

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040470**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.07

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

(21) Номер заявки
202092746

(22) Дата подачи заявки
2019.05.02

(54) СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ C₅₊, КИПЯЩИЕ В ДИАПАЗОНЕ КИПЕНИЯ БЕНЗИНА

(31) **РА 2018 00214**

(56) **US-A-4814535**

(32) **2018.05.15**

US-A-4814536

(33) **DK**

US-A-4338475

(43) **2021.03.31**

US-A-4387263

(86) **PCT/EP2019/061248**

(87) **WO 2019/219397 2019.11.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Серенсен Мартин Дан Палис (DK)

(74) Представитель:
Квашин В.П. (RU)

(57) Способ конверсии оксигенатов в углеводороды C₅₊, кипящие в диапазоне кипения бензина, включающий в себя стадии в непрерывном режиме а) нагревания одного или нескольких подаваемых потоков до температуры на входе одного или нескольких находящихся ниже по потоку реакторов конверсии; б) подачи одного или нескольких нагретых подаваемых потоков одного или нескольких оксигенатных соединений во впускное отверстие одного или нескольких реакторов конверсии; в) конверсии в одном или нескольких реакторах конверсии одного или нескольких нагретых подаваемых потоков в присутствии катализатора в конвертированный продукт оксигенатов, содержащий углеводороды C₅₊; д) извлечения из одного или нескольких реакторов конверсии конвертированного продукта оксигенатов; е) определения на выходе из одного или нескольких реакторов конверсии количества одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений в извлеченном конвертированном продукте оксигенатов; ф) разделения конвертированного продукта оксигенатов на фракцию углеводородов C₄₋, фракцию с углеводородами C₅₊, кипящую в диапазоне кипения бензина, и фракцию, содержащую воду и одно или несколько неконвертированных оксигенатных соединений, где температуру на входе для одного или нескольких подаваемых потоков на стадии а непрерывно регулируют, чтобы поддерживать постоянное количество одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений, как определено на стадии е, и чтобы поддерживать постоянный уровень конверсии одного или нескольких оксигенатных соединений между 95 и 99,9%.

B1

040470

040470

B1

Настоящее изобретение относится к усовершенствованиям в способе конверсии оксигенатов в углеводороды C_{5+} , такому как способ конверсии метанола в бензин (MTG, сокр. от англ. methanol-to-gasoline).

Способ MTG является хорошо известным и используется в промышленности в течение многих лет. Основной технологической стадией в этом способе является конверсия метанола в углеводороды путем контакта с цеолитным катализатором в реакторе конверсии с неподвижным слоем или псевдоожиженным слоем с получением желаемого бензинового продукта C_{5+} и побочного продукта с углеводородами C_4 и воды с неконвертированным метанолом.

Способы конверсии оксигенатов в углеводороды, как правило, характеризуются дезактивацией катализатора по причине осаждения углеродсодержащих частиц (кокса), что является естественной частью химии углеводородов в отношении катализаторов на основе цеолита. Осаждение кокса дезактивирует катализатор в результате закрывания активных центров, а также блокирования пор и возросшего ограничения диффузии. Потеря активности из-за непрерывного процесса коксования снижает скорость конверсии метанола, и, следовательно, конверсия метанола будет уменьшаться в зависимости от продолжительности работы. В какой-то момент пропуск метанола будет слишком большим, и реактор необходимо будет вывести из эксплуатации, а катализатор регенерировать путем сжигания кокса с использованием потока, содержащего воздух. Таким образом, при коммерческом применении непрерывное производство бензинового продукта требует системы из нескольких реакторов, где эти реакторы работают с циклическими сдвигами между режимами реакции и регенерации.

Традиционно, реакторы работают при относительно высокой температуре на входе, обычно в диапазоне 338-370°C, с постоянным повышением температуры над слоем катализатора, составляющим, как правило, 50-100°C, причем это повышение температуры контролируется скоростью потока рециркулирующего газа, используемого для разбавления входящего подаваемого метанола. Уровень температуры выбирают так, чтобы обеспечить конверсию метанола по меньшей мере 99,9%. Строгие требования к высокой конверсии метанола в значительной степени объясняются экономическими причинами, связанными со стоимостью системы очистки сточных вод, где неконвертированный метанол удаляется из технологической воды.

При эксплуатации бензиновых реакторов при конверсии оксигенатов, составляющей ниже 99,9%, были обнаружены несколько неожиданных преимуществ, таких как увеличенное до максимума производство бензина, более стабильное качество продукта, более длительные продолжительности цикла и увеличенный окончательный срок службы катализатора.

В настоящем изобретении средней температурой слоя катализатора управляют путем регулирования температуры на входе в этот слой катализатора, чтобы достичь оптимального выхода бензина при прохождении реактора (безотносительно вышеупомянутой регенерации метанола).

