

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039642**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C10G 50/00</i> (2006.01) |
| 2022.02.21 | | <i>B01J 29/40</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>B01J 29/42</i> (2006.01) |
| 201700020 | | <i>C10L 1/06</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C10L 1/08</i> (2006.01) |
| 2017.01.13 | | |

(54) СПОСОБ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ C₂-C₁₀ И КОМПЛЕКСНАЯ УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ, ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ИЛИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ C₁-C₁₀ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ C₁-C₆ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

- | | |
|--|-------------------|
| (43) 2018.07.31 | (56) RU-U1-138334 |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: | RU-C1-2429910 |
| БАРИЛЬЧУК МИХАЙЛО (UA) | RU-C1-2069227 |
| (72) Изобретатель: | RU-C2-2601414 |
| Барильчук Михайло (UA), Ростанин
Николай Николаевич, Шлейникова
Елизавета Леонидовна (RU) | SU-A-819075 |
| (74) Представитель: | |
| Рыбина Н.А., Рыбин В.Н. (RU) | |

- (57) Заявляется способ и различные варианты комплексной установки с его использованием для получения компонентов высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов путем каталитической олигомеризации индивидуальных олефинов C₂-C₁₀ или их смесей между собой в любом соотношении и/или с парафинами C₁-C₁₀, и/или с водородом в присутствии кислородсодержащих соединений C₁-C₆, выбранных из C₁-C₆ спиртов или их простых эфиров, в бензиновые углеводороды, в котором осуществляют контакт сырья с цеолитным катализатором олигомеризации состава, мас. %: цеолит - 40,0-80,0, промотор (промоторы) - 1,0-4,0, связующий компонент - остальное до 100, содержащим цеолит группы пентасилов (типа ZSM-5, ZSM-11) с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=20-80 моль/моль и остаточным содержанием оксида натрия не более 0,2 мас. %, содержащим связующий компонент, выбранный из γ-оксида алюминия, диоксида кремния, синтетического алюмосиликата, диоксида циркония, содержащим промотор (промоторы) оксид цинка, либо смесь оксида цинка и одного или нескольких элементов или их оксидов других химических элементов, а именно: железо(III), магний, кальций, галлий, церий, лантан, неодим, празеодим, платина, кобальт, хром, медь, бор, фтор, фосфор, отличающийся тем, что в поток сырья дополнительно вводят изобутан в количестве (0,5-5,0):1 по отношению к олефинсодержащей фракции (по объему) при отношении олефинсодержащей фракции к кислородсодержащей фракции (по объему) 1,0:(0,05-0,5). Способ отличается тем, что процесс олигомеризации осуществляют при температуре 250-450°C, давлении 0,1-4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) 0,1-10,0 ч⁻¹ в адиабатических или изотермических условиях.

B1**039642****039642****B1**

Изобретение относится к способу превращения олефинов C_2-C_{10} в бензиновые углеводороды, а также к комплексной установке для получения синтетических углеводородных продуктов (высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов) из углеводородных фракций C_1-C_{10} различного состава, в том числе содержащих олефины C_2-C_{10} и кислородсодержащих соединений C_1-C_6 (органические одноатомные спирты и/или их простые эфиры), в частности, для получения компонента высокооктанового бензина из олефинсодержащих фракций и метанола, дизельных фракций из олефинсодержащих соединений и метанола или диметилового эфира, а также для получения ароматических углеводородов из олефинсодержащего сырья и метанола или других спиртов или их эфиров и может быть использовано в нефтепереработке и нефтехимии.

В процессах нефтепереработки образуется большое количество газообразных при нормальных условиях смесей парафинов и олефинов, основным источником которых является процесс каталитического крекинга. Одно из направлений решения проблемы использования олефинсодержащих газов - получение из них компонентов моторных топлив, в частности компонентов высокооктанового автомобильного бензина или дизельных фракций.

Последние 15-20 лет все чаще обсуждается возможное уменьшение мировой добычи нефти. Поэтому во многих странах появились многочисленные научно-технические программы по разработке и реализации новых технологий по производству так называемого альтернативного топлива, т.е. топлива не нефтяного происхождения, например топлива из биомассы и других источников энергоресурсов. Достигнут некоторый прогресс, однако, он прежде всего касается производства некоторых видов заменителей низкого качества жидкого котельного топлива и заменителей газового топлива для их сжигания в горелках и форсунках небольших котлов для выработки тепла или электроэнергии. Следует подчеркнуть, что эти заменители не являются синтетическими моторными (транспортными) топливами.

Синтетическими углеводородами и моторными (транспортными) топливами принято называть углеводороды, их фракции и смеси, которые можно получать из разнообразного сырья (уголь, природный газ, нефтяные попутные или нефтезаводские газы, горючие сланцы, торф, биомасса и др.) с применением процессов синтеза Фишера-Тропша (получение синтетических жидких топлив на основе синтеза Фишера-Тропша), процессов ароматизации или процессов облагораживания типа гидрокрекинга для повышения качества промежуточных фракций и конечных синтетических продуктов. К процессам получения синтетических моторных топлив относится процесс превращения олефинсодержащих газов различных процессов нефтепереработки (термического и каталитического крекинга, пиролиза, дегидрирования алканов, процесса Фишера-Тропша и др.) в компонент высокооктанового бензина, ароматические углеводороды, дизельное топливо или масляные фракции (полиальфаолефины) на цеолитсодержащих катализаторах на основе цеолитов группы пентасилов. К процессам получения синтетических углеводородных продуктов, таких как ароматические углеводороды, относятся процессы ароматизации парафин- и олефинсодержащих нефтезаводских или попутных нефтяных газов на цеолитсодержащих катализаторах группы пентасилов.

Цеолиты группы пентасилов (типа ZSM-5, ZSM-11 и другие) являются эффективными катализаторами конверсии олефинов C_2-C_{10} в смесь алифатических и ароматических углеводородов C_{5+} . При умеренных температурах олигомеризации получают смесь олефинсодержащих бензиновых и дизельных фракций, а также масляные фракции. При повышенных температурах увеличивается скорость реакции дегидроциклизации, в жидких продуктах возрастает содержание ароматических и парафиновых углеводородов. Свойства катализаторов и особенности технологии позволяют осуществить олигомеризацию олефинов с высокой селективностью по тому или иному продукту ("Нефть, газ и нефтехимия за рубежом", 1985 г., № 9, с. 67-70).

Реакция олигомеризации олефинов сопровождается выделением большого количества тепла (разогрев слоя с катализатором может достигать $70-80^\circ C$), поэтому олефинсодержащее сырье разбавляют, а также охлаждают частично превращенное сырье или реакционную зону. В качестве разбавителя олефинов используют бензиновую фракцию при получении дизельного топлива или парафина C_1-C_4 и инертный газ (преимущественно водород) при получении бензинов, выделенные из потока продуктов или подаваемые вместе с сырьевым потоком.

Конверсию олефинов C_3-C_4 и их смесей с парафинами в бензиновые углеводороды в процессе "MOG" фирм "Mobil Oil Corp." и "The Badger Co." осуществляют в кипящем слое цеолитсодержащего катализатора в условиях умеренно высоких температур, предпочтительно при $300-500^\circ C$, и давлений, предпочтительно до 3,0 МПа ("Нефть, газ и нефтехимия за рубежом", 1993 г., № 6, с. 98-99, пат. США № 4746762, пат. США № 4899015).

В процессе "MOG" в мягких температурных условиях ($300-400^\circ C$) получают с выходом до 75% и выше на олефины сырья высокооктановый компонент бензина с октановым числом 95-98 пунктов по исследовательскому методу (и.м.) и 82-84 пунктов по моторному методу (м.м.). Типовое содержание углеводородов в этом процессе (об.%): парафиновые - 34, олефиновые - 30, нафтеновые - 8, ароматические - 28. В более жестких температурных условиях ($400-500^\circ C$) в этом процессе получают с выходом до 60 мас.% бензин с содержанием олефинов около 20 мас.% и ароматических углеводородов более 40 мас.% с октановым числом 98 пунктов по и.м. и 85 пунктов по м.м. В обоих случаях конверсия олефинов достигает

более 90 мас. %.

В качестве сырья в этом процессе могут быть использованы олефины C_5-C_7 в составе бензиновой фракции "ККФ" (каталитического крекинга "флюид"), при этом образуются ароматические и олефиновые углеводороды и, в основном, легкие парафины.

В другом варианте олигомеризации олефинов в процессе "MOGD" фирмы "Mobil Oil Corp." (пат. США № 4150062, пат. США № 4227992) или его российском аналоге (пат. РФ № 2135547) в стационарном слое цеолитсодержащего катализатора в мягких условиях получают бензин с содержанием олефинов до 90 мас. % и дизельную фракцию, практически полностью состоящую из олефинов, причем рецикл бензина приводит к олигомеризации содержащихся в нем олефинов и увеличению выхода тяжелого продукта. Последний факт характеризует режим процесса как предельно мягкий и свидетельствует об ограниченной кислотности катализатора по сравнению с катализатором процесса "MOG".

В патенте РФ № 2135547 при олигомеризации бутан - бутиленовой фракции на цеолитсодержащем катализаторе в стационарном слое катализатора при температуре 420°C, давлении 1,6 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) 3,4 ч⁻¹ содержание олефинов в жидких продуктах составляло 60-66 мас. %. В этом же патенте отмечено значение изобутана, содержащегося в рецикле газообразных продуктов реакции: при увеличении содержания в сырье олигомеризации легких олефинов изобутана увеличивается выход углеводородов C_{5+} и содержание в них изоолефинов C_5 и C_6 .

Как показано выше, жидкие продукты олигомеризации легких олефинов содержат либо большое количество олефинов (свыше 40 мас. % для процесса "MOGD"), либо более 40 мас. % ароматических углеводородов в процессе "MOG" при умеренном содержании олефиновых углеводородов (20 мас. %). Такой бензин нельзя использовать как товарный бензин, так как современные требования на автомобильные бензины вводят ограничения на содержание как олефинов, так и ароматических углеводородов и бензола.

Так, документ ГОСТ Р 51866 - 2002, топлива моторные, бензин неэтилированный с изменениями № 1-4 (ЕН 228-2004) ограничивает содержание этих углеводородов в бензине следующим образом (об. %, не более):

олефиновые - 18,0;
ароматические - 35,0;
бензол - 1,0.

Распределение углеводородов в продуктах олигомеризации олефинов зависит от свойств катализатора и жесткости режима процесса. Жесткость режима определяется в основном температурой и временем контакта сырья с катализатором. Увеличивая жесткость каталитического процесса, увеличивают скорость крекинга, дегидроциклизации и в меньшей степени олигомеризации олефинов, при этом увеличивается содержание ароматических углеводородов в бензине и снижается выход жидких углеводородов. Такой же результат можно получить, изменяя свойства катализатора, его кислотную и гидрирующую/дегидрирующую активность.

Еще одним способом изменения состава жидких продуктов олигомеризации является введение в состав сырья дополнительных веществ, а именно, алкилирующих агентов. Одними из таких веществ являются кислородсодержащие органические спирты или их простые эфиры, в частности метанол и/или диметиловый эфир.

Известен способ (пат. РФ № 2208624) получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов (варианты) из сырья, содержащего арены, и/или нафтены, и/или олефины, и/или парафины, выкипающие до 250°C, и/или кислородсодержащие органические соединения при повышенной температуре и давлении в присутствии водорода и цеолитсодержащего катализатора (цеолита типа пентасилов - ZSM-5 или ZSM-11), однако конкретных примеров по превращению легких олефинов в этом патенте не приведено.

Наиболее близким к предполагаемому изобретению является способ получения автомобильных бензинов, приведенный в патенте РФ № 2284343. Сущность способа заключается в том, что проводят контактирование с цеолитсодержащим катализатором углеводородсодержащего сырья, содержащего узкие и широкие углеводородные фракции, выкипающие в пределах н.к. - 205°C и C_1-C_4 - спирты и /или диметиловый эфир, которые смешивают в системе при отдельной подаче их (двумя насосами) и объемном соотношении их 20-90: 10-80 при 380-420°C, давлении 0,2-5,0 МПа и объемной скорости подачи жидкого сырья 0,5-2,0 ч⁻¹.

В этом патенте также нет примеров на совместное превращение олефинсодержащих фракций и кислородсодержащих соединений (спиртов C_1-C_4 и/или диметилового эфира), и, как будет показано ниже, при его реализации нельзя достичь цель настоящего изобретения, а именно, получить из олефинсодержащих углеводородных фракций C_1-C_{10} бензины, удовлетворяющие современным требованиям по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов.

Целью настоящего изобретения является способ олигомеризации олефинов C_2-C_{10} в высокооктановый бензин, компонентный состав которого удовлетворяет современным требованиям на содержание олефиновых (не более 18 об. %) и ароматических (не более 35 об. %), а также увеличение выхода бензи-

новых углеводородов C_{5+} из олефинов сырья.

