте осуществления в реакторе R1 термического олефинирования можно перерабатывать источник, содержащий около 70% газообразного этана, для первичного получения этилена, который затем перерабатывают в реакторе R2 при низком давлении с коротким временем пребывания для образования димеров, тримеров и тетрамеров из обогащённого олефинами сырьевого потока. Затем выходящие лёгкие газы

отводят на рециркуляцию, а остающаяся  $C_4$ -жидкость, низкокачественный натуральный бензиновый продукт, доступна для следующей ступени переработки. В данном примере выходящий жидкий поток реактора R2, образующийся в результате реакции при низком давлении, необязательно, может служить конечным продуктом с более высокой стоимостью, чем у этана, или его можно дополнительно перерабатывать в виде жидкости при высоком давлении и с высокой концентрацией в реакторе  $R2^L$ , где протекает связывание в соединения с более длинной цепью. Высокая молекулярная концентрация в жидкой фазе и короткое время пребывания в условиях реакции  $R2^L$  приводят к получению дистиллята премиального качества для использования в составе компонентов смешения дизельного топлива или целевого бензина. Неиспользованные соединения, поступающие из реактора  $R2^L$ , возвращают в цикл, исходя из границ кипения целевых углеводородов, и перемещают на участок до газожидкостного конденсатора и жидкостного насоса. Непереработанные лёгкие газы, выходящие из реактора R2, возвращают обратно в реактор R1, а метан и водород отдувают для повторного использования.

В аналогичном варианте осуществления в реакторе R1 перерабатывают малоценную смесь этан/пропан, и те же самые возможности и признаки изобретения приводят к получению  $C_5$ -компонентов смешения бензинового топлива (из реактора R2) и/или дистиллята с высокими эксплуатационными характеристиками (из реактора  $R2^L$ ), который можно направлять на получение любого диапазона молекул топливных соединений, например,  $C_9$ - $C_{16+}$ , для использования в компонентах смешения дизельного топлива или целевого бензина. После переработки в реакторе  $R2^L$  с целью получения дизельного топлива находящийся под давлением поток  $C_8$  и более лёгких соединений возвращают в цикл для повторной переработки. Лёгкие соединения, поступающие из реактора R2, возвращают в цикл, а побочный продукт метан и водород отдувают для повторного использования.

В другом варианте осуществления два реактора R2, исполненные последовательно, могут работать при том же давлении, что и реактор R1 термического олефинирования, с промежуточным отделением лёгких газов. Это будет повышать концентрацию водорода и метана в газообразном потоке для облегчения мембранного разделения или снижения потери выхода с отдувом. Образующиеся во втором каталитическом реакторе R2 побочные продукты затем можно возвращать непосредственно в реактор R1 без удаления непрореагировавшего водорода и метана, поскольку они будут незаметны в составе потока.

В экологически отличимом варианте осуществления можно модифицировать газофазную реакцию R2 в форму реакции жидкости при очень высоком давлении или в

сверхкритической фазе (>500 фунт/кв. дюйм изб.) с целью дальнейшего повышения её концентрации сверх концентрации газа высокого давления.

На основе данной конфигурации система LG2F также может функционировать при наличии множественных реакций R1 термического олефинирования и одной каталитической реакции R2. Ступенчатое повышение и понижение температуры от первого реактора R1 до второго реактора R1 будет приводить к более избирательному контролю распределений олефиновых продуктов, а также служить ограничением для образования тяжёлого кокса, как в случае системы с одним реактором R1.

Дополнительным вариантом осуществления является способ LG2F, который представляет собой многоступенчатую конфигурацию реакторов R1 и многоступенчатые каталитические реакции R2 с возможностью выбора низкого/высокого давления для получения более оптимизированного распределения продуктов и выхода. Указанные двух-, трёх- и четырёхступенчатые конструкции реактора LG2F, воплощённые в настоящем документе, позволяют взаимозаменяемо получать C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-компоненты смешения бензина и/или C<sub>9</sub>-C<sub>16+</sub>-компоненты смешения дизельного топлива из обогащённых алканами лёгких газов.

Условия процесса LG2F легко изменяются для переключения способов переработки, что предлагает уникальную возможность регулирования производства ключевых транспортных топлив в зависимости от постоянно меняющихся условий рынка. Конкретным признаком способа LG2F является возможность получения компонентов смешения бензина при одном наборе рабочих условий и/или переключения на получение среднестиллятных компонентов смешения при другом наборе рабочих условий реактора (R2). В зависимости от доступности следующей далее переработки, часто доступной на нефтеперерабатывающих заводах, распределение моментов времени переключения процесса можно настроить с использованием характерных погонных для исключения необходимости в какой-либо дистилляции компонентов смешения.

В одном из вариантов осуществления способ разработан исключительно для получения компонентов смешения среднестиллятных продуктов с высоким цетановым числом и высоким значением низшей теплотворной способности. В отличающемся от него варианте осуществления способ разработан исключительно для получения компонентов смешения бензина с повышенным октановым числом. В ещё одном варианте осуществления способ настроен на получение компонентов смешения бензина с повышенным октановым числом в течение одного периода, затем его переключают и перестраивают на получение среднестиллятных компонентов смешения в другом периоде. В ещё одном варианте осуществления способ настроен на получение полного

спектра, например,  $C_{5+}$  или  $C_{6+}$ , или  $C_{7+}$ -топливных продуктов, которые можно подвергать дистилляции ниже по схеме для различных коммерческих целей. И в данном случае тоже, предпочтительный конечный продукт реакции (например, заданные требования к эксплуатационным характеристикам компонента смешения топлива) может быть определяющим фактором для идеальных рабочих условий ( $T$ ,  $P$ ,  $WHSV$ ) и выбора катализатора R2.

Хотя компоненты смешения дизельного топлива, описанные в данном изобретении как продукты процесса LG2F, могут состоять из различных химических соединений, для достижения минимального набора условий эксплуатации дизельных продуктов можно целенаправленно получать дизельные топлива с заданными высокими эксплуатационными характеристиками с учётом характеристик сырья, выбора катализаторов и рабочих условий.

В одном из вариантов осуществления дизельный топливный продукт имеет цетановое число  $\geq 40$ , при содержании ароматических соединений  $\leq 35\%$  масс./масс., удовлетворительной температуре помутнения и текучести при низкой температуре, смазывающей способности  $\leq 520$  микрон при  $60^\circ\text{C}$  и температуре перегонки  $\leq 338^\circ\text{C}$  при 90%-ном выкипании.

В одном из вариантов осуществления дизельный топливный продукт имеет цетановое число  $\geq 50$ , при содержании ароматических соединений  $\leq 35\%$  масс./масс., удовлетворительной температуре помутнения и текучести при низкой температуре, смазывающей способности  $\leq 520$  микрон при  $60^\circ\text{C}$  и температуре перегонки  $\leq 338^\circ\text{C}$  при 90%-ном выкипании,

В одном из вариантов осуществления дизельный топливный продукт имеет цетановое число  $\geq 55$ , при содержании ароматических соединений  $\leq 35\%$  масс./масс., удовлетворительной температуре помутнения и текучести при низкой температуре, смазывающей способности  $\leq 520$  микрон при  $60^\circ\text{C}$  и температуре перегонки  $\leq 338^\circ\text{C}$  при 90%-ном выкипании.

Другим отличительным признаком способа LG2F является то, что состав и эксплуатационные характеристики  $C_{9+}$ -дистиллятных продуктов не требуют стадии гидрирования. Однако некоторые целевые топливные варианты применения могут предпочитать состав с большим количеством парафинов, и в таком случае реакцию гидрирования включают как необязательное воплощение.

В способе LG2F также предлагается широкий диапазон модульных конфигураций (например, для удаления бензола или повышения октанового числа, или увеличения энергетической плотности, или повышения теплоты полного сгорания, или понижения

давления паров) при переработке лёгких  $C_2$ - $C_5$ -газов, что позволяет подбирать рабочие условия, приводящие к конкретному составу компонента смешения бензина. В одном из вариантов осуществления реакция (R1 + R2) способа LG2F с рециркуляцией предназначена для получения только алифатических и ароматических  $C_7$ - $C_{10}$ -углеводородов в диапазоне температур кипения от  $85^\circ$  (выше бензола) до  $200^\circ C$ . Это приводит к получению хорошо сбалансированного высокооктанового компонента смешения бензина, не содержащего бензола. В другом варианте осуществления реакция (R1 + R2) способа LG2F с рециркуляцией предназначена для получения алифатических  $C_5$ - $C_{10}$ -соединений (предпочтительно парафинов и олефинов) фактически без ароматических соединений. Это приводит к получению компонента смешения с более низким октановым числом, но с более высокими объёмными выходами. В ещё одном варианте осуществления реакция (R1 + R2) способа LG2F предназначена для получения, прежде всего, высокооктановых ароматических  $C_7$ - $C_{10}$ -соединений лишь с минимальным содержанием алифатических углеводородов. Это приводит к получению высокооктанового компонента смешения бензина, в отсутствие бензола, и достижению высокой энергетической плотности.

Указанная модульная функциональность при формировании потоков углеводородных продуктов с заданными свойствами из потоков лёгких  $C_2$ - $C_5$ -газов является основным признаком данного изобретения. Указанное достижение заданных свойств можно применять для адаптации к постоянно меняющимся условиям рынка и возможностям арбитража местоположения объекта. Реакторы R1 и R2 способа LG2F могут работать независимо или в интегрированном режиме. В реакции R2 можно использовать любой доступный источник олефинов, если только в технических условиях данного продукта проведена оценка состава источника сырья для идеальной температуры, давления и времени реакции. Верхняя (конечная) температура кипения продукта задаётся рабочими условиями реактора R2, а нижняя (начальная) температура кипения продукта устанавливается точкой отсечки в испарительном барабане, что устраняет какую-либо необходимость в дистилляции.

Объединённый способ, включающий процесс I2FE и процесс LG2F

Другой аспект способа LG2F представляет собой возможность объединения данного процесса с другим процессом, который обеспечивает источник  $C_{2-5}$ -углеводородов, подходящих в качестве сырья для способа LG2F. Упомянутый другой процесс описан в одновременно рассматриваемой заявке на патент США № 16/242465, также принадлежащей заявителю. Указанный другой процесс называется способом повышения экономии топлива, или "I2FE". Данный объединённый процесс представлен

на фиг. 10.

Процесс I2FE может быть выполнен с возможностью расходования небольшого количества водорода для поддержания длительного срока службы металлического катализатора. В зависимости от конструктивных конфигураций, водород, побочный продукт процесса LG2F, может компенсировать водород, целенаправленно потребляемый в процессе I2FE, при совместном использовании указанных двух процессов. Конструкцию обеих установок можно сбалансировать и оптимизировать на основе природного водорода или водорода, получаемого от сетевого производителя, в зависимости от потребностей промышленной операции.

В указанном объединённом варианте осуществления способа LG2F чистые лёгкие газообразные соединения ( $C_{2+}$ ), конкретно, поступающие из процесса I2FE, превращаются с образованием  $C_{6+}$ -компонентов смешения при использовании термического олефинирования (R1), за которым следует многозвенная, катализируемая кислотами реакция (R2) крекинга, олигомеризации и/или циклизации в конфигурации реакторов с одним или множественными слоями катализатора и циркуляционной петлёй. В одном из вариантов осуществления, например, применяется способ, который приводит к получению любого диапазона среднестиллятных  $C_9$ - $C_{24+}$ -соединений, не содержащих серы, с эффективными эксплуатационными свойствами для использования в компонентах смешения дизельного и другого транспортного топлива. Тот же процесс можно осуществлять, нацеливаясь на более узкий диапазон среднестиллятных соединений, такой как  $C_{10}$ - $C_{20}$ , или  $C_{12}$ - $C_{18}$ , или  $C_9$ - $C_{14}$  и т.д., в зависимости от требований к показателям конечного продукта. Побочными продуктами данного процесса, в зависимости от конфигурации, являются неиспользованный водород, метан и излишние ароматические соединения.

В другом варианте осуществления данного изобретения LG2F чистые лёгкие газообразные соединения ( $C_{2+}$ ), конкретно, поступающие из процесса I2FE, вместе с отходящими газами риформинга или без них, превращаются с образованием компонентов смешения бензинового ряда при использовании только термического олефинирования и многозвенных, катализируемых кислотами реакций олигомеризации, циклизации и крекинга в конфигурации реакторов с одним или множественными слоями катализаторов и циркуляционной петлёй. Данный процесс выполнен с возможностью управления избыточным водородом с целью получения любых бензиновых соединений  $C_4$ - $C_{12}$ -диапазона (т.е. парафинов, олефинов и ароматических соединений) для использования с другими компонентами смешения бензина. Все бензиновые продукты в данном варианте осуществления имеют очень низкое содержание бензола, не содержат серы и азота.

Побочными продуктами указанного способа, в зависимости от конфигурации, являются неиспользованный водород, метан и избыточные ароматические соединения.

В ещё одном варианте осуществления данного изобретения LG2F чистые лёгкие газообразные соединения ( $C_{2+}$ ), конкретно, поступающие из процесса I2FE, превращаются с образованием компонентов смешения бензинового ряда при использовании термического крекинга (R1) и многозвенных, катализируемых кислотами реакций (R2) в конфигурации реакторов с одним или множественными слоями катализаторов, наряду с циркуляционной петлёй. Данный процесс выполнен без избыточного водорода с целью получения бензиновых соединений  $C_4$ - $C_{12}$ -диапазона (т.е. парафинов, олефинов и ароматических соединений) для использования с другими компонентами смешения бензина. Все бензиновые продукты в данном варианте осуществления не содержат серы и азота. В альтернативном варианте указанный процесс выполнен с возможностью получения избыточного водорода для повторного использования. В зависимости от конфигурации, побочными продуктами данной реакции могут быть метан и избыточные ароматические соединения.

#### Прямые источники алкенового сырья

Способ LG2F применим также и с другими источниками  $C_2$ - $C_5$ -алкенов, перерабатываемых в каталитическом реакторе (R2). Например, в качестве источников сырья, направляемых непосредственно в каталитический реактор процесса LG2F, можно использовать побочные бензиновые продукты каталитического крекинга FCC, включающие  $C_3$ -алкены и СНГ (LPG). Другой источник поступает из любого процесса активации метана, такого как окислительная конденсация метана, или пиролиз метана, и процесса гидрирования ацетилена, или любого другого процесса, известного в данной области техники для получения этена из метана. Присутствие  $>50\%$  алкенов в источнике лёгких углеводородов позволяет использовать в процессе LG2F первую из катализируемых кислотами химических реакций.

Обращаясь к фиг. 11, можно видеть, что на ней представлен базовый процесс LG2F. Однако процесс дополнен наличием  $C_{2-5}$ -алкенового сырья, направляемого сразу в каталитический реактор R2, обходящего реактор термического олефинирования и вступающего прямо в многоитерационные (multi-iterative), катализируемые кислотами реакции в конфигурации реакторов с одним или множественными слоями катализаторов и циркуляционной петлёй. Данный сырьевой поток перерабатывают, как описано ранее, для получения на выходе  $C_{6+}$ -компонентов смешения топлива. Лёгкие газы, образующиеся при осуществлении каталитического процесса (часто содержащие  $C_{3+}$ -олефиновые соединения, например, пропилен), затем направляют в реактор R1 для пропускания через

систему, описанную ранее, в результате чего получают дополнительные компоненты смешения бензинового ряда. Указанный процесс выполнен с возможностью получения избыточного водорода для образования на выходе бензиновых соединений  $C_6$ - $C_{11}$ -диапазона (т.е. парафинов, олефинов и ароматических соединений), предназначенных для использования с другими компонентами смешения бензина. Все бензиновые продукты в данном варианте осуществления имеют очень низкое содержание бензола, не содержат серы и азота. Побочным продуктом указанного способа является неиспользованный водород.

В качестве иллюстрации переработки алкеновых газов, однопроходный выход продуктов катализируемой кислотами химической реакции  $C_{2+}$ -соединений, показанный на фиг. 12, исходит из источника сырья  $C_3$ -олефинов и демонстрирует получение соединений бензинового ряда. Данную реакцию осуществляли при давлении 45 фунт/кв. дюйм изб. и скорости 3 WHSV во всём диапазоне температур. Как отображено, содержание ароматических углеводородов ( $A_{6+}$ ) изменялось в зависимости от температуры реакции, что можно использовать для повышения октановых чисел компонентов смешения бензина.

В другом варианте осуществления способа LG2F данного изобретения лёгкие газы (часто содержащие  $C_{3+}$ -олефиновые соединения, например, пропилен) как побочный продукт поступают из процесса каталитического крекинга для получения компонентов смешения топлив дизельного диапазона. В указанном варианте осуществления сырьё опять обходит начальное термическое олефинирование и вступает прямо в многоитерационные, катализируемые кислотами реакции в конфигурации реакторов с одним или множественными слоями катализаторов R2, адаптированных для сырьевого потока перед повторным входом в циркуляционную петлю LG2F. Указанный процесс выполнен с возможностью получения избыточного водорода и образования любого конкретного диапазона  $C_4$ - $C_{12}$ -компонентов смешения бензина или среднего  $C_9$ - $C_{24}$ -дистиллята для использования в качестве компонентов смешения дизельного топлива. Побочным продуктом данного процесса является неиспользованный водород.

Вышеизложенные процессы являются примерами ряда процессов с использованием алкеновых видов сырья, дополнительно включающих следующее:

- газовые потоки  $C_{2+}$ -алкенов, выходящие с установки каталитического крекинга, превращаются в  $C_{6+}$ -составляющие бензина сначала по химической реакции (R2) способа LG2F, за этим следует циркуляционная петля, в которой снова начинается термическое олефинирование и цикл химических реакций, приводящих к более высоким выходам жидкого бензина;

- потоки лёгких  $C_{2+}$ -углеводородов, в основном с олефиновыми соединениями, объединяют с целью увеличения доступного объёма соединений лёгких газов для превращения при помощи переработки R2 с циркуляционными петлями в R1 + R2 с целью получения компонентов смешения бензина при использовании процесса LG2F;

- потоки лёгких  $C_{2+}$ -углеводородов, содержащие в основном олефиновые соединения, объединяют с целью увеличения доступного объёма соединений лёгких газов для превращения в лёгкий газойль или компоненты смешения дизельного топлива при использовании процесса LG2F.

#### Уменьшение содержания бензола

Другим основным признаком указанного превращения лёгких газов в транспортное топливо является селективное уменьшение содержания бензола, которое делает образующиеся продукты превосходными для составления бензиновых смесей вследствие низких пределов ограничений, налагаемых на бензол, в технических условиях для использования в топливах. В случае, когда имеется нежелательный избыток обогащённых бензолом ароматических  $C_{6+}$ -соединений, извлекаемых при помощи паро-жидкостного удара из выходящего потока термического олефинирования R1, дополнительным признаком способа LG2F является объединение лёгких алкеновых соединений (например,  $C_2$ - $C_3$ ), образующихся в результате реакции R1, с избыточными ароматическими  $C_{6+}$ -соединениями в простой низкотемпературной, катализируемой кислотами реакции для образования алкилбензолов. Смотрите фиг. 13. Указанная переработка будет приводить к такому превращению бензола посредством электрофильного замещения, что он преобразуется в продуктивные компоненты смешения бензина, соответствующие существующим ограничениям для технических условий на бензин для высокооктановых ароматических соединений. В указанном процессе можно использовать катализаторы хлорид алюминия и хлористый водород. Данный процесс будет дополнительно повышать ценность компонента смешения бензина.

#### Депарафинизация

Другим аспектом настоящего изобретения является упрощённый способ удаления воскообразных парафиновых соединений из потоков  $C_{14}$ - $C_{40}$ -углеводородов с использованием одностадийного, протекающего в условиях низкой жёсткости, катализируемого кислотами реакционного процесса и для гидрокрекинга, и для гидроочистки источников сырья в виде дистиллятов, от средних до тяжёлых, для получения среднего дистиллята более высокой ценности и качества с повышенными топливными эксплуатационными характеристиками.

Каталитической депарафинизацией, как правило, называют процесс, при помощи

которого селективно удаляют  $C_{14+}$ -парафиновые соединения из углеводородных потоков дистиллятов, от средних до тяжёлых. Указанную технологию обычно применяют в отношении углеводородов, используемых в составе дизельных топлив и топочных мазутов для улучшения их физических свойств, включая температуру помутнения, температуру застывания и хладотекучесть. Повышение качества уменьшает необходимость использования топливных присадок для улучшения свойств и позволяет более подробно контролировать соблюдение технических условий. Основной альтернативной технологией по отношению к каталитической депарафинизации является депарафинизация с использованием растворителя, в которой применяется способ экстракции растворителем тяжёлых парафиновых соединений, что сохраняет химическую структуру.

Конфигурации традиционных установок депарафинизации варьируются, но чаще всего подразделяются на две категории: реактор с одним или с двойным слоем катализаторов. Выбор конфигурации зависит от предпочтения в отношении встраивания гидроочистки в каталитическую систему депарафинизации. Входные потоки имеют повышенные концентрации серы и азота, которые будут дезактивировать катализаторы на основе благородных металлов. Поэтому перед катализатором депарафинизации, как правило, помещают слой катализатора гидроочистки для обеспечения минимального ухудшения показателей.