Поставленная цель достигается тем, что в способе каталитической олигомеризации индивидуальных олефинов C_2-C_{10} или их смесей между собой в любом соотношении и/или с парафинами C_1-C_{10} и/или с водородом в присутствии кислородсодержащих соединений C_1-C_6 , выбранных из C_1-C_6 спиртов или их простых эфиров, в бензиновые углеводороды, в котором осуществляют контакт сырья с цеолитным катализатором олигомеризации состава, мас.%, цеолит - 40,0-80,0, промотор (промоторы) - 1,0-4,0, связующий компонент - остальное до 100, содержащим цеолит группы пентасилов (типа ZSM-5, ZSM-11) с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3=20-80$ моль/моль и остаточным содержанием оксида натрия не более 0,2 мас.%, содержащим связующий компонент, выбранный из γ -оксида алюминия, диоксида кремния, синтетического алюмосиликата, диоксида циркония, содержащим промотор (промоторы) оксид цинка, либо смесь оксида цинка и одного или нескольких элементов или их оксидов других химических элементов, а именно: железо(III), магний, кальций, галлий, церий, лантан, неодим, празеодим, платина, кобальт, хром, медь, бор, фтор, фосфор в поток сырья дополнительно вводят изобутан в количестве (0,5-5,0):1 по отношению к олефинсодержащей фракции (по объему) при соотношении олефинсодержащей фракции и кислородсодержащей фракции (по объему) 1,0:(0,05-0,5).

Способ отличается тем, что процесс олигомеризации осуществляют в адиабатических или изотермических условиях, т.е. реакцию олигомеризации осуществляют в адиабатическом (пат. РФ № 2206384) или изотермическом (пат. РФ № 65045) реакторах.

Способ отличается тем, что процесс олигомеризации осуществляют при температуре 250-450°C, давлении 0,1-4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) 0,1-10,0 ч⁻¹.

Катализатор, используемый в предполагаемом изобретении, можно приготовить любым способом и в соответствии с любым составом, описанными в патентах РФ № 2087191, 2098455, 2100075, 2133640, 2165293, 2169043, 2284343, 2440189 или в патенте ЕАПО № 002139.

В данном случае катализатор был приготовлен следующим образом (пат. РФ № 2133640, пример 1): 90 г сухого цеолита группы пентасилов с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3=39$ в аммонийной форме, содержащего менее 0,1 мас.% оксида натрия, обменивают с 1 л 0,2н. раствора хлорида цинка при 55°C, суспензию охлаждают, отфильтровывают, цеолит на фильтре промывают дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу 6 ч при 110°C и прокаливают при 500°C в течение 4 ч (далее условия сушки и прокаливания такие же). Содержание цинка в цеолите 1,4 мас.% 65,9 г полученного цеолита смешивают с 156,3 г влажной лепешки тригидрата алюминия (влажность лепешки тригидрата алюминия 79 мас.%), массу перемешивают, упаривают и формуют методом экструзии. Гранулы катализатора сушат и прокаливают. Охлажденные гранулы катализатора заливают 140 мл раствора, содержащего 2,2 г нитрата железа и 1,8 г нитрата кальция, выдерживают при комнатной температуре в течение 2 ч и выпаривают досуха. Катализатор сушат и прокаливают. Состав полученного катализатора, мас.%: цеолит (содержание Na_2O менее 0,1 мас.%) 65,0; цинк 0,9; железо 0,5; кальций 0,4, связующее 33,2.

Катализатор в примерах 1-10 и 13-24 испытывали на установке с изотермическим реактором с тепловыми трубами, описанной в пат. РФ № 65045. Загрузка катализатора в реактор 100 см³.

Катализатор в примерах 11 и 12 испытывали на проточной установке с однополочным адиабатическим реактором с загрузкой катализатора 100 см³. Анализ сырья и продуктов - хроматографический.

Состав используемого сырья (бутан - бутиленовой фракции) (мас.%): пропан - 1,0; пропилен - 1,0; изобутан - 8,0; н-бутан - 28,0; бутены - 62,0. Сумма олефинов - 63 мас.%.

Условия испытаний и полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Примеры 2, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 и 24 были осуществлены согласно прототипу (изобутан в реактор не подавался).

В примерах 7-10 варьировались условия проведения процесса (температура, давление, объемная скорость подачи сырья).

В табл. 3 приведены параметры работы катализаторов и методики их расчета. Время испытаний в каждом опыте на режиме - 8 ч.

В табл. 2 приведены результаты испытаний цеолитсодержащего катализатора на различных видах сырья по предполагаемому изобретению и по прототипу (примеры 13-24).

В примерах 13, 14 в качестве сырья вместо ББФ использовался этилен + метан (0,5 об.%) + этан (1 об.%) + H_2 (10 об.%), 15, 16 - пропан - пропиленовая фракция (состав, мас.%: пропан - 30, пропилен - 70), 17, 18 - смесь олефинов C_5-C_6 (1:1 по массе).

В примерах 19, 20 в качестве сырья вместо метанола использовался диметиловый эфир (ДМЭ), 21, 22 - этанол, 23, 24 - смесь спиртов C_3-C_5 (1:1:1 по массе).

Условия испытаний: температура 310°C, давление 1,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 3,3 ч⁻¹ - для всех видов сырья, кроме этилена. Для этилена (примеры 13 и 14) - температура 350°C, давление 1,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1 и 2, катализаторы, приготовленные согласно предполагаемому изобретению, обеспечивают образование бензиновых углеводородов с большим выходом, рассчитанным на количество исходных олефинов сырья, а также с требуемым содержанием олефиновых (менее 18 об.%) и ароматических углеводородов (менее 35 об.%). Содержание бензола во всех опытах не превышало 1 об.%.

Хотя сам изобутан в процессе в конечном счете не потребляется, его присутствие, по-видимому, способствует протеканию реакций алкилирования молекул олефинов друг с другом, с сырьевыми изобутаном и метанолом или другим кислородсодержащим соединением с образованием большого количества изопарафинов (см. табл. 1 и 2).

Данный способ олигомеризации олефинсодержащего сырья в присутствии кислородсодержащих соединений и изобутана можно реализовать на комплексной установке для каталитической переработки углеводородных фракций C_1 - C_{10} различного состава.

Заявляемая установка относится к комплексным устройствам для осуществления каталитических процессов переработки углеводородных фракций C_1 - C_{10} различного состава в синтетические углеводородные продукты, в том числе олефинсодержащих фракций, и кислородсодержащих соединений C_1 - C_6 (органические одноатомные спирты и/или их простые эфиры), в частности, для получения высокооктанового бензина из низкооктановых бензиновых и/или олефинсодержащих фракций и метанола, а также для получения ароматических углеводородов из парафин- или олефинсодержащего сырья и метанола.

Разработка фирмой "Mobil Oil Corp." (США) в 1970-х годах катализаторов на основе цеолитов группы пентасилов (типа ZSM-5, ZSM-11 и другие), активных и стабильных в реакциях дегидроциклоолигомеризации алифатических углеводородов и конверсии оксигенатов в углеводороды, дала начало бурному развитию этого направления. Известен ряд способов получения высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов из углеводородных фракций и/или спиртов и их простых эфиров. Особенности технологии связаны с высокими тепловыми эффектами этих процессов: экзотермического - при конверсии оксигенатов или олефиновых фракций в бензиновые углеводороды, эндотермического - при дегидроциклоолигомеризации или дегидроциклизации парафиновых углеводородов сырья. Способы получения высокооктановых бензинов из алифатических углеводородов и оксигенатов и комплексные устройства для их реализации решают задачи подвода в реактор тепла, необходимого для осуществления химических реакций, отвода выделяющегося тепла из реактора, оптимизации условий в зоне реакции, простоты и надёжности технологического процесса.

Особое положение занимают процессы получения ароматических углеводородов и высокооктанового бензина при совместной переработке углеводородных фракций и метанола. При этом каталитический процесс не имеет высокого теплового эффекта, поскольку одновременно протекают экзо- и эндотермические реакции и в принципе возможен сбалансированный по теплу процесс. При этом технические решения для процессов с использованием одного вида сырья и высоким тепловым эффектом его конверсии, например использование трубчатых реакторов с загрузкой катализатора в трубы (пат. РФ № 2069227, пат. РФ № 2098173) или в межтрубное пространство (пат. РФ № 65045, пат. РФ № 2429910), или каскада реакторов с возможностью регулирования температуры в каждом реакторе при теплообмене промежуточных потоков в выносных теплообменниках или при введении холодных потоков сырья и циркулирующих теплоносителей являются избыточными при совместной переработке углеводородных фракций и метанола, ведут к усложнению процесса и высоким капитальным и эксплуатационным расходам.

Так, способ и система для конверсии метанола в бензин по пат. США № 5602289 включают осуществление превращения сырья в более чем двух зонах контакта с катализатором (ряд последовательных реакторов, пять в примере), объём которого ограничен требованием адиабатического повышения температуры в зоне не более 50°C , с введением в каждый слой свежего сырья и разбавителя - углеводородов не тяжелее C_5 .

В способе получения углеводородов из алифатических спиртов с использованием нескольких отдельных зон контакта сырья с катализатором по пат. США № 4542252 осуществляют регулирование температуры, охлаждая реакционный поток перед входом в каждую следующую зону с помощью встроенного теплообменника.

По меньшей мере две реакционные зоны с промежуточным теплообменом промежуточного реакционного потока между зонами предусматривает способ получения высокооктановых бензиновых фракций из углеводородного сырья, выкипающего до 250°C , и/или кислородсодержащих органических соединений по способу (пат. РФ № 2208624). Из потока продуктов способом сепарации и ректификации выделяют углеводородные газы, бензиновую фракцию и/или ароматические углеводороды, а также тяжёлую фракцию, выкипающую выше 180 - 215°C .

В способе совместной переработки низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов и/или диметилового эфира (пат. РФ № 2429910) используют изотермический реактор с тепловыми трубами, который позволяет осуществлять контакт сырья с катализатором в близких к оптимальным условиям, но имеет все недостатки трубчатого реактора, включая сложность загрузки катализатора, что особенно нежелательно при относительно непродолжительном сроке службы катализатора.

Близкий к изотермическому режим конверсии сырья можно получить в способе превращения метанола в олефины или бензин по способу (пат. США № 5191142) в гомогенной реакционной смеси, представляющей собой смесь метанола и олефина в реакторе с кипящим слоем катализатора или в реакторе со стационарным слоем с обратным перемешиванием.

Установка каталитического получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов по пат. РФ № 2098173 включает реакторный блок с реактором кожухотрубчатого типа, в

трубки которого загружают катализатор, а в межтрубное пространство подают газовый теплоноситель с заданной температурой, который получают при смешении воздуха с дымовыми газами, образующимися в теплогенераторе при сжигании топливного газа. Теплоноситель после реактора используют для нагревания сырьевых потоков в трубчатом теплообменнике перед подачей в трубчатый реактор. Установка включает два реакторных блока, работающих попеременно, а также технологически обязанные сепараторы, ректификационные колонны, теплообменную, ёмкостную, перекачивающую аппаратуру.

Комплексная установка для получения высокооктанового бензина из бензиновых фракций и метанола по пат. РФ № 138334 (прототип) включает в себя реакторы, технологически связанную с ними нагревательную, теплообменную, сепарирующую, ёмкостную и нагнетательную аппаратуру для нагревания сырья, охлаждения, частичной конденсации, сепарации и ректификации продуктов реакции, отличается тем, что каждый реактор включает хотя бы два стационарных слоя катализатора, с возможностью подачи в сырьевую смесь, а также во второй и каждый следующий слой нагретой в огневом нагревателе части газа, выделенного в трёхфазном сепараторе из потока продуктов реакции после их частичной конденсации.

Предлагаемая нами комплексная установка для получения синтетических углеводородных продуктов (высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов) из углеводородных фракций C_1-C_{10} различного состава, в том числе олефинсодержащих фракций C_1-C_{10} , и кислородсодержащих соединений C_1-C_6 (органические одноатомные спирты и/или их простые эфиры), в частности, для получения высокооктанового бензина из низкооктановых бензиновых и/или олефинсодержащих фракций и метанола, сочетает известные подходы для решения технической задачи - обеспечение предпочтительного температурного режима в реакторах и может быть использована для простой и надёжной реализации способа получения высокооктановых компонентов бензинов, например, по пат. США № 5019663, или пат. РФ № 2103322, 2372988.