#### Традиционные способы депарафинизации

Традиционными катализаторами депарафинизации в нефтеперерабатывающей промышленности являются селективные цеолиты на основе никеля или платины, которые представляют собой молекулярно-ситовые катализаторы. При помощи регулирования размера пор в указанных способах контролируются типы молекул, которые входят в каталитически активные центры. Конкретно, размеры пор устанавливаются такими, чтобы они пропускали *n*-парафиновые соединения, но не пропускали изоопарафиновые соединения (0,6 нм). В традиционных катализаторах гидроочистки обычно используется сочетание металлов Ni/Mo для осуществления гидрирования соединений на основе азота и серы. Конфигурация указанных катализаторов зависит от уровня защиты, требуемого на установке депарафинизации. Если количество ядов катализатора там меньше стандартного, то можно использовать один реактор с защитным слоем над слоем катализатора депарафинизации. Однако, если яды представляют собой проблему, то для длительного функционирования катализатора будет целесообразен отдельный слой катализатора гидроочистки. Сравнение между типичным однослойным и двухслойным катализаторами приведено в таблице 14.

Таблица 14

Распределение продуктов (масс. %)	Одна стадия (SDD-800)	Вторая стадия (SDD-821)
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	4,3	0,2
C <sub>5</sub> -177°C	9,2	5,9
177°C <sub>+</sub>	86,7	94,5
Сумма	100,2	100,6

Традиционные способы депарафинизации требуют разделения между двумя каталитическими слоями, при этом один осуществляет гидроочистку, а другой селективно крекирует n-парафиновые соединения. Катализаторы на основе благородных металлов предполагают слишком высокий риск отравления сероводородом и аммиаком и, следовательно, удаление упомянутых газов перед депарафинизацией. Однако в случае катализаторов на основе простых металлов недостаёт активности, необходимой для эффективной депарафинизации углеводородного потока, и требуются более значительные затраты на обслуживание.

В данном изобретении используется уникальный способ гидрокрекинга C<sub>14</sub>-C<sub>40+</sub>-парафинов или любого заданного диапазона n-парафиновых соединений в условиях низкой жёсткости с использованием специального цеолитного катализатора, обладающего способностью подвергать сырьевой поток одновременно гидроочистке, удаляя таким образом соединения серы и азота, и крекингу низкоплавких парафинов в одностадийном процессе. Данный уникальный способ снижает общие затраты на переработку и устраняет необходимость введения присадок, используемых в данной области техники. Основной целью является крекинг n-парафиновых соединений широкого охвата, поскольку даже n-тетрадекан (C<sub>14</sub>) плавится выше низких температур окружающей среды. Наличие даже одного разветвления значительно понижает температуру плавления, ~ на 80 F при сохранении прежнего цетанового числа, равного 67.

Хотя данное изобретение проиллюстрировано и подробно изложено на чертежах и в приведённом выше описании, их следует рассматривать как иллюстративные и неограничительные по характеру, подразумевается, что представлен и описан лишь предпочтительный вариант осуществления и что желательно защищать все изменения, эквиваленты и модификации, которые попадают в пределы существа данных изобретений, описываемых следующей ниже формулой изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухстадийный способ превращения  $C_{2-5}$ -алканов в топливные продукты широкого диапазона, в котором образуются высокоценные  $C_{5-24+}$ -углеводородные топлива или топливные компоненты смешения, включающий следующее:

в реактор термического олефинирования подают сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов, имеющий в своём составе по меньшей мере 90 масс. % исходных алканов, содержащих от двух до пяти атомов углерода, при этом реактор термического олефинирования работает при такой температуре, давлении и объёмной скорости, что превращается по меньшей мере 80% исходных алканов в образующиеся олефины, содержащиеся в потоке полученных олефинов, без использования катализатора дегидрирования и без использования пара;

подают по меньшей мере часть потока образовавшихся олефинов в реактор олигомеризации, содержащий цеолитный катализатор, обладающий функциями крекинга, олигомеризации и циклизации полученных олефинов с образованием топливных продуктов; и

выделяют топливные продукты.

2. Способ по п. 1, который включает превращение полученных олефинов с образованием  $C_{4-12}$ -углеводородных компонентов смешения бензина.

3. Способ по п. 1, который включает превращение полученных олефинов с образованием  $C_{9-24+}$ -углеводородных компонентов смешения дизельного топлива.

4. Способ по п. 1, который включает удаление водорода и метана из потока полученных олефинов до подачи потока образовавшихся олефинов в реактор олигомеризации.

5. Способ по п. 1, который включает удаление  $C_{2-5}$ -алканов из потока полученных олефинов до подачи потока образовавшихся олефинов в реактор олигомеризации.

6. Способ по п. 1, в котором сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов включает меньше 2% алкенов и алкинов.

7. Способ по п. 1, в котором сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит 80-100% этана и 0-20% пропана.

8. Способ по п. 1, в котором сырьевой поток  $C_{2-5}$ -алканов содержит 100% этана.

9. Способ по п. 1, в котором реактор олигомеризации работает без гидрирования олефинов.

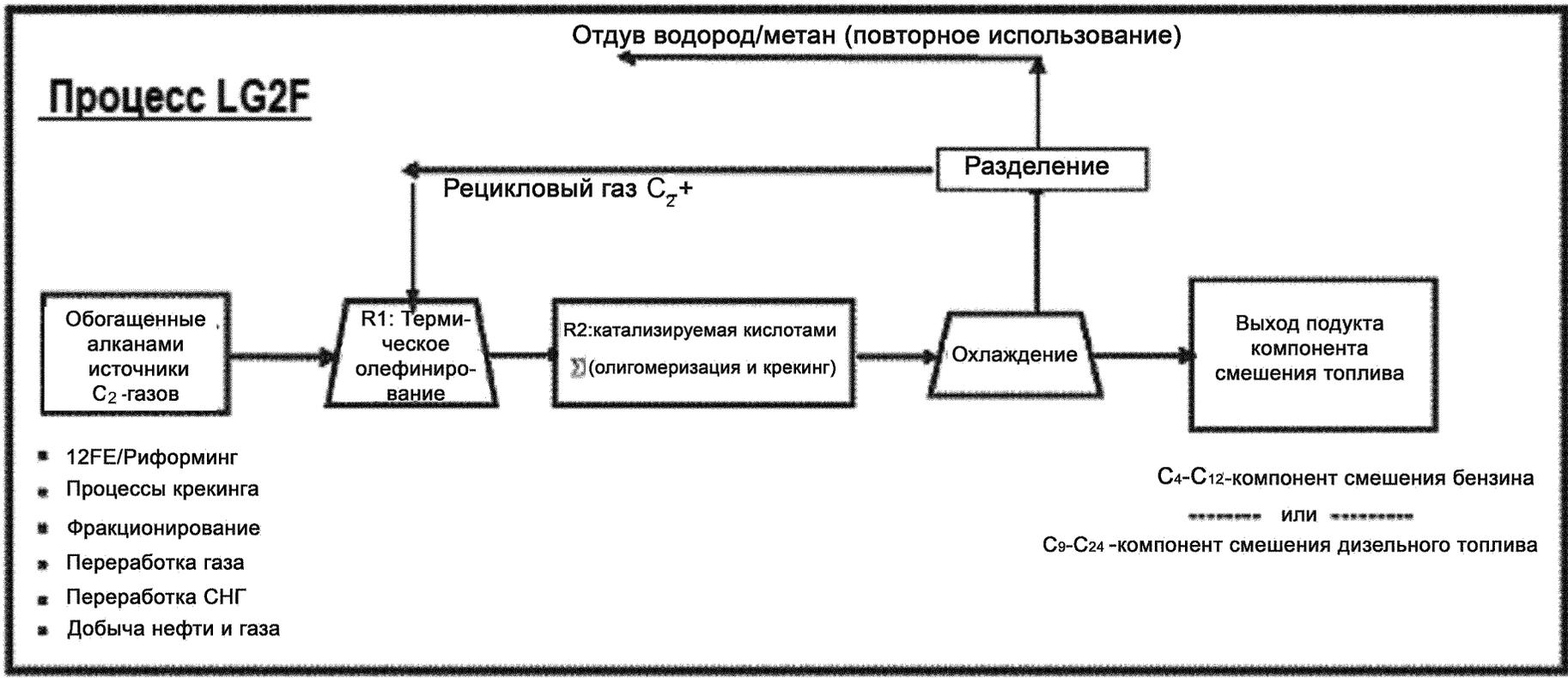
10. Способ превращения  $C_{2-5}$ -алканов, содержащихся в сырьевом потоке, в ряд  $C_{5-24+}$ -топливных продуктов, включающий следующее:

осуществляют олефинирование алканов, содержащихся в обогащённом алканами

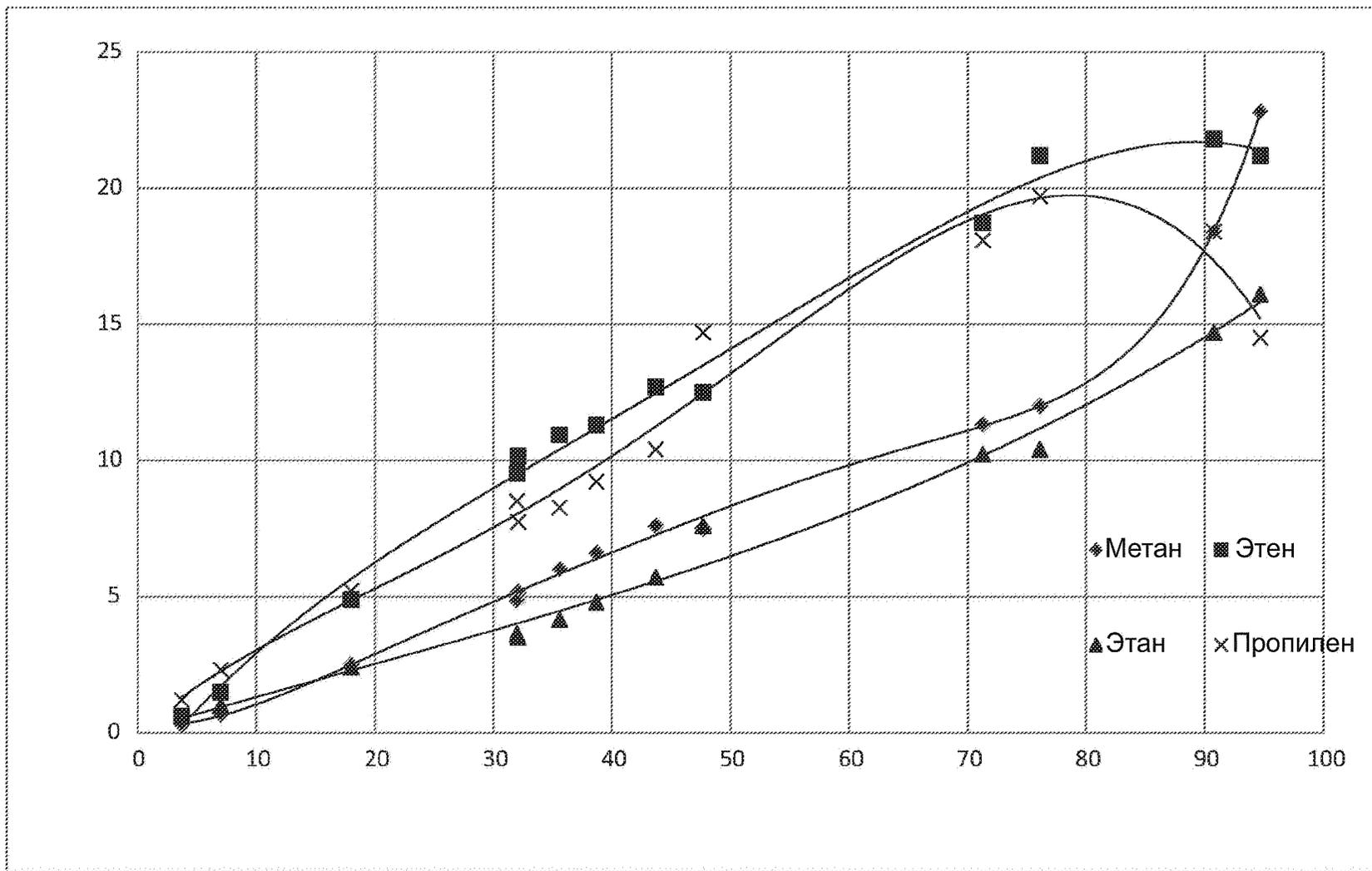
сырьевом потоке, в реакторе термического олефинирования при температуре, давлении и объёмной скорости, подходящих для превращения по меньшей мере 80% алканов в образующиеся олефины без использования катализатора дегидрирования и без использования пара, при этом обогащённый алканами сырьевой поток содержит по меньшей мере 90 масс. % исходных алканов, содержащих от двух до пяти углеродных атомов;

превращают образовавшиеся олефины в топливные продукты путём ведения в контакт полученных олефинов с цеолитным катализатором в реакторе олигомеризации при температуре, давлении и объёмной скорости, подходящих для крекинга, олигомеризации и циклизации полученных олефинов с образованием топливных продуктов; и

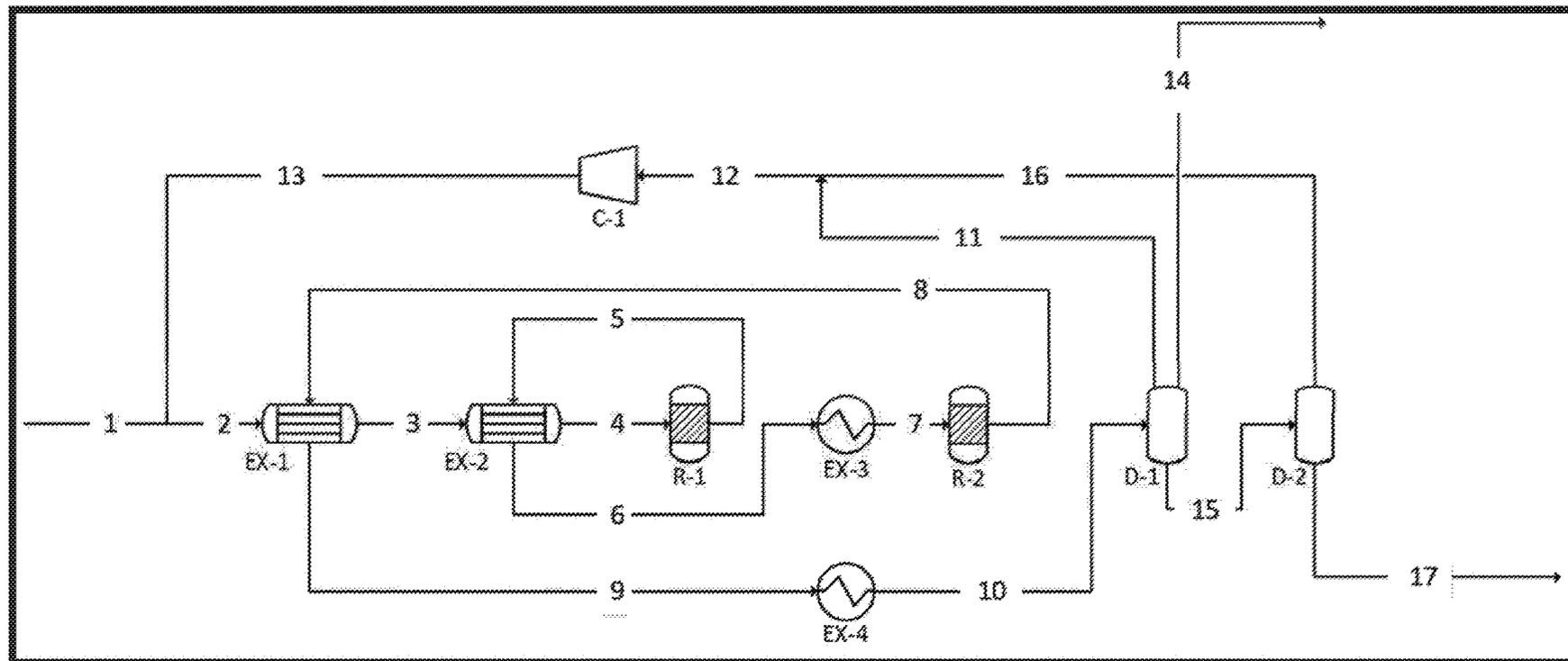
выделяют топливные продукты.