Комплексная установка по настоящему изобретению предназначена для получения синтетических углеводородных продуктов (высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов) из смеси углеводородов C_1-C_{10} различного состава (низкооктановые бензиновые фракции н.к. - $180^{\circ}C$, $90-160^{\circ}C$ или более узкие фракции, пентан - гептановые (гексановые) фракции, пропан - бутановые фракции, ШФЛУ - широкая фракция легких углеводородов - продукт газоперерабатывающих заводов, и/или олефины C_2-C_{10} и/или их смеси друг с другом и/или с парафинами C_1-C_{10} и/или с водородом) в присутствии кислородсодержащих соединений (спирты C_1-C_6 и/или их простые эфиры), включающая один или более параллельно расположенных секционированных адиабатических реакторов, состоящих из одного и более стационарных слоев (секций) цеолитсодержащего катализатора с подводом или отводом тепла между слоями (секциями) катализатора, или один или более параллельно расположенных изотермических реакторов с тепловыми трубами, и/или змеевиками, и/или трубными теплообменными устройствами, и/или панелями с подводом или отводом тепла с цеолитсодержащим катализатором с возможностью подачи в сырьевую смесь, а также во второй и каждый последующий слой (секцию) цеолитсодержащим катализатором в адиабатическом реакторе нагретой в огневом или электронагревателе части газа (H_2 и углеводороды C_1-C_4), выделенной в трехфазном сепараторе из потока продуктов реакции после их частичной конденсации, с целью ее циркуляции через катализатор для подвода или отвода тепла в адиабатическом реакторе, превращения содержащихся в ней непредельных углеводородов и увеличения межрегенерационного пробега катализатора, технологически связанную с реактором нагревательную, теплообменную, сепарирующую, емкостную, нагнетательную и массообменную аппаратуру для нагревания сырья, охлаждения, частичной конденсации, сепарации и ректификации продуктов реакции, при этом в качестве потока сырья используют также изобутан, который предварительно нагретый может подаваться один и/или в смеси с кислородсодержащими соединениями C_1-C_6 и/или в смеси с олефинсодержащим сырьем, содержащим в своем составе олефины C_2-C_{10} , как на вход в реакционную часть изотермического реактора или в первый слой (секцию) адиабатического реактора, так и во второй и/или каждый последующий слой (секцию) адиабатического реактора при следующем объемном соотношении компонентов: углеводороды C_1-C_{10} : кислородсодержащие соединения C_1-C_6 - $1:(0,01-10,0)$; углеводороды C_1-C_{10} : изобутан - $1:(0,01-5,0)$.

Установка отличается тем, что включает блок, состоящий хотя бы из одного реактора, для удаления соединений серы с использованием водорода, в том числе собственного образовавшегося в процессе водородсодержащего газа, из хотя бы части углеводородного сырья C_1-C_{10} , в который направляют нагретое сырье, из реактора выводят поток очищенного от серы сырья и направляют его в нагреватель сырья изотермического реактора или первого слоя (секции) адиабатического реактора.

Установка отличается тем, что включает ректификационную колонну для выделения компонентов C_{5+} из углеводородного сырья (ШФЛУ) в случае ароматизации этого сырья и в нагреватель сырья изотермического реактора или первого слоя (секции) адиабатического реактора направляют содержащий углеводороды C_1-C_4 парофазный поток с верха колонны после выделения рефлюкса.

Установка отличается тем, что ректификацией из ШФЛУ выделяют фракции C_3 , C_4 , C_3-C_4 , C_5-C_6 или C_5-C_7 и эти фракции направляют раздельно друг от друга на ароматизацию в разные изотермические реактора или на разные полки (секции) с цеолитсодержащим катализатором в адиабатическом реакторе

при разных температурных условиях.

Установка отличается тем, что включает хотя бы один адсорбер, заполненный адсорбентом и селективно адсорбирующий углеводороды C_{5+} , в том числе ароматические углеводороды, в который направляют парофазный поток, выделенный в трехфазном сепараторе из потока продуктов, и выводят обедненный C_{5+} - углеводородами парофазный поток, содержащий водород и углеводороды C_1-C_4 .

Установка отличается тем, что секционированный адиабатический реактор, состоящий из двух или более слоев (секций) катализатора, имеет возрастающее по слоям (секциям) от первого к последнему объемное распределение катализатора, а именно, 1:2:3:4:6 и так далее.

Установка отличается тем, что имеет отдельный независимый циркуляционный контур для регенерации цеолитсодержащего катализатора с циркуляционным компрессором, теплообменом обратных потоков, сепарационным оборудованием, огневым или электронагревателем для циркуляции через реакторы азото-воздушной смеси с подпиткой азота и воздуха с расходом смеси $60-1800 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ катализатора и сдувом газов регенерации.

Установка отличается тем, что для повышения селективности процесса по жидким продуктам (ароматическим углеводородам или дизельной фракции) в сырьевую смесь (после реактора сероочистки) адиабатического или изотермического реакторов, а также во второй и/или каждый последующий слой (секцию) цеолитсодержащего катализатора в адиабатическом реакторе подают с целью их циркуляции через катализатор нагретые в огневом или электронагревателе непрореагировавшие компоненты жидкого сырья (неароматические углеводороды в случае процесса ароматизации углеводородов C_1-C_{10}) или нецелевые жидкие продукты (олефинсодержащая бензиновая фракция в случае получения дизельной фракции из олефинсодержащего сырья), выделенные из потока продуктов методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) (в первом случае) или ректификации (во втором случае).

Установка отличается тем, что процесс переработки сырья (углеводороды C_1-C_{10} , кислородсодержащие соединения C_1-C_6 и изобутан) осуществляют в присутствии катализаторов на основе цеолитов группы пентасилов в водородной форме (типа ZSM-5, ZSM-11 и другие) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20-80$ моль/моль и содержанием Na_2O не более 0,2 мас.% при температуре $250-600^\circ\text{C}$, давлении 0,1-10,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) $0,1-10 \text{ ч}^{-1}$.

Сырьём процесса являются прямогонные нефтяные или газоконденсатные низкооктановые бензиновые фракции, выкипающие предпочтительно до 180°C , пропан-бутановые фракции, ШФЛУ, и/или олефинсодержащие фракции, а также изобутан и кислородсодержащие органические соединения (спирты C_1-C_6 или их простые эфиры), например метанол любой степени очистки, в том числе метанол-сырец или диметиловый эфир.

Комплексная установка для обеспечения непрерывной переработки сырья может включать два или более реактора, работающих попеременно в цикле реакция - регенерация. Используют изотермические, либо полочные адиабатические реакторы с распределительными устройствами хотя бы между двумя слоями катализатора для ввода циркулирующего газа - теплоносителя. Могут быть использованы известные катализаторы на основе цеолитов группы пентасилов в водородной форме (содержание Na_2O не более 0,2 мас.%) типа ZSM-5, ZSM-11 и другие, а именно, катализаторы дегидроциклизации парафинов, олигомеризации олефинов, конверсии метанола или диметилового эфира в бензиновые углеводороды, в присутствии которых при температуре $250-600^\circ\text{C}$, давлении 0,1-10,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкому сырью) $0,1-10 \text{ ч}^{-1}$ происходит образование преимущественно бензиновых углеводородов из парафин- или олефинсодержащего сырья, из спиртов, их простых эфиров или их смесей, ароматических углеводородов - из алифатических углеводородов и кислородсодержащего сырья, дизельной фракции - из олефинсодержащего сырья, а также проходят реакции крекинга, алкилирования и изомеризации углеводородов. Могут быть использованы катализаторы, приготовленные по патентам РФ № 2087191, 2098455, 2100075, 2133640, 2165293, 2169043, 2284343, 2440189 или по патенту ЕАПО № 002139.

Азото-воздушную окислительную регенерацию катализатора превращения углеводородного сырья в реакторах обеспечивает контур регенерации.

Установка включает технологически обвязанные рекуперационные теплообменники и огневой нагреватель для нагревания сырья, рекуперационный теплообменник и огневой нагреватель рецикла, подаваемого как во вход в реактора по линии сырья либо по собственной линии, так и во второй и последующие слои катализатора в адиабатическом реакторе, а также воздушный и водяной холодильники для конденсации компонентов потока продуктов, трёхфазный сепаратор для выделения из него несконденсированных компонентов, преимущественно углеводородов C_1 и C_2 , водной фазы, содержащей следы углеводородов и кислородсодержащие соединения, и жидкого нестабильного катализатора, который стабилизируют в ректификационной колонне с получением стабильного высокооктанового бензина или концентрата ароматических углеводородов (преимущественно бензол - толуол - ксилольную фракцию) или стабильного бензина и дизельной фракции. При необходимости бензиновую фракцию или БТК - фракцию можно разделить на ароматические и неароматические углеводороды методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции). В случае целевого получения дизельной

фракции из олефинсодержащего сырья образующую бензиновую олефинсодержащую фракцию направляют на рецикл из ректификационной колонны, а в случае целевого получения ароматических углеводородов образующиеся неароматические углеводороды направляют на рецикл после отделения от ароматических углеводородов методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции). После разделения неароматических и ароматических углеводородов последние можно разделить в отдельной ректификационной колонне на индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, ароматика C_9 , нафталин и так далее).

Если парафинсодержащее сырье (пропан-бутановую фракцию) необходимо подвергнуть полной ароматизации и оно содержит компоненты C_{5+} (ШФЛУ), их отделяют в ректификационной колонне. В этом случае установка дополнительно включает ректификационную колонну и необходимое для ее функционирования оборудование: нагреватель сырья, ребойлер или испаритель для нагрева куба колонны, холодильник, а также рефлюксную емкость и насос для подачи в колонну холодного орошения. На переработку направляют содержащий углеводороды C_1 - C_4 парофазный поток с верха колонны после выделения рефлюкса.

Если надо подвергнуть ароматизации отдельно пропановую, бутановую, пентан-гексановую или пентан-гептановую фракции, то ректификацией из ШФЛУ выделяют фракции C_3 , C_4 , C_3 - C_4 , C_5 - C_6 или C_5 - C_7 и эти фракции направляют раздельно на ароматизацию (в разные изотермические реактора, работающие при разных температурных условиях, или на разные полки адиабатического реактора).

Если сырье представлено отдельными фракциями насыщенных углеводородов и олефинсодержащими фракциями, последние можно подавать отдельно в каждый слой (секцию) цеолитсодержащего катализатора в адиабатическом реакторе. Это относится также к подаче изобутана и кислородсодержащих соединений. Такая подача сырья в адиабатическом реакторе позволяет получать условия протекания химического процесса, близкими к изотермическим. В предпочтительном случае содержащее олефины и кислородсодержащие соединения сырье смешивают с содержащим парафины и изобутан сырьем перед каждым слоем (секцией) с получением смеси углеводородов, 30-40 мас.% которой составляют олефины и кислородсодержащие соединения.

Для более полного извлечения углеводородов C_{5+} из газообразных углеводородов C_1 - C_4 , выделенных в трехфазном сепараторе, часть которых в дальнейшем направляется на смешение с сырьевым углеводородным потоком установки (после реактора сероочистки), без применения высокого давления и глубокого холода установка может включать хотя бы один или более адсорберов - для обеспечения непрерывной очистки парофазного потока, выделенного из потока продуктов (пат. РФ № 2277527, 57278). Для адсорбции углеводородов C_{5+} из смеси углеводородов C_1 - C_4 могут быть использованы известные адсорбенты: активированный уголь, силикагель, цеолиты. Предпочтительно использование активированного угля как легко регенерируемого сорбента с высокой адсорбционной емкостью. Адсорбцию осуществляют в обычных адсорберах. Условия адсорбции углеводородов C_{5+} зависят от свойств используемого сорбента и в предпочтительном случае совпадают с характеристиками очищаемого парофазного потока.

Парофазный поток из сепаратора при необходимости направляется в адсорбер, расположенный после компрессора на линии циркуляции газообразных продуктов реакции, в предпочтительном случае без предварительной подготовки и из адсорбера выводят обедненный углеводородами C_{5+} парофазный поток, содержащий водород и углеводороды C_1 - C_4 . Степень извлечения углеводородов C_{5+} из парофазного потока в предпочтительном случае не ниже 95% за полный цикл адсорбции.

Особенно необходим блок адсорбции углеводородов C_{5+} (прежде всего бензола и толуола) из углеводородов C_1 - C_4 при проведении процессов получения ароматических углеводородов.

Насыщенный углеводородами C_{5+} адсорбент регенерируют, повышая температуру в адсорбере с одновременной продувкой адсорбента частью обедненного C_{5+} -углеводородами потока из другого адсорбера (отдувочным газом) или инертным газом со стороны. Десорбированные C_{5+} -углеводороды выделяют из насыщенного отдувочного газа с меньшим объемом неконденсируемых компонентов, чем в потоке, поступающем на адсорбцию, и их конденсация и сепарация может быть осуществлена с меньшей потерей.

В режиме регенерации в адсорбер подают нагретый отдувочный газ - часть обедненного C_{5+} -углеводородами потока из другого адсорбера или инертный газ (например, азот) в случае наличия в схеме только одного адсорбера и выводят отдувочный газ, насыщенный углеводородами C_{5+} . Для регенерации адсорбента установка включает нагреватель для нагревания отдувочного или инертного газа и последовательно соединенные с выходом из адсорбера теплообменники и холодильники для охлаждения и конденсации углеводородов C_{5+} из насыщенного отдувочного или инертного газа, а также сепаратор для разделения парожидкостной смеси, из которого выводят жидкофазный поток, содержащий углеводороды C_{5+} , который направляют в ректификационную колонну для стабилизации, и парофазный поток, который смешивают с обедненным углеводородами C_{5+} потоком из другого адсорбера, или инертный газ.

Адсорберы и оборудование для регенерации адсорбента образуют блок адсорбции. Входящий поток - содержащий углеводороды C_{5+} парофазный поток из трехфазного сепаратора потока продуктов из реакторов, выходящие потоки - парофазный поток, обедненный углеводородами C_{5+} , или инертный газ и жидкофазный поток, содержащий углеводороды C_{5+} .

В случае отсутствия необходимости очистки парофазного потока из трехфазного сепаратора от углеводородов C_{5+} часть этого потока сдувается в топливную сеть на линии перед циркуляционным компрессором.

Нестабильный жидкий продукт из трехфазного сепаратора через теплообменники, где он нагревается теплом стабильного продукта, поступает на стабилизацию в ректификационную колонну. С верха колонны выводят пары, которые охлаждают и конденсируют в воздушном холодильнике и водяном холодильнике, а затем в сепараторе выделяют несконденсированный газ, который направляют в топливную сеть, и сжиженный газ, часть которого насосом направляют в колонну в качестве орошения, а балансовую часть выводят с установки в качестве товарного продукта (в некоторых случаях этот газ используется в качестве сырья установки). Кубовой продукт колонны поступает в ребойлер, где из него отпариваются лёгкие фракции, которые далее поступают под нижнюю тарелку колонны, а стабильный жидкий продукт (высокооктановый бензин, концентрат ароматических углеводородов или дизельная фракция в случае олигомеризации олефинсодержащего сырья - в этом случае бензиновая олефинсодержащая фракция выводится из колонны боковым погоном и направляется на рецикл на дальнейшую переработку, на схемах не показано) охлаждается в межтрубном пространстве теплообменника и поступает на товарный склад (в случае получения высокооктанового бензина) или на дальнейшее разделение ароматических и неароматических углеводородов (в случае получения концентрата ароматических углеводородов) стандартными методами в блоке их разделения.

В последнем случае ароматические и неароматические углеводороды (обычно не более 1,0 мас.%) разделяют в блоке А-2 методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) (Сулимов А.Д. "Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья". М., Химия, 1975, с. 36-72). Содержание неароматических углеводородов в составе ароматических после блока разделения не превышает 1000 ppm. После блока разделения ароматические углеводороды могут быть разделены в отдельной ректификационной колонне (блоке) К-3 на индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, ароматика C_9 , нафталин и т.д.), а жидкие неароматические углеводороды выводятся из установки как товар.

На фиг. 1 (с двумя полочными четырехсекционными адиабатическими реакторами), фиг. 2 (с двумя изотермическими реакторами для проведения экзотермических реакций) и фиг. 3 (с двумя изотермическими реакторами для проведения эндотермических реакций) представлены принципиальные схемы комплексной установки для получения высокооктанового бензина, дизельной фракции или ароматических углеводородов из углеводородов C_1-C_{10} различного состава, кислородсодержащих соединений и изобутана. Установка включает следующие аппараты: Е-1, Е-2 - сырьевые ёмкости; Н-1, Н-2, Н-3, Н-4, Н-5 - насосы; П-1, П-2 - печи; П-3 - огневой или электронагреватель; Р-1, Р-2 - реакторы синтеза; Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5, Т-6, Т-7 - теплообменники; ПК-1, ПК-2 - компрессоры; ХВ-1, ХВ-2, ХВ-3 - воздушные холодильники; Х-1, Х-2 - водяные холодильники; С-1 - трехфазный сепаратор, С-2, С-3, С-4 - сепараторы; РБ - ребойлер; К-1 - ректификационная колонна. На схемах также показаны: Р-3 - реактор сероочистки; К-2 - ректификационная колонна разделения ШФЛУ на фракции (C_1-C_2 , C_3 , C_4 , C_3-C_4 , C_5-C_6 , C_5-C_7 , C_5-C_{11} , C_{12+}); А-1 - блок адсорбции углеводородов C_{5+} из углеводородов C_1-C_4 ; А-2 - блок разделения ароматических и неароматических углеводородов; К-3 - блок разделения ароматических углеводородов. По мере необходимости, исходя из природы исходного сырья, эти блоки могут быть задействованы или не задействованы в работе комплексной установки. На схемах обозначены потоки: I - сырьевая углеводородная фракция C_1-C_{10} , II - сырьевая кислородсодержащая фракция C_1-C_6 , III - сырьевая смесь, IV - продукты каталитического процесса, V - водородсодержащий газ, VI - водный конденсат, VII - нестабильный бензин, VIII - сжиженный газ, IX - стабильный продукт (высокооктановый бензин или дизельная олефинсодержащая фракция или концентрат ароматических углеводородов или индивидуальные ароматические углеводороды), X - C_{5+} неароматические углеводороды - компонент бензиновой фракции, XI - C_{5+} углеводороды.

Установка работает следующим образом. Сырьё - сырьевая углеводородная фракция C_1-C_{10} I (прямогонная нефтяная или газоконденсатная бензиновая фракция или пентан-гексановая (гептановая) фракция или пропан-бутановая фракция или ШФЛУ (или ее часть) и/или олефинсодержащая фракция) и изобутан - из сырьевой ёмкости Е-1 поступает на приём сырьевого насоса Н-2, куда подаётся насосом Н-1 сырьевая кислородсодержащая фракция C_1-C_6 II из сырьевой ёмкости Е-2. ШФЛУ предварительно может быть разделена в ректификационной колонне К-2 на фракции C_1-C_4 , C_5-C_7 , C_5-C_6 , C_{5+} , C_{6+} или C_{7+} , и в качестве сырья установки может быть использована любая из этих фракций. При необходимости схема может включать реактор сероочистки (Р-3) сырьевой бензиновой, пентан-гексановой (гептановой), олефинсодержащей фракций, ШФЛУ, а также какой-либо выделенной из ШФЛУ фракции, с использованием полученного в процессе водородсодержащего газа. Сырьевая смесь проходит трубное пространство теплообменников Т-3 и Т-1, где нагревается газо-продуктовым потоком, поступающим из реактора Р-1 или Р-2, работающего в режиме синтеза. Далее сырьевой поток III нагревается в печи П-1 до требуемой температуры начала реакции (250-510°C в зависимости от используемого сырья) и поступает в реактор Р-1 или Р-2, работающий в режиме синтеза. Одновременно в первый или каждый последующий слой катализатора или между этими слоями в адиабатическом реакторе, а также на вход в изотермический

реактор циркуляционным компрессором ПК-1 подают газ, нагретый в рекуперационном теплообменнике Т-2 и печи П-3 до 410-480°C, а также горячий рецикловый поток из К-1 (на схемах не показано). В реакторе в зависимости от используемого сырья при температуре 250-510°C и давлении 0,1-10,0 МПа осуществляется каталитический процесс превращения сырья. Из реактора выводят поток продуктов IV, который последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников Т-1, Т-2 и Т-3, где отдаёт тепло сырьевому потоку и циркулирующему газу, затем теплообменник Т-4, где отдаёт тепло потоку нестабильного продукта, затем охлаждается в воздушном холодильнике ХВ-1 до температуры 55°C и затем - оборотной водой в водяном холодильнике Х-1 до температуры 35°C. Далее газожидкостная смесь продуктов поступает в трёхфазный сепаратор С-1, где разделяется на газовый поток V, водный конденсат VI и нестабильный жидкий продукт VII.

Основная часть выделенного в трехфазном сепараторе газового потока поступает в блок циркуляционного компрессора ПК-1 и при давлении 1,9-2,0 МПа (в предпочтительном случае при получении высокооктановых бензинов) и 4,0-7,0 МПа (в предпочтительном случае при получении дизельных фракций из олефинсодержащего сырья) поступает в змеевик теплообменника Т-2, далее в печь П-3 и затем в реактор Р-1 или Р-2, работающий в режиме синтеза.

Водный конденсат, содержащий кислые компоненты и непрореагировавший спирт (эфир) (обычно следы), направляют в систему водоочистки или на установку обессоливания нефти.

Нестабильный продукт VII (бензиновую или дизельную фракции, или концентрат ароматических углеводородов) насосом Н-3 подают в змеевик теплообменника Т-4, затем в змеевик теплообменника Т-5, где он нагревается теплом стабильного продукта, и далее поступает на стабилизацию в ректификационную колонну К-1. С верха колонны выводят пары, которые охлаждают и конденсируют в воздушном холодильнике ХВ-2 и водяном холодильнике Х-2, а затем в сепараторе С-2 выделяют несконденсированный газ, который направляют в топливную сеть, и сжиженный газ, часть которого насосом Н-4 направляют в колонну в качестве орошения, а балансовую часть VIII выводят с установки. Кубовой продукт колонны поступает в ребойлер РБ, где из него отпариваются лёгкие фракции, которые далее поступают под нижнюю тарелку колонны, а стабильный продукт IX - высокооктановый бензин или дизельная фракция - охлаждается в межтрубном пространстве теплообменника Т-5 и поступает на товарный склад. Если целевым стабильным продуктом колонны К-1 является дизельная фракция, полученная олигомеризацией олефинсодержащего сырья, то образующаяся в процессе олефинсодержащая бензиновая фракция выводится боковым погоном колонны К-1 и направляется на рецикл в реактор Р-1 или Р-2 (на схемах не показано).

Если стабильным продуктом колонны является концентрат ароматических углеводородов в случае ароматизации углеводородного сырья, то дальнейшая переработка этого продукта происходит следующим образом.

Ароматические и неароматические (обычно не более 1,0 мас.%) углеводороды разделяют методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции). Содержание неароматических углеводородов в составе ароматических после блока разделения не превышает 1000 ppm. После блока разделения ароматические углеводороды могут быть разделены в ректификационной колонне (блоке) К-3 на индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, ароматика C₉, нафталин и т.д.), а жидкие неароматические углеводороды выводятся из установки как товар, а также в некоторых случаях могут быть направлены на рецикл в процесс ароматизации.

По мере закоксования катализатора в реакторе синтеза Р-1 или Р-2 температура входящего потока сырья повышается. После достижения максимальной температуры переработки каждого вида сырья реактор с потерявшим активность катализатором отключается от сырьевого потока и переводится в режим окислительной регенерации азото-воздушной смесью через контур регенерации. Запускается схема подачи азота и воздуха в сепаратор С-4 и линия азото-воздушной смеси из С-4 на прием циркуляционного компрессора ПК-2. В начале регенерации производится продувка реактора от "горючих" соединений чистым азотом. Азот после циркуляционного компрессора ПК-2, трубного пространства теплообменников Т-6 и Т-7 через печь П-2 поступает в реактор с закоксованным катализатором. После выхода из реактора азот, а в последствии азото-воздушная смесь, проходит межтрубное пространство теплообменников Т-7 и Т-6, где отдает тепло свежей азото-воздушной смеси. Далее азот (азото-воздушная смесь) через холодильник ХВ-3 поступает в сепаратор С-3, где часть ее сдувается на свечу, а другая часть через сепаратор С-4 поступает опять в контур регенерации. После понижения температуры в реакторе до 280°C и содержания "горючих" менее 0,5 об.% начинают постепенную дозировку воздуха (до 100%) в азот в сепараторе С-4 и постепенный подъем температуры в печи П-2 до 510°C. Продолжительность цикла регенерации - до 120 ч.

Заявляемая комплексная установка может быть проиллюстрирована следующими примерами (примеры 25-29). Время испытаний на режиме - 8 ч.

Пример 25.

По описанной технологической схеме (фиг. 1) в условиях: температура 380°C, давление 0,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 1,5 ч⁻¹ из 14800,0 г/ч бензиновой фракции, выкипающей в пределах 38-165°C, 200,0 г/ч изобутана и 3750,0 г/ч метанола при контакте с цеолитсодержащим катализатором в четырёх зонах адиабатического реактора при температуре на выходе из каждой зоны лишь

на 4-5°C ниже температуры на входе в зону получают 14550,0 г/ч стабильного бензина с содержанием бензола 0,85 об.% и октановым числом 94 пункта по исследовательскому методу, 1391,0 г/ч фракции C₃-C₄, 2109,4 г/ч водного конденсата и 699,6 г/час газовой сдвухи, направляемой в топливную сеть.

Пример 26.

По описанной технологической схеме (фиг. 1) в условиях: температура 300°C, давление 1,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 2 ч⁻¹ из 14600,0 г/ч бутан - бутиленовой фракции (состав, мас. %: пропан - 1,0; пропилен - 1,0; изобутан - 8,0; н-бутан - 28,0; бутены - 62,0; сумма олефинов - 63,0), 400,0 г/ч изобутана и 3750,0 г/ч диметилового эфира при контакте с цеолитсодержащим катализатором в четырех зонах адиабатического реактора при температуре на выходе из каждой зоны лишь на 5-8°C выше температуры на входе в зону получают 12020,0 г/ч стабильного бензина с содержанием бензола менее 0,1 об.% и октановым числом 97,5 пункта по исследовательскому методу, 3427,0 г/ч фракции C₃-C₄, 1467,4 г/ч водного конденсата и 1835,6 г/ч газовой сдвухи, направляемой топливную сеть.

Пример 27.