Фиг. 1



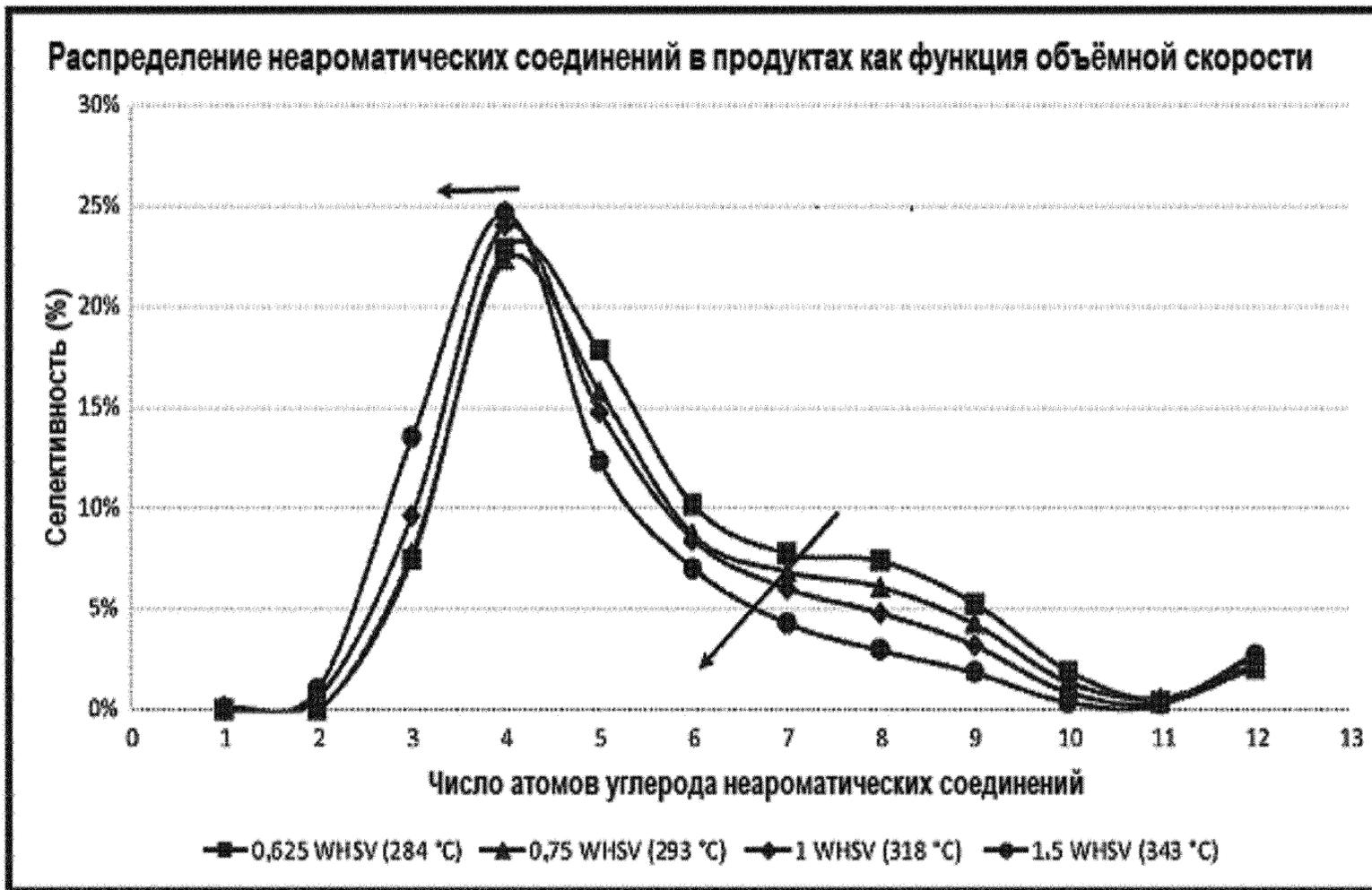
Фиг. 2



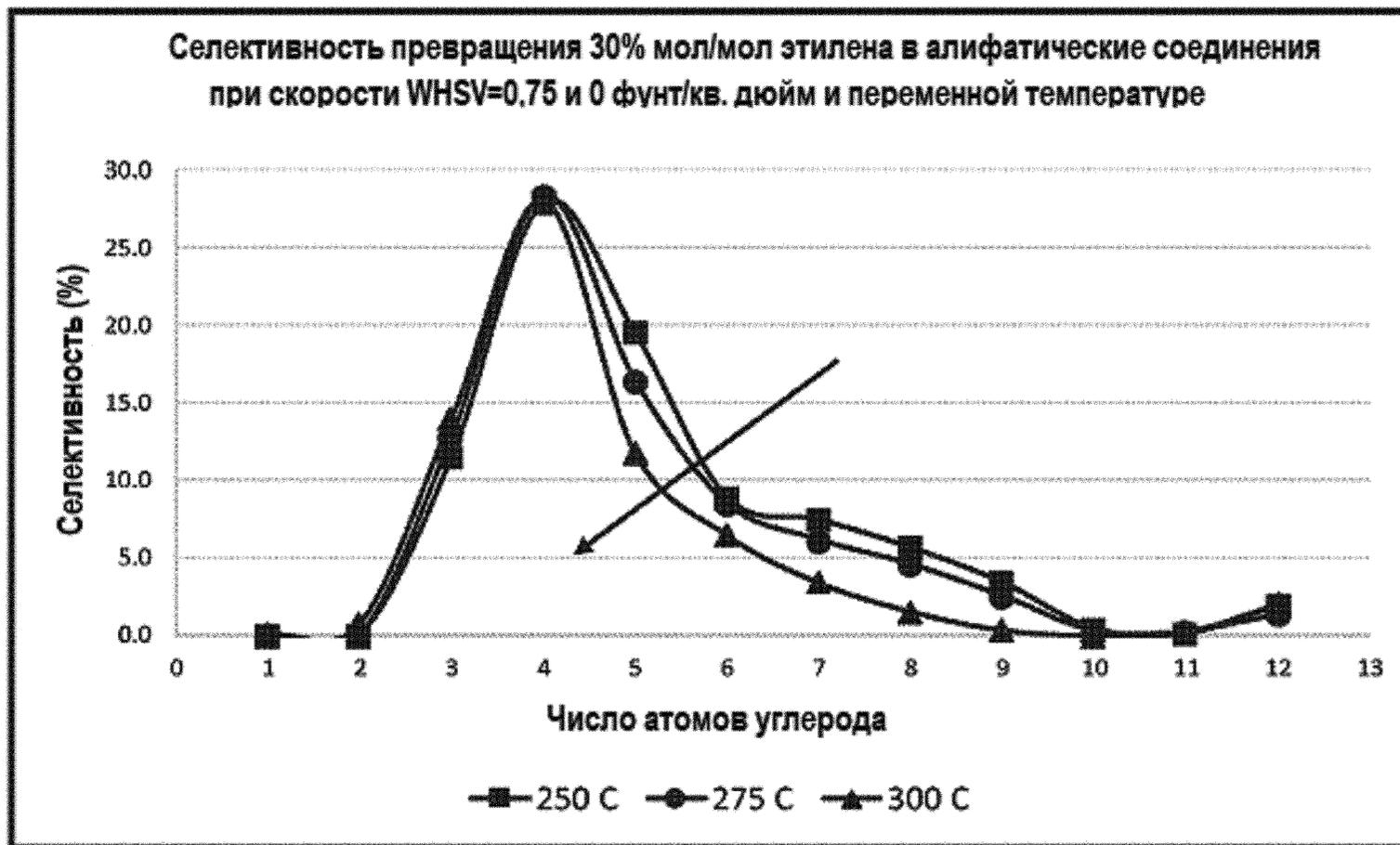
Фиг. 3



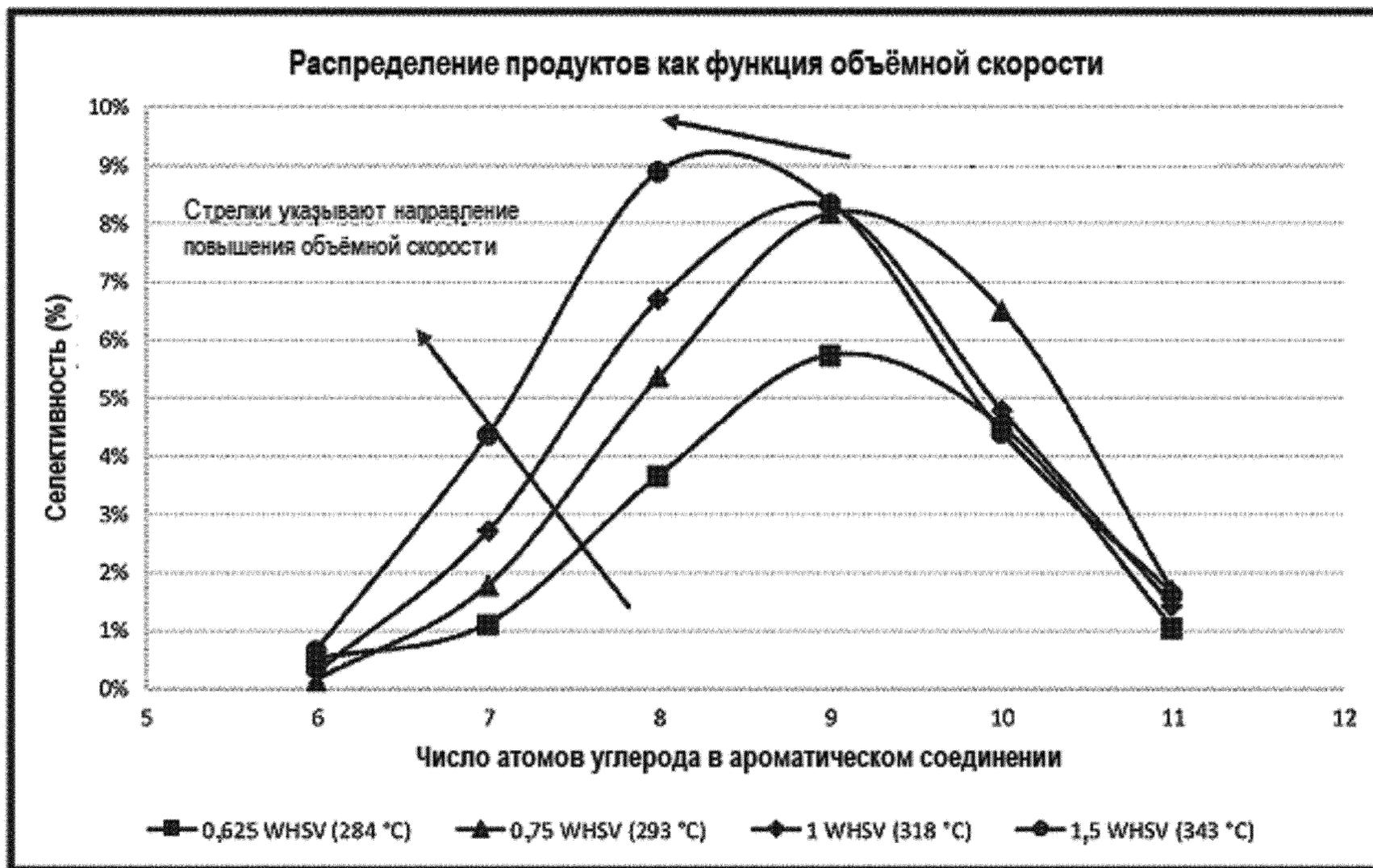
Фиг. 4



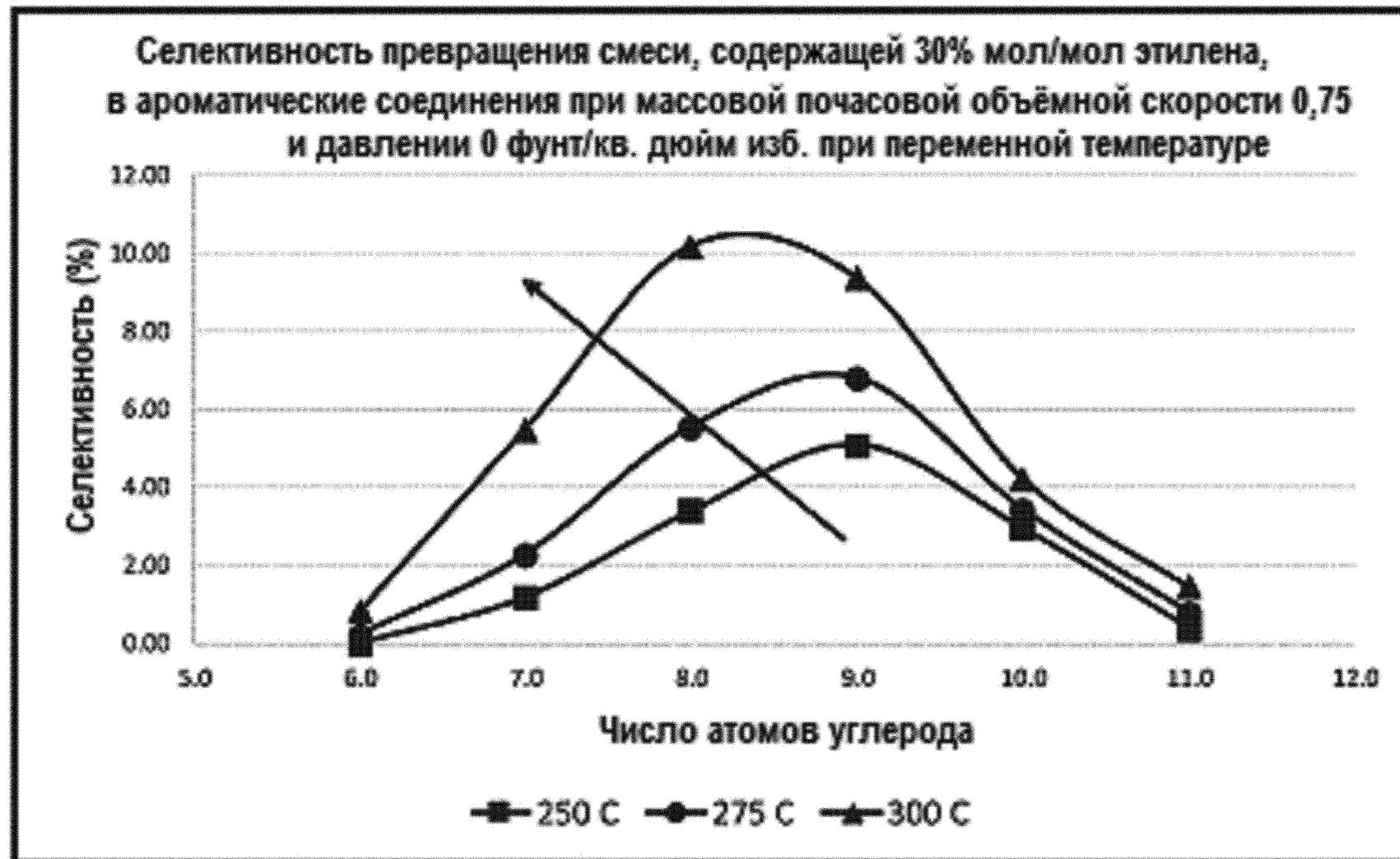
Фиг. 5А (Влияние  $\Delta$ WHSV)