По описанной технологической схеме (фиг. 2) в условиях: температура 260°C, давление 4,2 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 1 ч⁻¹ из 14900,0 г/ч пропан - пропиленовой фракции (состав, мас. %: пропан - 30,0, пропилен - 70,0), 100,0 г/ч изобутана и 3750,0 г/ч смеси метанола и диметилового эфира (1:1 по массе) при контакте с цеолитсодержащим катализатором в изотермическом реакторе с отводом тепла из реакционного пространства при температуре на выходе из реактора лишь на 2-3°C выше температуры на входе в реактор получают 12480,0 г/ч дизельной фракции (170-270°C) с цетановым числом 34,0 (до гидроочистки) и 53,0 (после гидроочистки), 3350,0 г/ч бензиновой фракции (38-170°C), 920,0 г/ч фракции C₃-C₄, 1790,4 г/ч водного конденсата и 209,6 г/ч газовой сдвухи, направляемой в топливную сеть.

Так как в данном примере целевым стабильным продуктом колонны К-1 является дизельная фракция, полученная олигомеризацией олефинсодержащего сырья (пропан-пропиленовой фракции), то образующаяся в процессе бензиновая фракция выводится боковым погоном колонны К-1 и после подогрева направляется на рецикл в реактор Р-1 или Р-2 (на схеме не показано) или может выводиться как товар.

Пример 28.

По описанной технологической схеме (фиг. 3) в условиях: температура 520°C, давление 0,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 1 ч⁻¹ из 11000,0 г/ч пропан-бутановой фракции (состав, мас. %: пропан - 50,0, бутан - 50,0), 3000,0 г/ч изобутана и 4750,0 г/ч смеси спиртов C₂-C₄ (этанол:изопропанол:бутанол - 1:1:1 по массе) при контакте с цеолитсодержащим катализатором в изотермическом реакторе с подводом тепла в реакционное пространство при температуре на выходе из реактора лишь на 3-4°C ниже температуры на входе в реактор получают 11550,0 г/ч концентрата ароматических углеводородов, 320,0 г/ч фракции C₃-C₄, 1425,0 г/ч водного конденсата и 5455,0 г/ч газовой сдвухи, направляемой в топливную сеть.

Поскольку целевым продуктом данного примера является концентрат ароматических углеводородов, то типовая схема (фиг. 3) дорабатывается следующим образом:

парофазный поток из трехфазного сепаратора С-1 направляется в адсорбер, расположенный после компрессора на линии циркуляции газообразных продуктов реакции. Из адсорбера выводят обедненный углеводородами C₅₊ (преимущественно ароматическими углеводородами, в частности, бензолом и толуолом) парофазный поток, содержащий водород и углеводороды C₁-C₄, который направляется на рецикл в реактор Р-1 или Р-2. Степень извлечения углеводородов C₅₊ из парофазного потока в предпочтительном случае не ниже 95% за полный цикл адсорбции;

ароматические и неароматические (обычно не более 1,0 мас. %) углеводороды (поток IX из колонны К-1) разделяют методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) в блоке разделения ароматических и неароматических углеводородов (А-2). Содержание неароматических углеводородов в составе ароматических после блока разделения не превышает 1000 ppm. После блока разделения ароматические углеводороды могут быть разделены в ректификационной колонне К-3 на индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, ароматика C₉, нафталин и т.д.), а жидкие неароматические углеводороды выводятся из установки как товар.

В данном примере из образовавшихся 11550,0 г/ч концентрата ароматических углеводородов в колонне К-3 можно получить, мас. %: бензол - 20-24; толуол - 32-34; сумма ксилолов - 24-27; этилбензол - 2-3; ароматика C₉ - 3-4; нафталин - 5-7; метилнафталины - 5-7; остальное - 1.

Пример 29.

По описанной технологической схеме (фиг. 3) в условиях: температура 500°C, давление 0,5 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 2 ч⁻¹ из 14500,0 г/ч пентан - гексановой фракции (состав, мас. %: пентан - 50,0, гексан - 50,0), выделенной из ШФЛУ, 500,0 г/ч изобутана и 3750,0 г/ч метанола при контакте с цеолитсодержащим катализатором в изотермическом реакторе с подводом тепла в реакционное пространство при температуре на выходе из реактора лишь на 2-3°C ниже температуры на входе в реактор получают 12300,0 г/ч концентрата ароматических углеводородов, 1100,0 г/ч фракции C₃-C₄, 2109,4 г/ч водного конденсата и 3240,6 г/ч газовой сдвухи, направляемой в топливную сеть.

Поскольку сырьем данного примера является ШФЛУ, а целевым продуктом процесса является кон-

центрат ароматических углеводородов, то типовая схема (фиг. 3) дорабатывается следующим образом:

если ШФЛУ содержит в себе соединения серы, то установка включает блок (P-3), состоящий хотя бы из одного реактора, для удаления соединений серы с использованием водорода, в том числе собственного образовавшегося в процессе водородсодержащего газа, из хотя бы части углеводородного сырья C_1-C_{10} , в который направляют нагретое сырье, из реактора выводят поток очищенного от серы сырья и направляют его в нагреватель сырья изотермического реактора. В данном случае предпочтительным является очистка всего потока ШФЛУ, чтобы от соединений серы были очищены все образующиеся в дальнейшем продукты переработки ШФЛУ;

пентан-гексановую фракцию, которую необходимо подвергнуть полной ароматизации, выделяют боковым погоном в ректификационной колонне K-2 и эту фракцию направляют в реактор P-1 или P-2 на ароматизацию.

Очистку отходящего из реактора газа и очистку и разделение полученных ароматических углеводородов осуществляют также, как в примере 28.

Парофазный поток из трехфазного сепаратора C-1 направляется в адсорбер, расположенный после компрессора на линии циркуляции газообразных продуктов реакции. Из адсорбера выводят обедненный углеводородами C_{5+} (преимущественно ароматическими углеводородами, в частности бензолом и толуолом) парофазный поток, содержащий водород и углеводороды C_1-C_4 , который направляется на рецикл в реактор P-1 или P-2. Степень извлечения углеводородов C_{5+} из парофазного потока в предпочтительном случае не ниже 95 мас.% за полный цикл адсорбции.

Ароматические и неароматические (обычно не более 1,0 мас.%) углеводороды (поток IX из колонны K-1) разделяют методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) в блоке разделения ароматических и неароматических углеводородов (A-2). Содержание неароматических углеводородов в составе ароматических после блока разделения не превышает 1000 ppm. После блока разделения ароматические углеводороды могут быть разделены в ректификационной колонне (блоке) K-3 на индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, ароматика C_9 , нафталин и т.д.). Жидкие неароматические углеводороды выводятся из установки как товар.

В данном примере из образовавшихся 12300,0 г/ч концентрата ароматических углеводородов в колонне (блоке) K-3 можно получить (мас.%): бензол 18-25; толуол 30-40; сумма ксилолов 14-22; этилбензол 1-2; ароматика C_9 4-5; нафталин 2-5; метилнафталины 3-6; остальное 1.

Установка, описанная выше, пригодна для переработки олефинсодержащей сырьевой смеси, содержащей в своем составе олефины C_2-C_{10} , и/или водород, и/или парафины C_1-C_{10} и/или изобутан, и/или кислородсодержащие соединения (спирты C_1-C_6 или их простые эфиры), в высокооктановый бензин, содержащий в своем составе не более 18 об.% олефиновых углеводородов и не более 35 об.% ароматических углеводородов (т.е. бензин, удовлетворяющий требованиям ГОСТ Р 51866 - 2002 на автомобильные бензины), как в присутствии изобутана и кислородсодержащих соединений (спирты C_1-C_6 или их простые эфиры), так и в их отсутствии.

В этом случае данная установка, включающая в себя секционированный адиабатический реактор конверсии, состоящий из двух и более стационарных слоев (секций) с цеолитсодержащим катализатором с отводом тепла между слоями (секциями) катализатора, с возможностью подачи в сырьевую смесь, а также во второй и каждый последующий слой (секцию) с цеолитсодержащим катализатором нагретой в огневом или электронагревателе части газа (H_2 , углеводороды C_1-C_4 , кислородсодержащие соединения), выделенной в трехфазном сепараторе из потока продуктов реакции после их частичной конденсации, с целью ее циркуляции через катализатор для подвода или отвода тепла в реакторе, превращения содержащихся в ней непредельных углеводородов и увеличения межрегенерационного пробега катализатора, технологически связанную с реактором нагревательную, теплообменную, сепарирующую, емкостную, нагнетательную и массообменную аппаратуру для нагревания сырья, охлаждения, частичной конденсации, сепарации и ректификации продуктов реакции, при этом в первую по ходу движения сырьевой смеси секцию (слой, полку) или в первую и вторую, или в первую, вторую и третью загружается цеолитсодержащий катализатор олигомеризации олефинсодержащих компонентов сырья, а в последнюю (последний) по ходу движения сырьевой смеси секцию (слой, полку) загружается цеолитсодержащий катализатор ароматизации алифатических углеводородов, причем секции (слои, полки) с цеолитсодержащими катализаторами олигомеризации и ароматизации могут чередоваться между собой, начиная с секции с катализатором олигомеризации.

Данная установка отличается тем, что слои (секции) с катализатором ароматизации оснащаются системой подвода тепла рецикловыми потоками для компенсации недостающего для реакций ароматизации сырья количества тепла.

Установка отличается также тем, что температура сырьевой смеси на вход в каждую секцию (слой, полку) с цеолитсодержащим катализатором ароматизации, по крайней мере на 15°C выше, чем на вход в предыдущую секцию (слой, полку) с цеолитсодержащим катализатором олигомеризации.

Известно, что для увеличения степени олигомеризации низших олефинов в высокооктановый компонент автомобильного бензина и уменьшения образования ароматических углеводородов, а следовательно, увеличения межрегенерационного пробега катализатора процесс превращения низших олефинов

C_2-C_{10} необходимо проводить в мягких условиях (предпочтительная температура от 280°C до 400-450°C плавно повышающаяся по мере закоксования катализатора) с использованием цеолитсодержащего катализатора группы пентасилов с наименьшей кислотностью, а следовательно, без содержания в своем составе редкоземельных элементов (лантан, церий, неодим, празеодим) как промоторов, повышающих ароматизирующую способность цеолитсодержащих катализаторов. Примером таких катализаторов являются цеолитсодержащие катализаторы, которые помимо оксида цинка содержат в своем составе оксиды железа(III) и кальция (патент РФ № 2133640, 1998 г., Бюл. из. № 21, 1999 г.) или оксиды железа(III), кальция и магния (патент РФ № 2169043, 2000 г., Бюл. из. № 17, 2001 г. и Евразийский патент № 002139, 2000 г.). Именно такой катализатор использовался нами в качестве катализатора олигомеризации. Конкретный состав такого катализатора приведен выше (пат. РФ № 2133640, пример 1).

Введение редкоземельных элементов в цинксодержащие цеолитсодержащие катализаторы способствуют облегчению протекания реакций ароматизации низших парафинов и олефинов. Известно (патент США № 4128504, 1978 г., патент РФ № 2092240, 1997 г., Бюл. из. № 28, патент РФ № 2087191, 1996 г., Бюл. из. № 23, 1997 г. (совместно с фтором), патент РФ № 2098455, 1996 г., Бюл. из. № 34, 1997 г. (совместно с оксидом бора), патент РФ № 2100075, 1996 г., Бюл. из. № 36, 1997 г.) (совместно с фосфором), патент РФ № 2172212, 1999 г., Бюл. из. № 23, 2001 г. (совместно с оксидами железа(III) и магния), патент РФ № 2165293, 2000 г., Бюл. из. №11, 2001 г. (совместно с оксидами кальция, железа(III) и магния) введение редкоземельных элементов (лантан, церий, неодим, празеодим) в состав цинксодержащих цеолитсодержащих катализаторов. Именно такой катализатор использовался нами в качестве катализатора ароматизации, а именно, катализатор по примеру 1 патента РФ № 2165293 состава (мас.%): цеолит группы пентасилов в NH_4 - форме (содержание $Na_2O=0,1$ мас.%, мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3=35$) - 65; ZnO - 2; сумма $(PЗЭ)_2O_3$ - 2 (PЗЭ - церий, лантан, неодим, празеодим); оксиды железа (III), магния и кальция - по 0,5; γ -оксид алюминия (связующее) - остальное до 100 мас.%

Заявляемая комплексная установка может быть проиллюстрирована следующими примерами (примеры 30-31). Время испытаний на режиме - 8 ч.

Пример 30.

По описанной технологической схеме (фиг. 1) в условиях: температура на входе на первую полку (катализаторную зону) 300°C, давление 1,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 2 ч^{-1} из 14600,0 г/ч бутан-бутиленовой фракции (состав, мас.%: пропан - 1,0; пропилен - 1,0; изобутан - 8,0; н-бутан - 28,0; бутены - 62,0; сумма олефинов - 63,0) и 4000,0 г/ч метанола при контакте с цеолитсодержащими катализаторами олигомеризации и ароматизации в четырех зонах адиабатического реактора была получена бензиновая фракция, по групповому химическому составу соответствующая требованиям ГОСТ Р 51866 - 2002 на автомобильные бензины, т.е. содержащая в своем составе не более 18 об.% олефиновых углеводородов и не более 35 об.% ароматических углеводородов. В первую, вторую и третью катализаторные зоны был загружен цеолитсодержащий катализатор олигомеризации (по пат. РФ № 2133640, пример 1), а в четвертую катализаторную зону был загружен цеолитсодержащий катализатор ароматизации, приготовленный как было описано выше. При температуре на выходе из каждой зоны олигомеризации лишь на 5-8°C выше температуры на входе в эту же зону, при поддержании следующих температурных значений на входе в каждую катализаторную зону: вторая - 310°C, третья - 320°C, четвертая - 360°C получают 11242,0 г/ч стабильного бензина с содержанием бензола менее 1,0 об.% (0,85 об.%) и октановым числом 98,0 пунктов по исследовательскому методу (состав, об.%: н - парафины 11,5; изопарафины 53,7; олефины 7,0; нафтены 5,3; ароматические углеводороды 22,5), 4300,0 г/ч фракции C_3-C_4 , 2240,0 г/ч водного конденсата и 818,0 г/ч сухого водородсодержащего газа (газовой сдвукки), направляемого в топливную сеть.