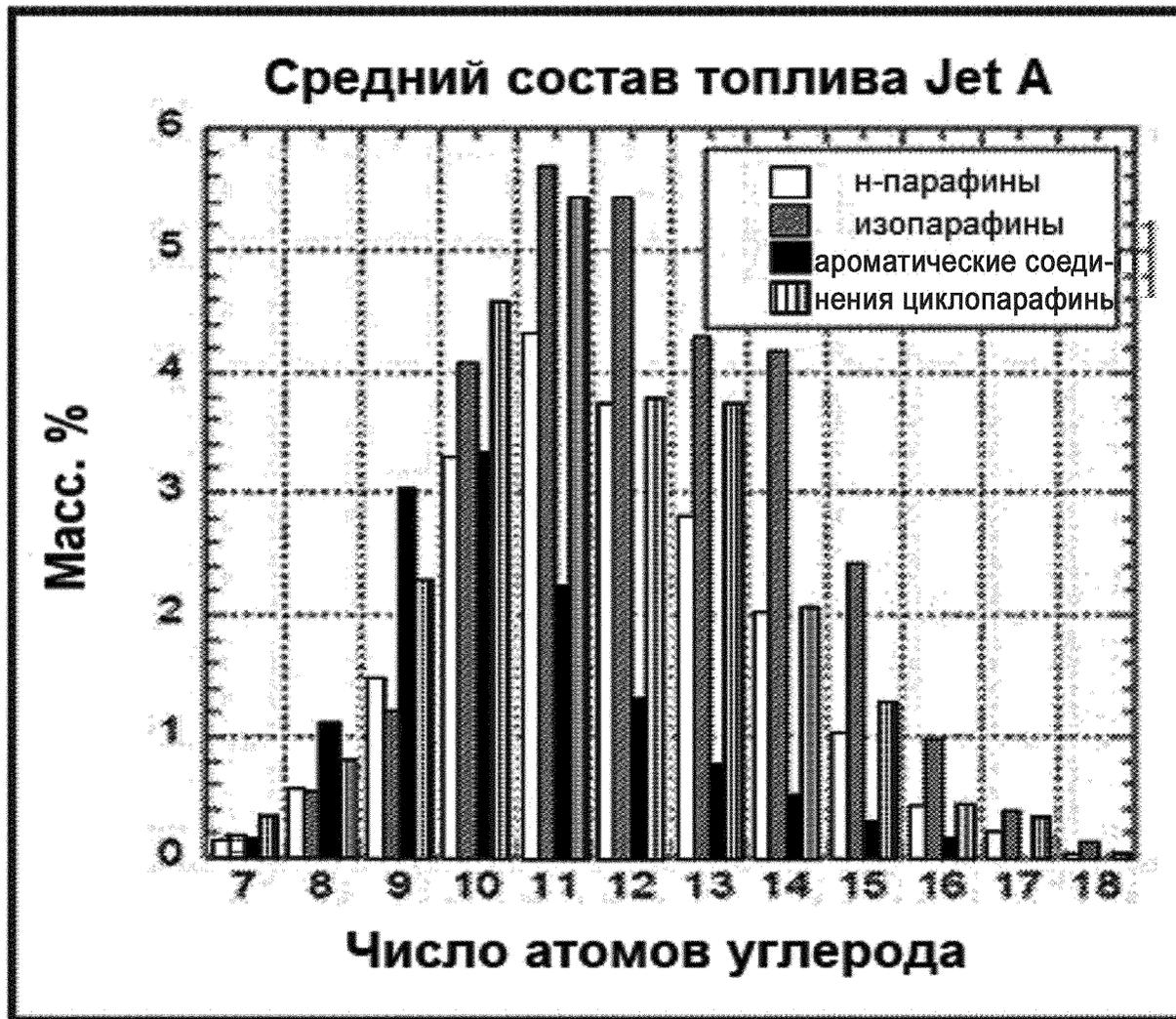
Фиг. 5В (Влияние °С)



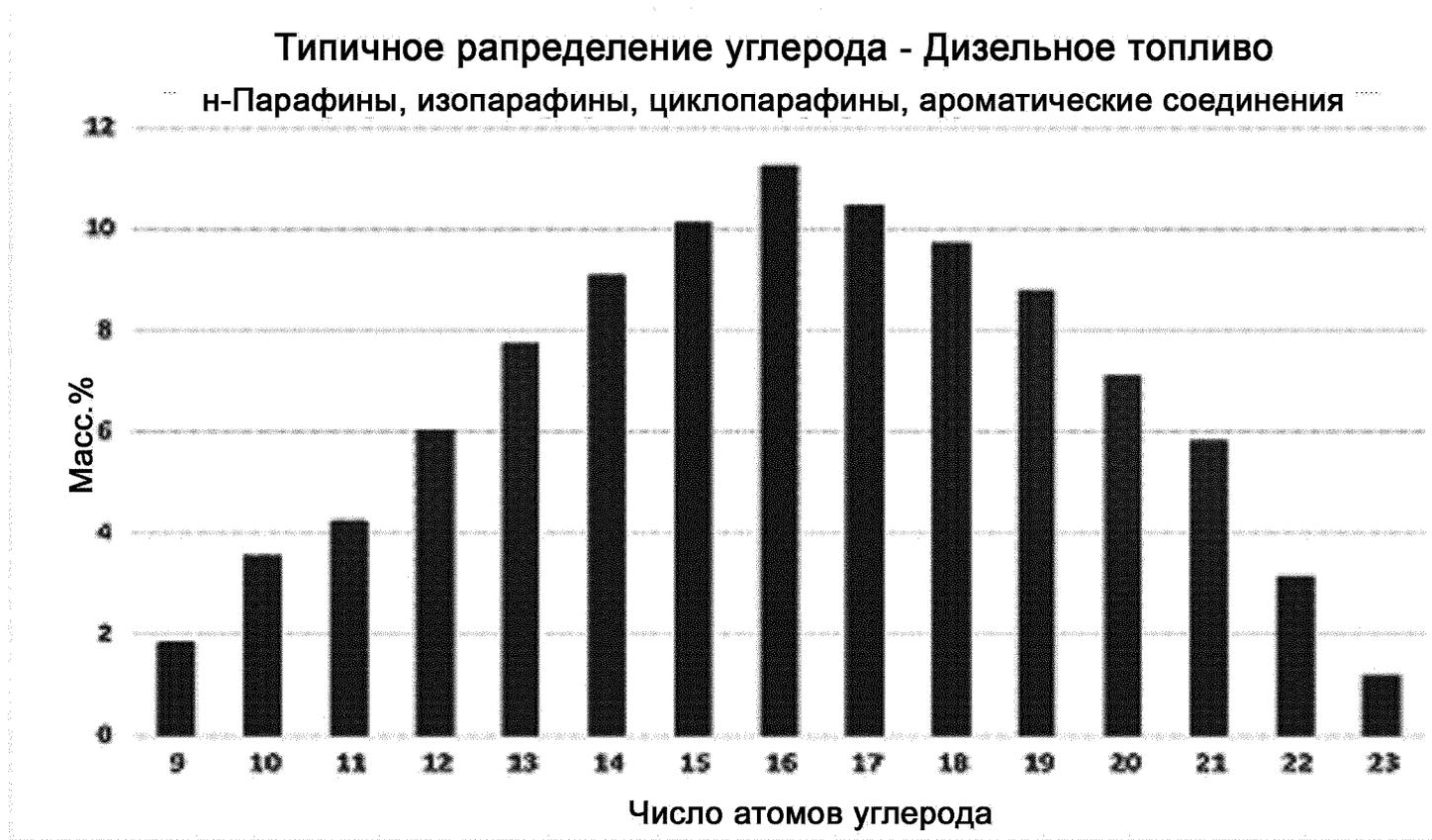
Фиг. 6А (Влияние  $\Delta$ WHSV)



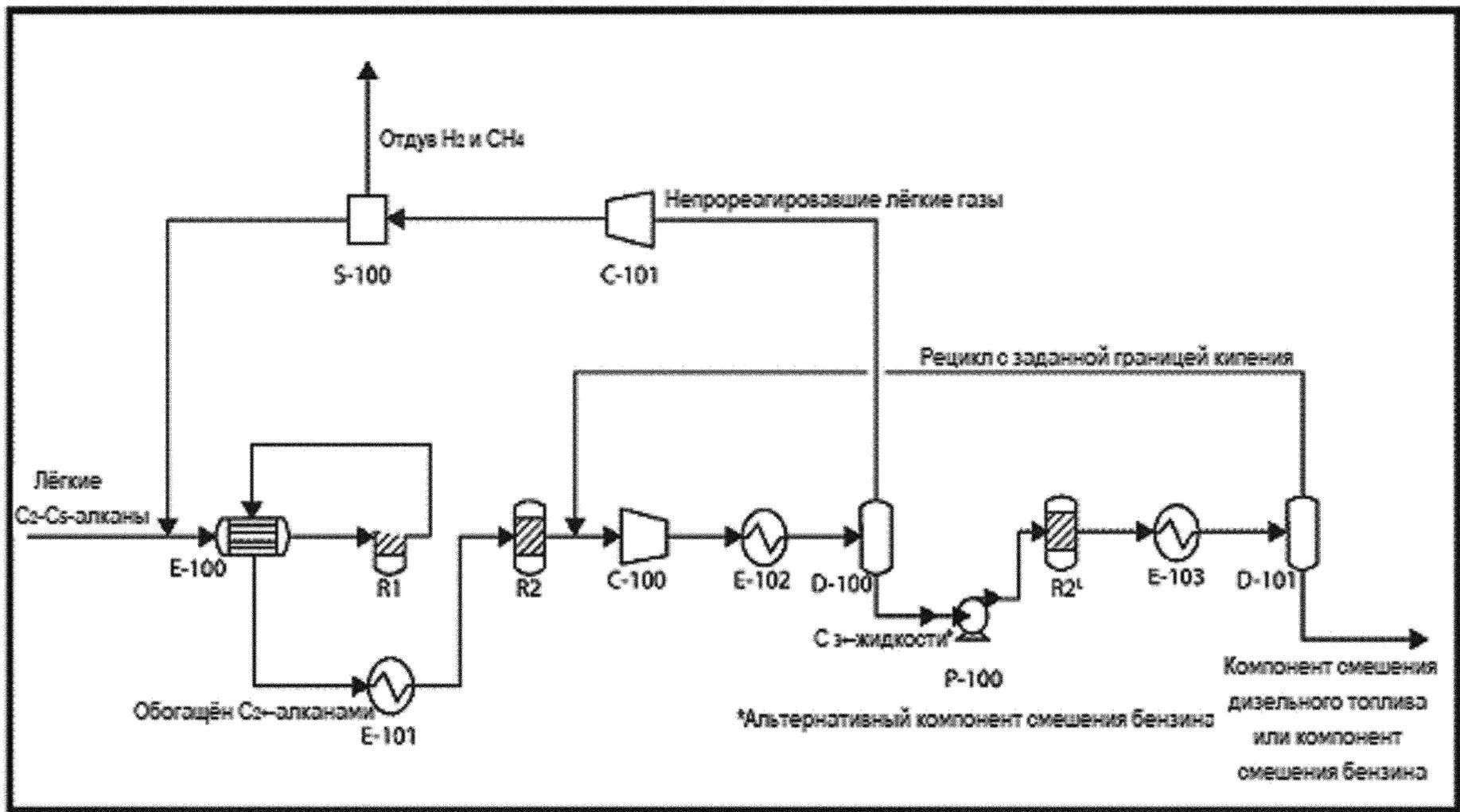
Фиг. 6В (Воздействие  $\Delta^{\circ}\text{C}$ )