Пример 31.

По описанной технологической схеме (фиг. 1) в условиях: температура на входе на первую полку (катализаторную зону) 300°C, давление 1,8 МПа, объемная скорость подачи сырья (по жидкости) 2 ч^{-1} из 18600,0 г/ч бутан-бутиленовой фракции (состав, мас.%: пропан - 1,0; пропилен - 1,0; изобутан - 8,0; н-бутан - 28,0; бутены - 62,0; сумма олефинов - 63,0) при контакте с цеолитсодержащими катализаторами олигомеризации и ароматизации в четырех зонах адиабатического реактора была получена бензиновая фракция, по групповому химическому составу соответствующая требованиям ГОСТ Р 51866 - 2002 на автомобильные бензины, т.е. содержащая в своем составе не более 18 об.% олефиновых углеводородов и не более 35 об.% ароматических углеводородов. В первую и третью катализаторные зоны был загружен цеолитсодержащий катализатор олигомеризации (по пат. РФ № 2133640, пример 1), а во вторую и четвертую катализаторную зону был загружен цеолитсодержащий катализатор ароматизации, приготовленный как было описано выше. При температуре на выходе из каждой зоны олигомеризации лишь на 5-8°C выше температуры на входе в эту же зону, при поддержании следующих температурных значений на входе в каждую катализаторную зону: вторая - 340°C, третья - 350°C, четвертая - 365°C получают 10230,0 г/ч стабильного бензина с содержанием бензола менее 1,0 об.% (0,95 об.%) и октановым числом 98,5 пунктов по исследовательскому методу (состав, об.%: н - парафины 8,7; изопарафины 55,5; олефины 6,3; нафтены 5,0; ароматические углеводороды 25,5), 6528,6 г/ч фракции C_3-C_4 и 1841,4 г/ч сухого водородсодержащего газа (газовой сдвукки), направляемого в топливную сеть.

Таблица 1

№ примера: Показатели:	1	2 прот.	3	4	5	6	7	8 прот.	9	10 прот.	11*	12* прот.
1. Состав сырья (% об.):												
ББФ	45,5	91,0	60,6	15,2	48,85	38,6	45,5	91,0	45,5	91,0	45,5	91,0
этилен + Н ₂ +С ₁ +С ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ППФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
олефины С ₅ -С ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
метанол	9,0	9,0	9,0	9,0	2,3	22,8	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
ДМЭ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
С ₂ Н ₅ ОН	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
спирты С ₃ -С ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
изобутан	45,5	-	30,4	75,8	48,85	38,6	45,5	-	45,5	-	45,5	-
итого:	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. Условия процесса:												
температура, °С	310	310	310	310	310	310	280	280	450	450	310	310
давление, МПа	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	0,1	0,1	4,0	4,0	1,8	1,8
объемная скорость подачи сырья (по жидкости), час ⁻¹	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	0,5	0,5	10,0	10,0	3,3	3,3
3. Подано сырья:												
олефинсодержащая фракция, мл/час	150	300	200	50	161,2	127	150	300	150	300	150	300
олефины, г/час	55,6	111,2	74,1	18,5	59,8	47	55,6	111,2	55,6	111,2	55,6	111,2
оксигенат, мл/час	30	30	30	30	7,6	76	30	30	30	30	30	30
г/час	23,7	23,7	23,7	23,7	6	60	23,7	23,7	23,7	23,7	23,7	23,7
олефинсодержащая фракция + изобутан												
мл/час	300	-	300	300	322,4	254	300	-	300	-	300	-
г/час	168	-	168	168	180,5	142,2	168	-	168	-	168	-
изобутан: олефинсодержащая фракция (по объему)	1:1	-	1:0,5	1:5	1:1	1:1	1:1	-	1:1	-	1:1	-
4. Полученные результаты:												
конверсия олефинов, % мас.	99,3	98,3	99,1	98,7	99,3	98,6	97,4	96,5	84,2	88,5	99,5	98,9
конверсия оксигената, % мас.	100	100	100	100	100	100	88,7	90,2	100	100	100	100
конверсия изобутана, % мас.	1,2	3,4	1,6	0,3	1,1	1,4	1,6	4,8	20,1	22,4	1,3	3,7
конверсия н-бутана, % мас.	4,6	26,6	5,1	2,8	4,8	4,7	3,9	22,4	23,7	25,5	4,9	27,0
количество углеводородов С ₅₊ после дебутанизации, г/час	61,3	118,7	82,4	20,0	65,6	53,0	60,3	115,1	57,5	112,5	62,1	119,1
выход дебутанизованного бензина на олефины сырья, % мас.	110,3	106,7	111,2	108,3	109,7	112,8	108,5	103,5	103,4	101,2	111,7	107,1
Состав углеводородов С ₅₊ (бензина), % об.:												
н-парафины	13,7	28,5	15,6	16,7	14,2	17,9	17,6	29,5	10,5	25,6	13,2	27,8
изопарафины	56,7	36,7	54,2	58,1	57,8	54,6	55,4	41,0	49,6	35,0	57,9	36,3
олефины	8,3	19,6	9,1	5,9	10,3	4,8	12,5	17,9	1,4	2,3	8,3	22,5
нафты	5,6	6,3	5,9	6,3	9,9	5,2	5,1	6,2	3,8	4,7	5,3	5,0
ароматические углеводороды	15,7	8,9	15,2	13,0	7,8	17,5	9,4	5,4	34,7	32,4	15,3	8,4
Октановое число дебутанизованного бензина, пункты:												
моторный метод	84,0	82,0	83,1	83,5	83,0	84,5	82,5	81,0	83,0	82,1	83,5	81,5
исследовательский метод	97,5	96,0	96,5	96,2	95,5	97,4	95,1	94,3	96,5	94,5	97,0	96,5
* - адиабатический реактор												

Таблица 2

№ примера:	13	14 прот.	15	16 прот.	17	18 прот.	19	20 прот.	21	22 прот.	23	24 прот.
Показатели:												
1. Состав сырья (% об.):												
ББФ	-	-	-	-	-	-	45,5	91,0	45,5	91,0	45,5	91,0
этилен + H ₂ +C ₁ +C ₂	45,5	91,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ППФ	-	-	45,5	91,0	-	-	-	-	-	-	-	-
олефины C ₅ -C ₆	-	-	-	-	45,5	91,0	-	-	-	-	-	-
метанол	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	-	-	-	-	-	-
ДМЭ	-	-	-	-	-	-	9,0	9,0	-	-	-	-
C ₂ H ₅ ОН	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0	9,0	-	-
спирты C ₃ -C ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0	9,0
изобутан	45,5	-	45,5	-	45,5	-	45,5	-	45,5	-	45,5	-
итого:	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. Условия процесса:												
температура, °С	350	350	310	310	310	310	310	310	310	310	310	310
давление, МПа	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
объемная скорость подачи сырья (по жидкости), час ⁻¹	2,0	2,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
3. Подано сырья:												
олефинсодержащая фракция, мл/час	35л/ч	70л/ч	150	300	150	300	150	300	150	300	150	300
олефины, г/час	36,7	73,4	55,7	111,4	98,6	197,2	55,6	111,2	55,6	111,2	55,6	111,2
оксигенат, мл/час	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
г/час	23,7	23,7	23,7	23,7	23,7	23,7	20,0	20,0	24,4	24,4	24,1	24,1
олефинсодержащая фракция + изобутан												
мл/час	-	-	300	-	300	-	300	-	300	-	300	-
г/час	121,0	-	163,5	-	182,6	-	168	-	168	-	168	-
изобутан: олефинсодержащая фракция (по объему)		-	1:1	-	1:1	-	1:1	-	1:1	-	1:1	-
4. Полученные результаты:												
конверсия олефинов, % мас.	76,3	73,9	87,6	85,9	97,6	96,3	99,2	98,4	99,3	98,2	99,4	98,5
конверсия оксигената, % мас.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
конверсия изобутана, % мас.	1,1	-	1,4	-	1,1	-	1,2	3,2	1,2	3,3	1,1	3,1
конверсия н-бутана, % мас.	-	-	-	-	-	-	4,5	26,3	4,6	26,1	4,4	26,7
количество углеводородов C ₅₊ после дебутанизации, г/час	33,6	58,9	60,7	90,8	104,3	189,8	61,8	119,1	62,0	119,6	66,4	124,3
выход дебутанизованного бензина на олефины сырья, % мас.	91,6	80,1	108,9	81,5	105,8	96,2	111,2	107,1	111,5	107,6	119,4	111,8
Состав углеводородов C ₅₊ (бензина), % об.:												
н-парафины	14,0	28,2	13,2	16,8	15,4	17,9	16,9	27,4	14,5	26,5	14,1	27,5
изопарафины	55,4	36,9	54,6	37,2	51,8	31,1	54,1	35,1	55,0	36,1	56,0	35,8
олефины	8,1	18,5	7,9	20,2	7,5	19,1	6,1	17,8	8,6	22,9	8,2	19,1
нафтены	5,0	4,9	5,8	5,7	5,2	5,4	5,8	5,4	5,6	5,4	5,1	5,2
ароматические углеводороды	17,5	11,5	18,5	20,1	20,1	26,5	17,1	14,3	16,3	9,1	16,6	12,4
Октановое число дебутанизованного бензина, пункты:												
моторный метод	84,2	81,3	84,6	83,0	83,0	83,5	84,5	82,1	84,8	82,3	83,6	81,7
исследовательский метод	97,9	95,5	98,2	95,9	95,1	95,0	97,7	95,8	97,7	96,0	97,3	95,4

Таблица 3. Параметры работы катализатора и методики их расчета

№№ п/п	Показатель	Расчет
1	2	3
1	Конверсия олефинов, % мас.	(Масса прореагировавших олефинов/ масса поданных олефинов) x 100 Масса непрореагировавших олефинов определялась по сумме их содержания в отходящих газах и газах дебутанизации
2	Конверсия изобутана, % мас.	(Масса поданного изо-С ₄ H ₁₀ - масса изо-С ₄ H ₁₀ в продуктах реакции*)/масса поданного изо-С ₄ H ₁₀) x 100 (*с учетом его содержания в газах дебутанизации)
3	Конверсия н-бутана, % мас.	(Масса поданного н-С ₄ H ₁₀ - масса н-С ₄ H ₁₀ в продуктах реакции*)/масса поданного н-С ₄ H ₁₀) x 100 (*с учетом его содержания в газах дебутанизации)
4	Выход бензина на олефины сырья, % мас.	(Масса бензина после дебутанизации/масса поданных олефинов) x 100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ каталитической олигомеризации индивидуальных олефинов C₂-C₁₀ или их смесей между собой в любом соотношении и/или с парафинами C₁-C₁₀, и/или с водородом в присутствии кислородсодержащих соединений C₁-C₆, выбранных из C₁-C₆ спиртов или их простых эфиров, в бензиновые углеводороды при повышенных температуре и давлении, выбранных из интервалов температуры 250-450°C и давления 0,1-4,0 МПа, в котором осуществляют контакт сырья с цеолитным катализатором олигомеризации состава, мас. %: цеолит - 40,0-80,0, промотор (промоторы) - 1,0-4,0, связующий компонент - остальное до 100, содержащим цеолит группы пентасилов, выбранный из ZSM-5, ZSM-11, с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=20-80 моль/моль и остаточным содержанием оксида натрия не более 0,2 мас.%, содержащим связующий компонент, выбранный из γ-оксида алюминия, диоксида кремния, синтетического алюмосиликата, диоксида циркония, содержащим промотор (промоторы) оксид цинка, либо смесь оксида цинка и одного или нескольких элементов или их оксидов, выбранных из железа(III), магния, кальция, галлия, церия, лантана, неодима, празеодима, платины, кобальта, хрома, меди, бора, фтора, фосфора, отличающийся тем, что в поток сырья дополнительно вводят изобутан в количестве (0,5-5,0):1 по отношению к олефинсодержащей фракции (по объему) при отношении олефинсодержащей фракции к кислородсодержащей фракции (по объему) 1,0:(0,05-0,5).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс олигомеризации олефинсодержащего сырья осуществляют при температуре 250-450°C, давлении 0,1-4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) 0,1-10,0 ч⁻¹ в адиабатических или изотермических условиях.