Фиг. 7

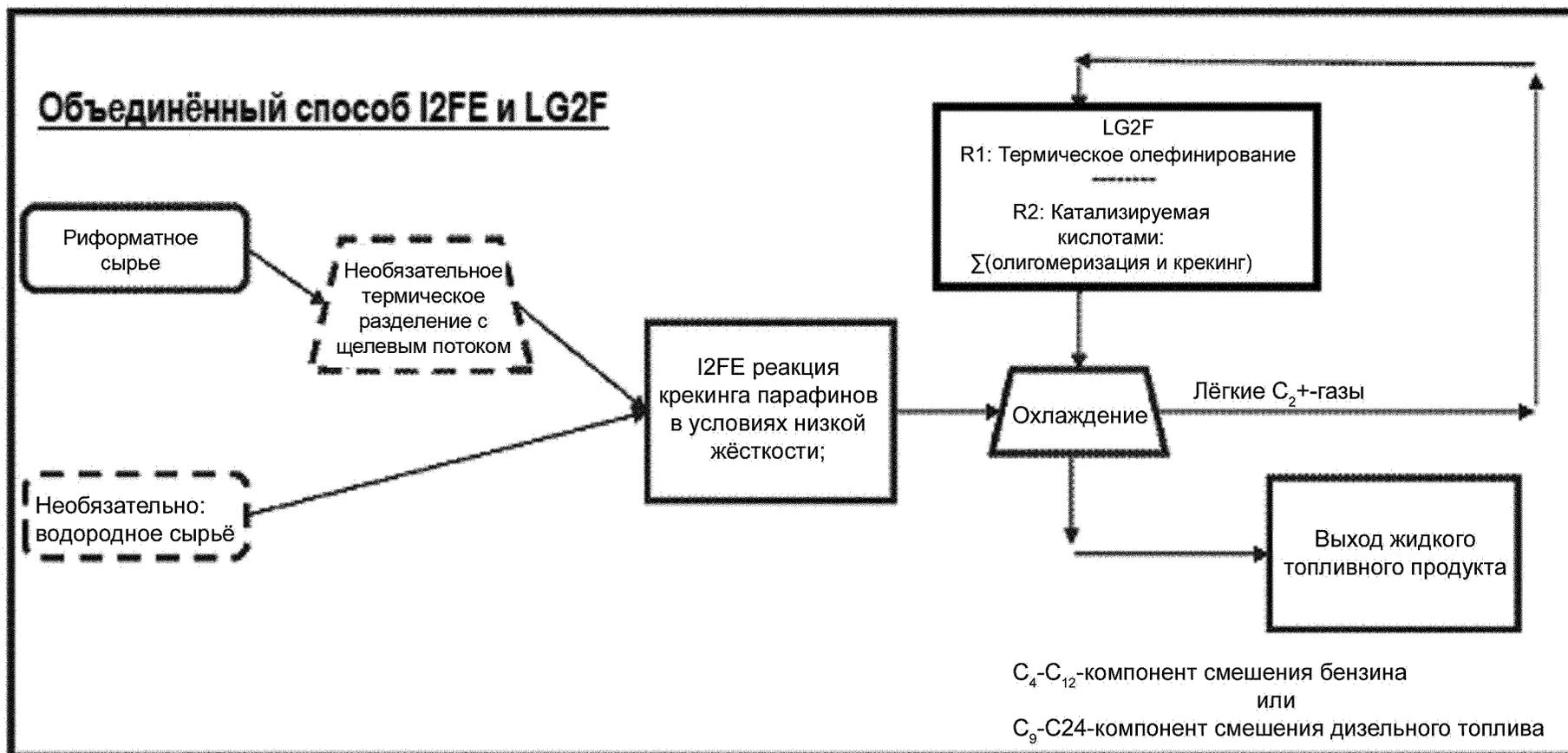


Фиг. 8



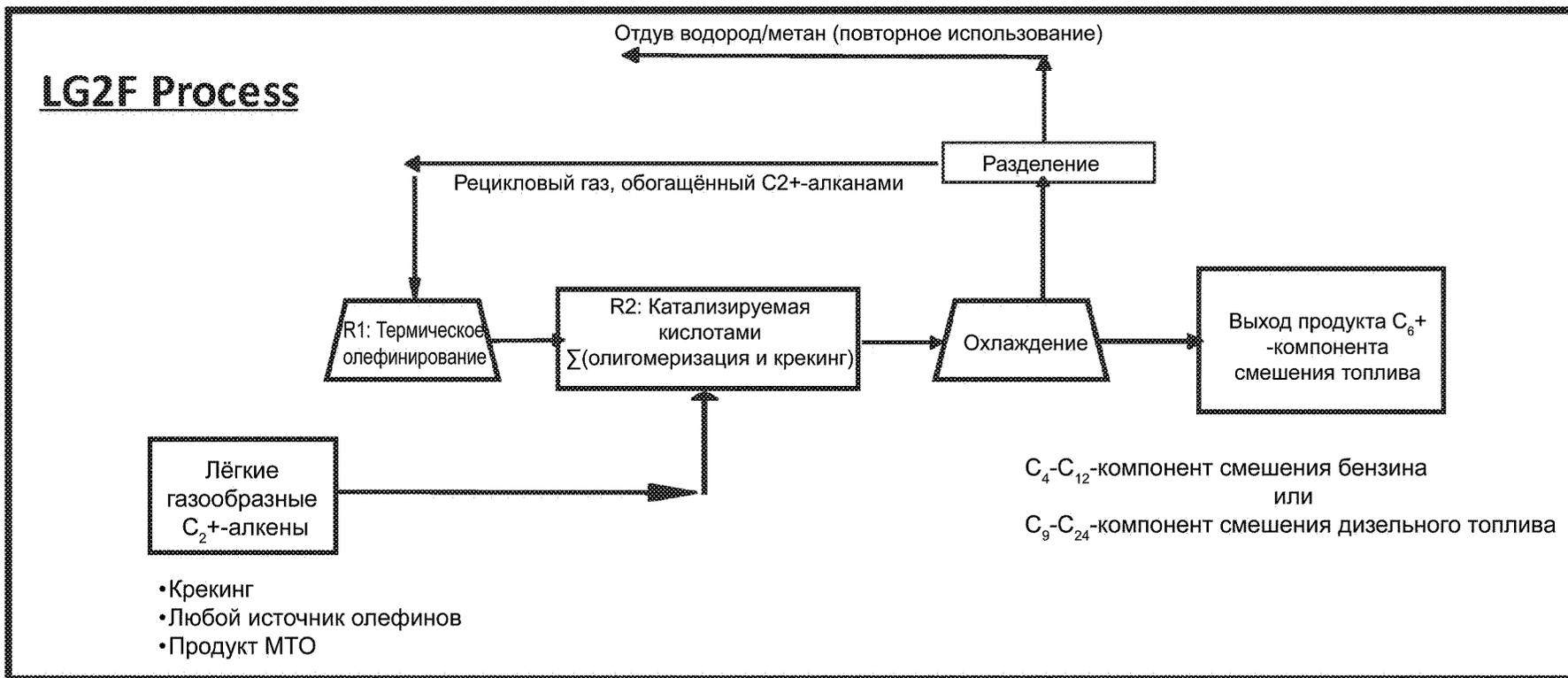
11/17

Фиг. 9



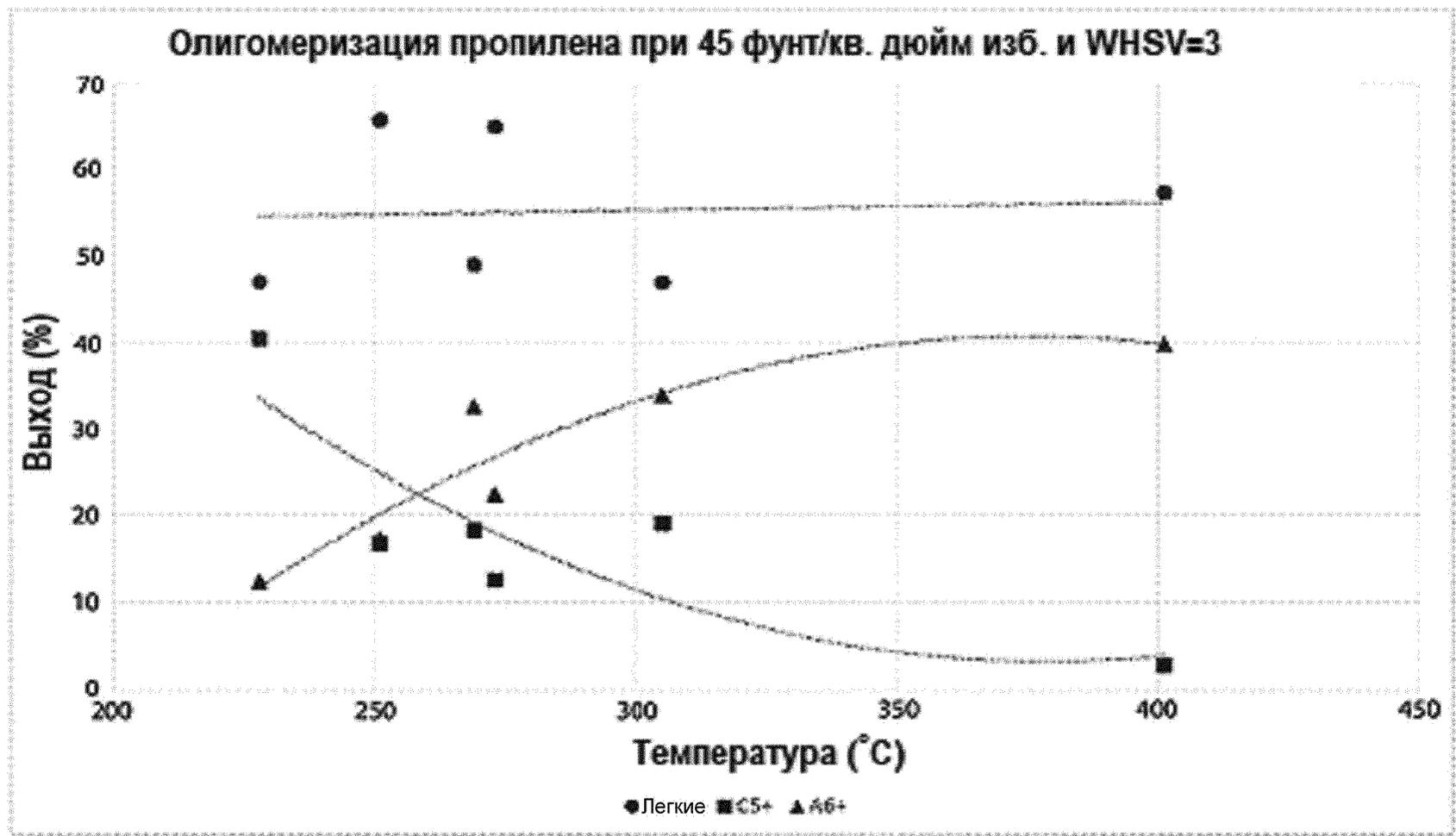
12/17

Фиг. 10

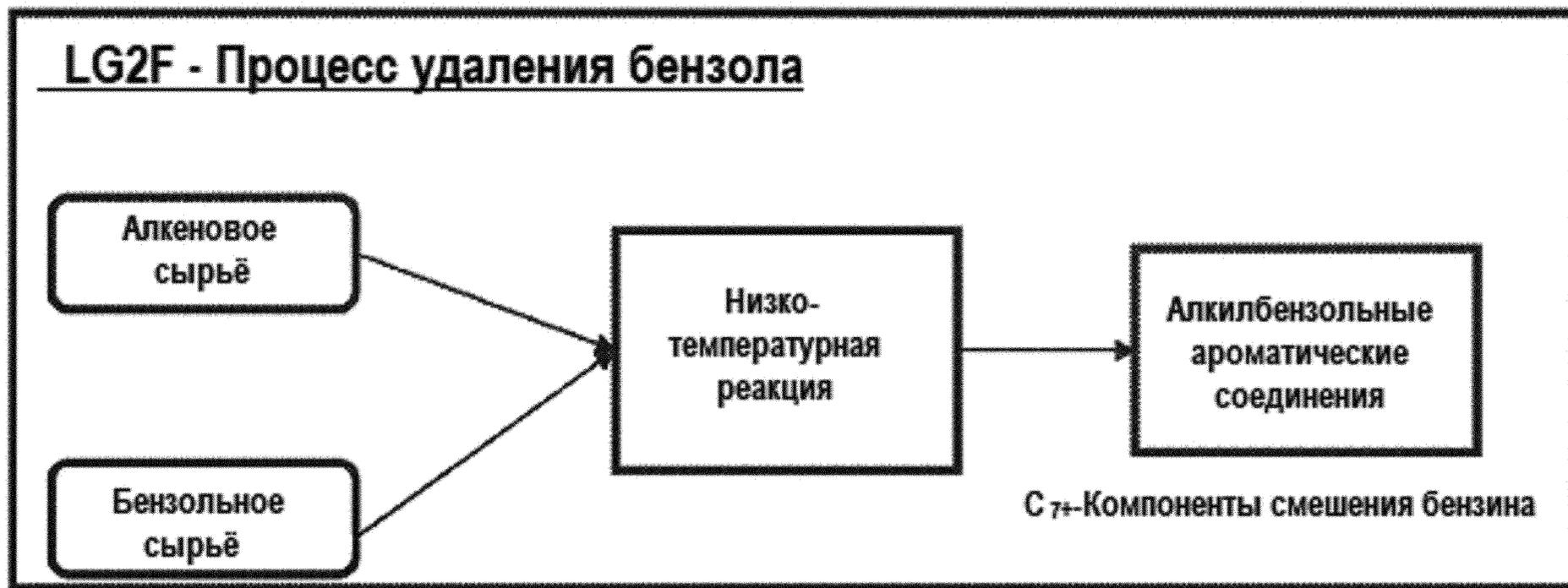


13/17

Фиг. 11

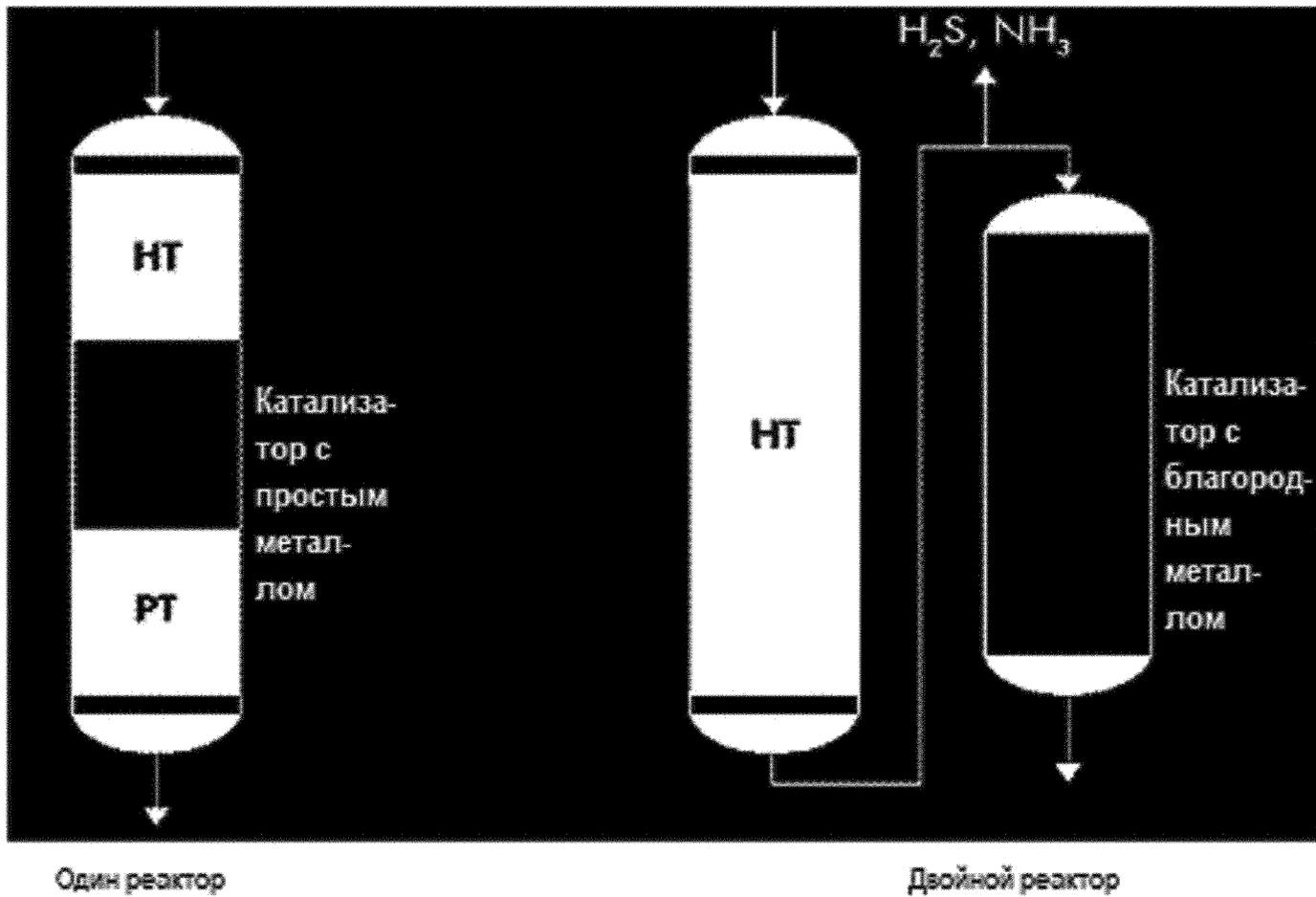


Фиг. 12

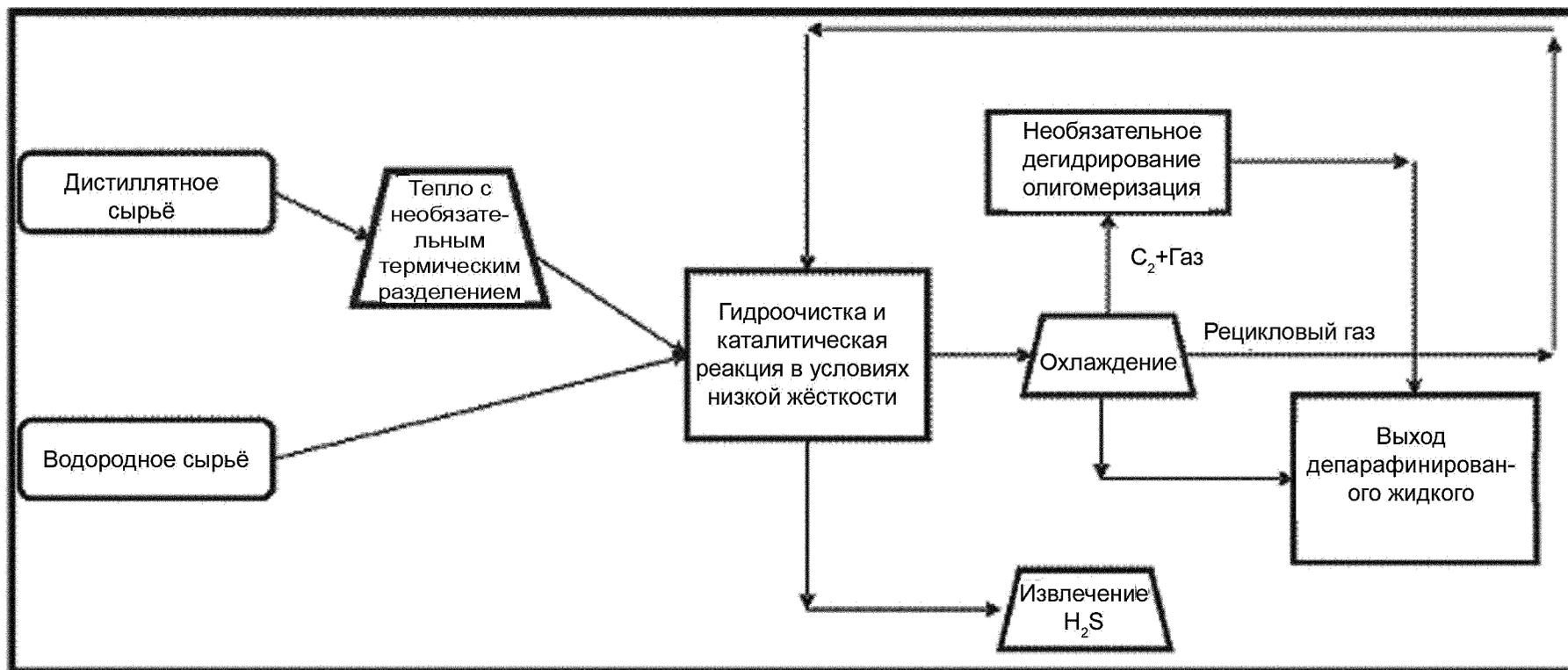


15/17

Фиг. 13



Фиг. 14



17/17

Фиг. 15