3. Комплексная установка для осуществления способов по пп.1, 2 для получения высокооктановых бензинов, дизельных фракций или ароматических углеводородов из смеси углеводородов C₁-C₁₀ различного состава, выбранных из низкооктановых бензиновых фракции н.к. - 180°C, 90-160°C или более узких фракций, пентан-гептановых или гексановых фракций, пропан-бутановых фракций, широкой фракции легких углеводородов - продукта газоперерабатывающих заводов (ШФЛУ), и/или олефинов C₂-C₁₀, и/или их смеси друг с другом, и/или с парафинами C₁-C₁₀, и/или с водородом в присутствии кислородсодержащих соединений, выбранных из спиртов C₁-C₆ и/или их простых эфиров, включающая один или более параллельно расположенных секционированных адиабатических реакторов, состоящих из одного или более стационарных слоев (секций) цеолитсодержащего катализатора с подводом или отводом тепла между слоями (секциями) катализатора, или одного или более параллельно расположенных изотермических реакторов с тепловыми трубами, и/или змеевиками, и/или трубными теплообменными устройствами, и/или панелями с подводом или отводом тепла с цеолитсодержащим катализатором и возможностью подачи в сырьевую смесь, а также во второй и каждый последующий слой (секцию) с цеолитсодержа-

щим катализатором в адиабатическом реакторе нагретой в огневом или электронагревателе части газа (H_2 и углеводороды C_1-C_4), выделенной в трехфазном сепараторе (С-1) из потока продуктов реакции после их частичной конденсации, с целью ее циркуляции через катализатор для подвода или отвода тепла в адиабатическом реакторе (Р-1 или Р-2), превращения содержащихся в ней непредельных углеводородов и увеличения межрегенерационного пробега катализатора, технологически обвязанные с реактором (реакторами) трубопроводами печи для нагревания сырья, огневой или электронагреватель для нагревания циркулирующих продуктов реакции, теплообменники для нагревания сырья и продуктов, холодильники для охлаждения продуктов, сепараторы, в том числе трехфазный (С-1), для частичной конденсации и сепарации продуктов, емкости, насосы, компрессоры, ректификационные колонны для ректификации продуктов реакции, отличающаяся тем, что включает блок, состоящий хотя бы из одного реактора (Р-3), для удаления соединений серы с использованием водорода, в том числе собственного, образовавшегося в процессе водородсодержащего газа, из хотя бы части углеводородного сырья C_1-C_{10} , в который направляют нагретое сырье, из реактора (Р-3) выводят поток очищенного от серы сырья и направляют его в нагреватель сырья изотермического реактора (Р-1 или Р-2) или первого слоя (секции) адиабатического реактора (Р-1 или Р-2), включает ректификационную колонну (К-2) для выделения компонентов C_{5+} из углеводородного сырья в случае ароматизации этого сырья и в нагреватель сырья изотермического реактора или первого слоя (секции) адиабатического реактора (Р-1 или Р-2) направляют содержащий углеводороды C_1-C_4 парофазный поток с верха колонны (К-2) после выделения рефлюкса, при этом ректификацией из ШФЛУ выделяют фракции C_3, C_4, C_5-C_6 или C_5-C_7 и эти фракции направляют на ароматизацию раздельно друг от друга в разные изотермические реакторы или на разные полки (секции) с цеолитсодержащим катализатором в адиабатическом реакторе при разных температурных условиях, включает хотя бы один адсорбер (А-1), заполненный адсорбентом и селективно адсорбирующий углеводороды C_{5+} , в том числе ароматические углеводороды, в который направляют парофазный поток, выделенный в трехфазном сепараторе (С-1) из потока продуктов, и выводят обедненный C_{5+} -углеводородами парофазный поток, содержащий водород и углеводороды C_1-C_4 , при этом в качестве потока сырья используют также изобутан, который предварительно нагретый подается один и/или в смеси с кислородсодержащими соединениями C_1-C_6 и/или в смеси с олефинсодержащим сырьем, содержащим в своем составе олефины C_2-C_{10} , как на вход в реакционную часть изотермического реактора или в первый слой (секцию) адиабатического реактора, так и во второй и/или каждый последующий слой (секцию) адиабатического реактора, при этом последовательность соединения технологических аппаратов трубопроводами в установке такая, что сырьё - сырьевая углеводородная фракция C_1-C_{10} и изобутан - из сырьевой ёмкости (Е-1) поступает на приём сырьевого насоса (Н-1), куда подаётся другим насосом (Н-2) сырьевая кислородсодержащая фракция C_1-C_6 из второй сырьевой ёмкости (Е-2), при этом ШФЛУ предварительно разделяется в ректификационной колонне разделения ШФЛУ (К-2) на фракции $C_1-C_4, C_5-C_7, C_5-C_6, C_{5+}, C_{6+}$ или C_{7+} , и в качестве сырья установки может быть использована любая из этих фракций, установка включает в себя реактор (реактора) сероочистки (Р-3) сырьевой углеводородной фракции C_1-C_{10} , расположенный до ректификационной колонны разделения ШФЛУ (К-2), с использованием полученного в процессе водородсодержащего газа, далее сырьевая смесь проходит трубное пространство двух теплообменников (Т-1, Т-3), где нагревается газопродуктовым потоком, поступающим из каталитического реактора установки (Р-1 или Р-2), работающего в режиме синтеза, далее сырьевой поток нагревается в печи (П-1) до требуемой температуры начала реакции ($250-510^\circ C$) и поступает в каталитический реактор (Р-1 или Р-2), работающий в режиме синтеза, одновременно с этим в первый или каждый последующий слой катализатора между этими слоями в адиабатическом реакторе, а также на вход в изотермический реактор циркуляционным компрессором (ПК-1) подают циркуляционный газ, нагретый в рекуперационном теплообменнике (Т-2) и печи (П-3) до $410-480^\circ C$, а также горячий рецикловый поток из ректификационной колонны, при этом в реакторе (Р-1 или Р-2) при температуре $250-510^\circ C$ и давлении $0,1-10,0$ МПа осуществляется процесс превращения сырья, из реактора выводят поток продуктов, который последовательно проходит межтрубное пространство трех последовательно расположенных теплообменников (Т-1), (Т-2) и (Т-3), где отдает тепло сырьевому потоку и циркулирующему газу, затем еще один теплообменник (Т-4), где отдаёт тепло потоку нестабильного продукта, затем охлаждается в воздушном холодильнике (ХВ-1) до температуры $55^\circ C$ и затем охлаждается обратной водой в водяном холодильнике (Х-1) до температуры $35^\circ C$, далее газожидкостная смесь продуктов поступает в трёхфазный сепаратор (С-1), где разделяется на газовый поток, водный конденсат и нестабильный жидкий продукт, затем основная часть выделенного в трехфазном сепараторе газового потока поступает в блок циркуляционного компрессора (ПК-1) и при давлении $1,9-2,0$ МПа при получении высокооктановых бензинов и $4,0-7,0$ МПа при получении дизельных фракций из олефинсодержащего сырья поступает в змеевик теплообменника (Т-2), далее в печь нагрева циркуляционного газа (П-3) и затем в реактор (Р-1 или Р-2), работающий в режиме синтеза, водный конденсат, содержащий кислые компоненты, и непрореагировавший спирт или эфир направляются в систему водоочистки или на установку обессоливания нефти, а нестабильный продукт, представляющий собой бензиновую или дизельную фракцию, или концентрат ароматических углеводородов, насосом (Н-3) подаются в змеевик теплообменника (Т-4), затем в змеевик теплообменника (Т-5), где он нагревается теплом стабильного продукта и далее поступает на стабилизацию в основную ректи-

фикационную колонну процесса (К-1), с верха которой выводят пары, которые охлаждают и конденсируют в воздушном холодильнике (ХВ-2) и водяном холодильнике (Х-2), а затем в сепараторе (С-2) выделяют несконденсированный газ, который направляют в топливную сеть, и сжиженный газ, часть которого насосом (Н-4) направляют в основную ректификационную колонну (К-1) в качестве орошения, а балансовую часть выводят с установки, кубовой продукт этой колонны поступает в ребойлер (РБ), где из него отпариваются лёгкие фракции, которые далее поступают под нижнюю тарелку колонны, а стабильный продукт, представляющий собой высокооктановый бензин или дизельную фракцию, охлаждается в межтрубном пространстве теплообменника (Т-5) и далее поступает на товарный склад, в случае получения в качестве целевого стабильного продукта ректификационной колонны (К-1) дизельной фракции, полученной олигомеризацией олефинсодержащего сырья, образующаяся в процессе олефинсодержащая бензиновая фракция выводится боковым погоном ректификационной колонны (К-1) и направляется на рецикл в реакторы синтеза (Р-1 или Р-2), в случае получения в качестве стабильного продукта колонны (К-1) концентрата ароматических углеводородов в процессе ароматизации углеводородного сырья ароматические и неароматические углеводороды разделяют методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) в соответствующем блоке (А-2), в который направляется продуктовая фракция, причем содержание неароматических углеводородов в составе ароматических углеводородов после блока разделения не превышает 1000 ppm, после блока разделения ароматические углеводороды могут быть разделены в еще одной ректификационной колонне (К-3) на индивидуальные углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, ароматические углеводороды C_{9+} , нафталин и его производные, а жидкие неароматические углеводороды выводятся из установки как товар или могут быть направлены на рецикл процесса ароматизации.

4. Установка по п.3, отличающаяся тем, что по мере закоксования катализатора в реакторах синтеза температура входящего потока сырья повышается, после достижения максимальной температуры переработки каждого вида сырья реактор с потерявшим активность катализатором отключается от сырьевого потока и переводится в режим окислительной регенерации азото-воздушной смесью через контур регенерации, запускается схема подачи азота и воздуха в первый сепаратор блока регенерации (С-4) и линию азото-воздушной смеси из этого сепаратора на прием циркуляционного компрессора (ПК-2), в начале регенерации производится продувка реактора от "горючих" соединений чистым азотом, который после циркуляционного компрессора, трубного пространства двух теплообменников блока регенерации (Т-6, Т-7) и через печь блока регенерации (П-2) поступает в реактор с закоксованным катализатором, после выхода из реактора азот, а в последствии азото-воздушная смесь проходят межтрубное пространство двух теплообменников блока регенерации (Т-7, Т-6), где отдают тепло свежей азото-воздушной смеси, далее азот или азото-воздушная смесь через еще один холодильник блока регенерации (ХВ-3) поступает во второй сепаратор блока регенерации (С-3), где часть этих газов сдувается на свечу, а другая часть через первый сепаратор блока регенерации (С-4) поступает опять в контур регенерации.

5. Установка по пп.3, 4, отличающаяся тем, что процесс переработки сырья, содержащего углеводороды C_1-C_{10} , кислородсодержащие соединения C_1-C_6 и изобутан, осуществляют в присутствии катализаторов на основе цеолитов группы пентасилов в водородной форме, выбранных из ZSM-5, ZSM-11 с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3=20-80$ моль/моль и содержанием Na_2O не более 0,2 мас.% при температуре 250-600°C, давлении 0,1-10,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (по жидкости) 0,1-10 ч⁻¹.

6. Установка по пп.3-5, отличающаяся тем, что секционированный адиабатический реактор, состоящий из двух или более слоев (секций) катализатора, имеет возрастающее по слоям (секциям) от первого к последнему объемное распределение катализатора, а именно 1:2:3:4:6 и так далее.

7. Установка по пп.3-6, отличающаяся тем, что имеет отдельный независимый циркуляционный контур для регенерации цеолитсодержащего катализатора с циркуляционным компрессором, теплообменом обратных потоков, сепарационным оборудованием, огневым или электронагревателем для циркуляции через реакторы азото-воздушной смеси с подпиткой азота и воздуха с расходом смеси 60-1800 нм³/м³ катализатора и сдувом газов регенерации.

8. Установка по пп.3-7, отличающаяся тем, что для повышения селективности процесса по жидким продуктам, выбранным из ароматических углеводородов или дизельной фракции, в сырьевую смесь после реактора сероочистки адиабатического или изотермического реакторов, а также во второй и/или каждый последующий слой (секцию) цеолитсодержащего катализатора в адиабатическом реакторе подают с целью их циркуляции через катализатор нагретые в огневом или электронагревателе непрореагировавшие компоненты жидкого сырья, представляющие собой неароматические углеводороды в случае процесса ароматизации углеводородов или нецелевые жидкие продукты, представляющие собой олефинсодержащую бензиновую фракцию в случае получения дизельной фракции из олефинсодержащего сырья, выделенные из потока продуктов методами абсорбции, и/или адсорбции, и/или экстрактивной ректификации (дистилляции) или ректификации.

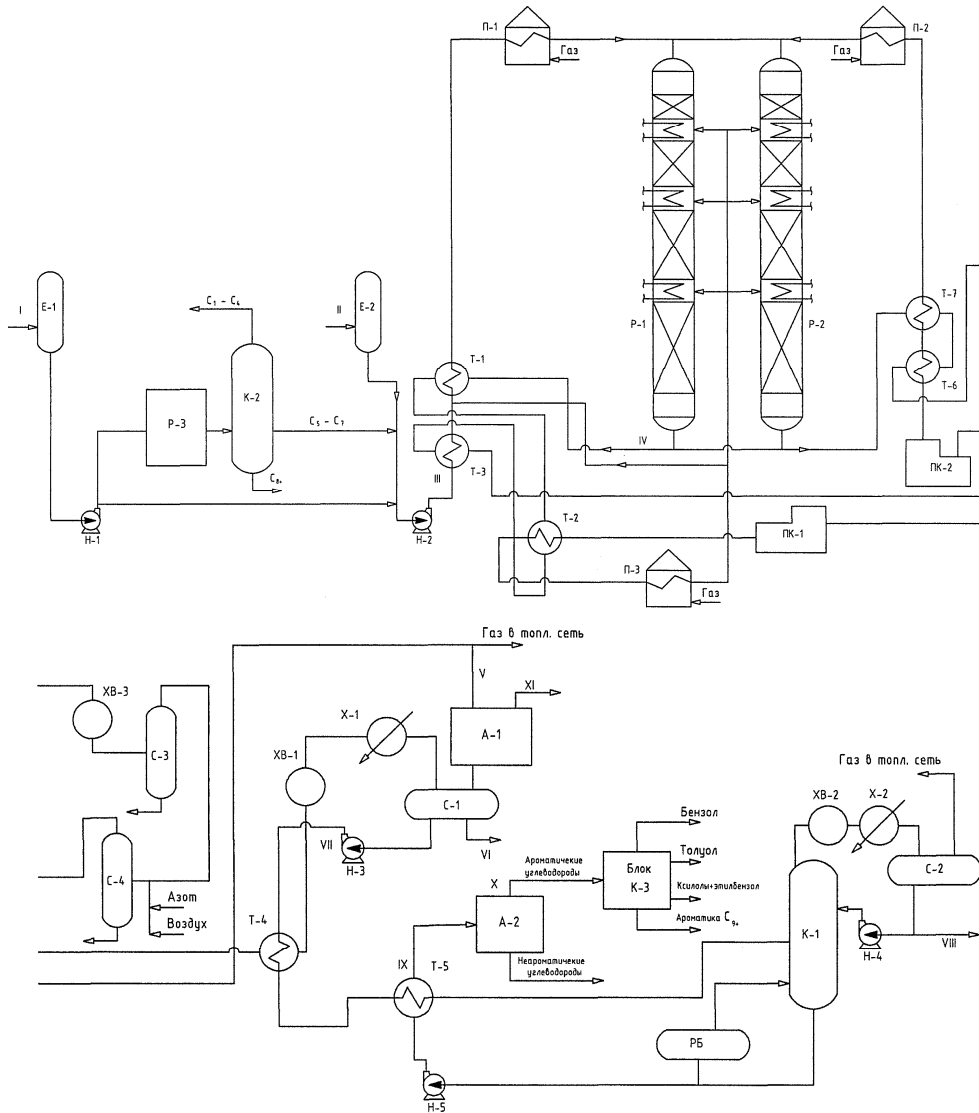
9. Установка по пп.3-8, отличающаяся тем, что для регулирования теплового режима процесса синтеза предусматривается раздельная подача углеводородного сырья, а именно: изобутана, парафинов C_1-C_{10} , и/или олефинов C_2-C_{10} и кислородсодержащих соединений как непосредственно в начало слоев (секций) адиабатического и изотермического реакторов, так и по высоте каждого слоя (секции) адиабата-

тического реактора через специальные распределительные устройства.

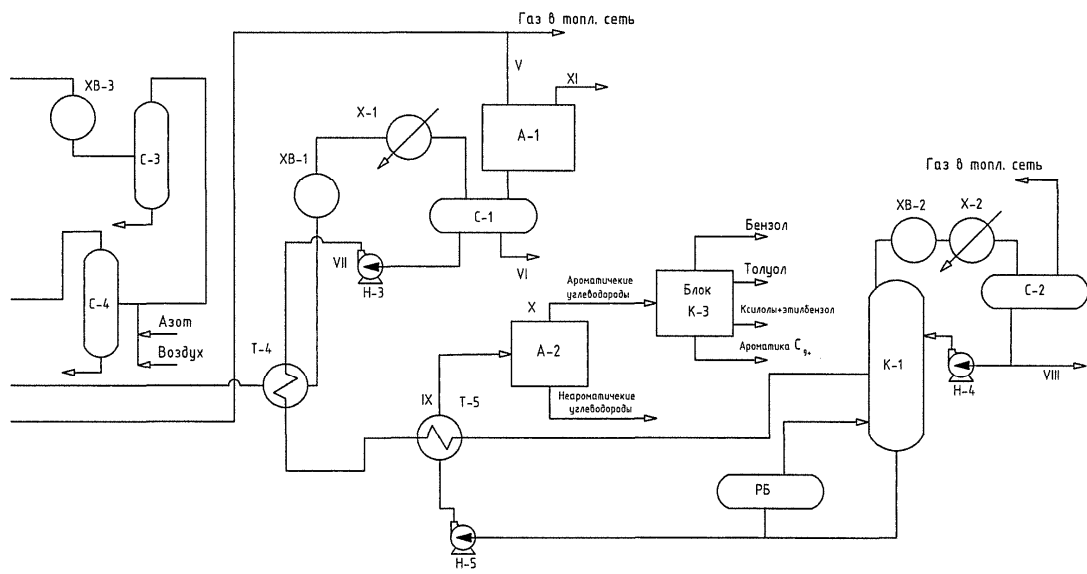
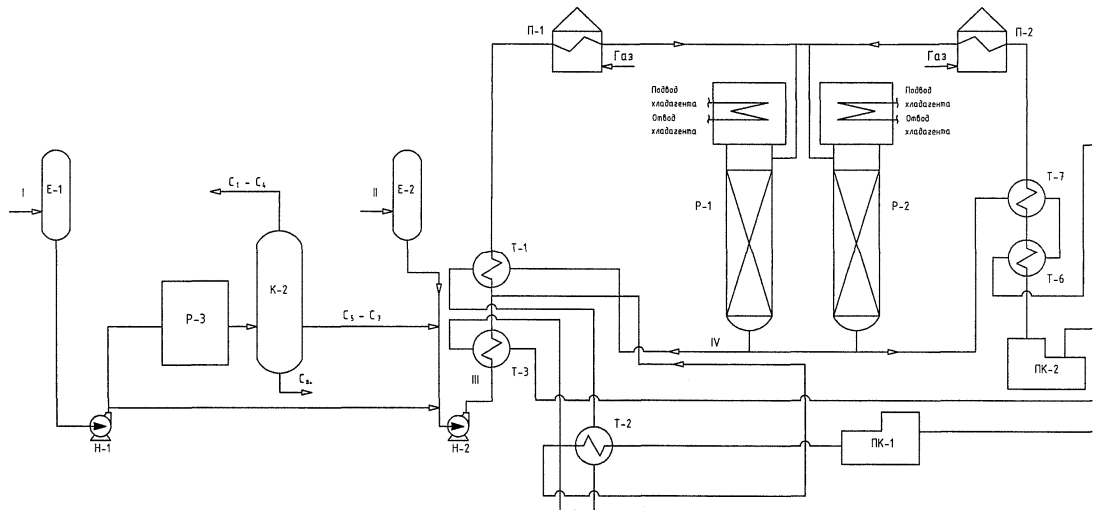
10. Установка по пп.3, 4, 6, 7, 9 для переработки олефинсодержащей сырьевой смеси, содержащей в своем составе индивидуальные олефины C_2-C_{10} , или их смеси между собой в любом соотношении, изобутан, кислородсодержащие соединения, выбранные из спиртов C_1-C_6 или их простых эфиров, и/или водород, и/или парафины C_1-C_{10} , в высокооктановый бензин, содержащий в своем составе не более 18 об.% олефиновых углеводородов и не более 35 об.% ароматических углеводородов, с использованием одного или более параллельно расположенных секционированных адиабатических реакторов конверсии, состоящих из двух и более стационарных слоев (секций) с цеолитсодержащим катализатором с отводом тепла между слоями (секциями) катализатора, отличающаяся тем, что в первую по ходу движения сырьевой смеси секцию (слой, полку), или в первую и вторую, или в первую, вторую и третью загружается цеолитсодержащий катализатор олигомеризации олефинсодержащих компонентов сырья, а в последнюю (последний) по ходу движения сырьевой смеси секцию (слой, полку) загружается цеолитсодержащий катализатор ароматизации алифатических углеводородов, причем секции (слои, полки) с цеолитсодержащими катализаторами олигомеризации и ароматизации могут чередоваться между собой, начиная с секции с катализатором олигомеризации.

11. Установка по п.10, отличающаяся тем, что слои (секции) с катализатором ароматизации оснащаются системой подвода тепла рецикловыми потоками для компенсации недостающего для реакций ароматизации сырья количества тепла.

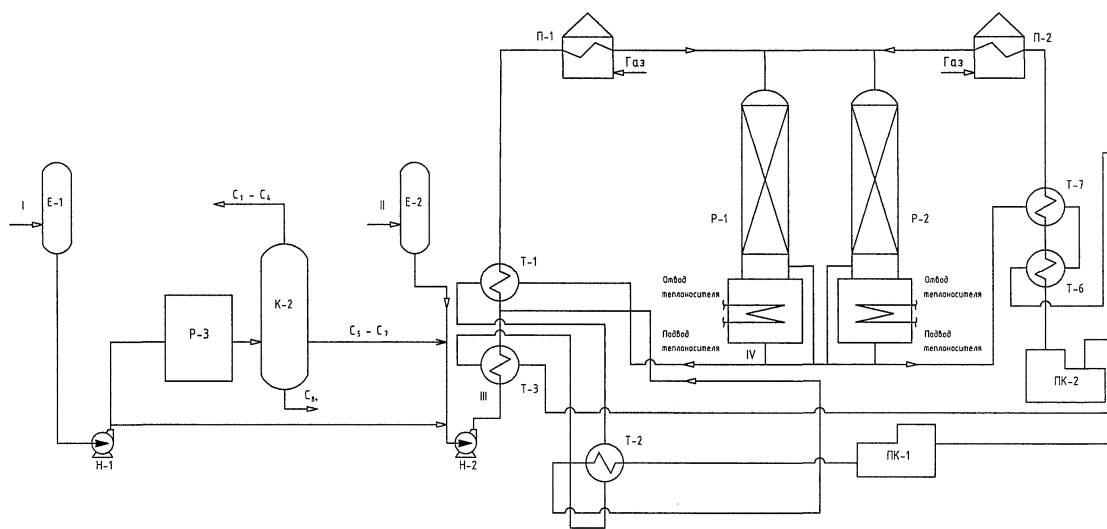
12. Установка по пп.10, 11, отличающаяся тем, что температура сырьевой смеси на вход в каждую секцию (слой, полку) с цеолитсодержащим катализатором ароматизации по крайней мере на $15^{\circ}C$ выше, чем на вход в предыдущую секцию (слой, полку) с цеолитсодержащим катализатором олигомеризации.

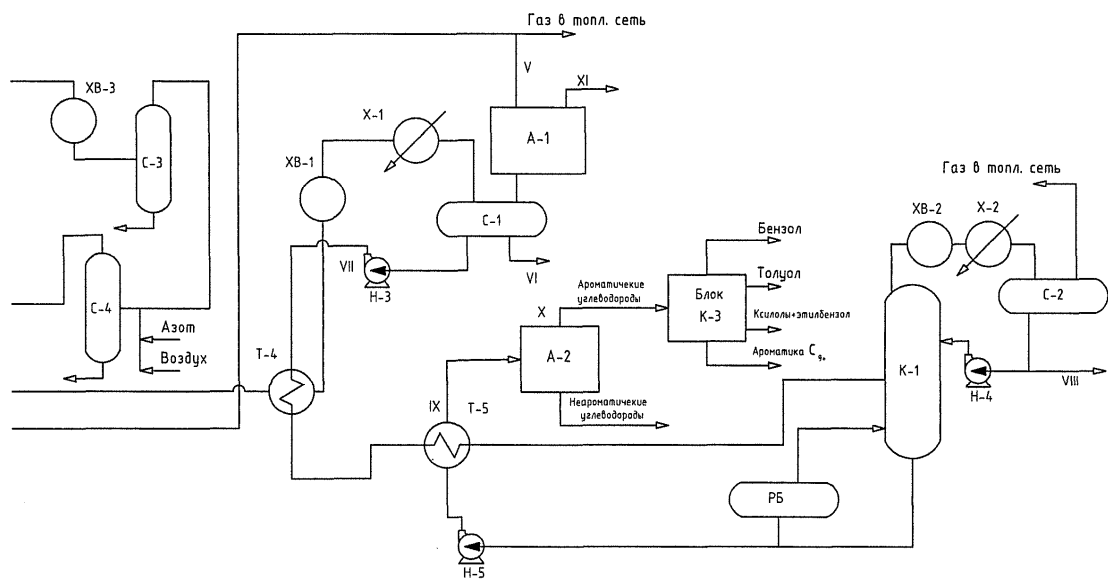


Фиг. 1



Фиг. 2





Фиг. 3