При эксплуатации пилотной установки было обнаружено, что оптимальный выход бензина достигается не при 100% конверсии оксигенатов, а всегда при более низких значениях конверсии оксигенатов. Выход бензина в конвертере синтеза устанавливается общим соотношением, при использовании в качестве примера метанола: $y(C_{5+}) = XMeOH \cdot S(C_{5+})$, где $XMeOH$ представляет собой конверсию метанола, а $S(C_{5+})$ представляет собой селективность по бензину.

В то время как конверсия метанола увеличивается, когда температура реакции повышается (или в целом, когда активность катализатора является высокой), селективность по бензину снижается. Причина, по которой селективность по бензину снижается, заключается в возникновении вторичных реакций крекинга. В частности, изопарафины подвергаются каталитическому крекингу с образованием углеводородных продуктов, находящихся за пределами диапазона кипения бензина. Поскольку выход бензина определяется как произведение конверсии метанола и селективности по бензину, это неизменно означает, что должно быть оптимальное значение для выхода бензина как функции от конверсии метанола. Изобретение направлено на эксплуатацию реактора при этом оптимальном значении (или вблизи него).

Одной задачей настоящего изобретения является оптимизировать выход бензина и, таким образом, значительно улучшить производственную мощность в способе конверсии оксигенатов в бензин.

Другой задачей является обеспечить стабильное распределение продукта и, следовательно, стабильные характеристики бензина, такие как октановое число, на протяжении периодов реакции конверсии оксигената в бензин.

Другие задачи настоящего изобретения состоят в том, чтобы значительно улучшить как абсолютный срок службы катализатора, так и, что неожиданно, также улучшить среднюю продолжительность цикла, тем самым увеличивая эффективность процесса и катализатора.

В соответствии с указанными выше задачами и обнаруженными фактами данное изобретение предоставляет улучшенный способ конверсии оксигенатов в углеводороды C_{5+} , кипящие в диапазоне кипения бензина, включающий стадии в непрерывном режиме

а) нагревания одного или нескольких подаваемых потоков одного или нескольких оксигенатных соединений до температуры на входе одного или нескольких находящихся ниже по потоку реакторов конверсии;

б) подачи одного или нескольких нагретых подаваемых потоков во впускное отверстие одного или нескольких реакторов конверсии;

с) конверсии в одном или нескольких реакторах конверсии одного или нескольких нагретых подаваемых потоков в присутствии катализатора в конвертированный продукт оксигенатов, содержащий углеводороды C_{5+} ;

д) извлечения из одного или нескольких реакторов конверсии конвертированного продукта оксигенатов;

е) определения на выходе из одного или нескольких реакторов конверсии количества одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений в извлеченном конвертированном продукте оксигенатов;

ф) разделения конвертированного продукта оксигенатов на фракцию углеводородов C_4 , фракцию с углеводородами C_{5+} , кипящую в диапазоне кипения бензина, и фракцию, содержащую воду и одно или несколько неконвертированных оксигенатных соединений, где температуру на входе для одного или нескольких подаваемых потоков на стадии а непрерывно регулируют, чтобы поддерживать постоянное количество одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений, как определено на стадии е, и чтобы поддерживать постоянный уровень конверсии одного или нескольких оксигенатных соединений между 95 и 99,9%.

Катализаторы для конверсии оксигенатов в бензин хорошо известны в данной области техники и включают различные цеолиты.

При работе с различными цеолитными катализаторами в применяемых в промышленности условиях на пилотной установке были собраны данные, чтобы показать типичные корреляции между выходом бензина и конверсией метанола.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1: нормированный выход C_{5+} в зависимости от конверсии для активности катализатора в начале цикла (SOR) и в конце цикла (EOR). Данные из кинетических исследований на пилотной установке. Можно наблюдать четкие оптимальные значения для выхода. Конверсия, соответствующая оптимальному значению, смещается при старении катализатора. Однако оптимальное производство обеспечивается в диапазоне конверсии 95-99,9%. Обратите внимание, что работа реактора при конверсии >99,9% приводит к значительной потере выхода.

Фиг. 2: рисунок, иллюстрирующий принцип управления. Температура на входе регулируется (например, с помощью байпаса поверх теплообменника подаваемого/выходящего потока или с помощью регулирующего подогревателя), а управляющее действие определяется на основе данных анализа в режиме реального времени для выходящего потока конвертера.

Фиг. 3: примеры, показывающие различные стратегии работы. А представляет собой способ согласно изобретению, обеспечивающий оптимальное производство, в то время как В представляет собой общепринятый способ работы реактора при постоянной температуре. Показанные рабочие данные получены в ходе опытной эксплуатации. Обратите внимание, что в случае улучшенной работы продолжительность цикла неожиданно увеличивается более чем на 25%.

Фиг. 4: измеренные выходы бензина, полученные для новой улучшенной версии и для стандартного процесса. Поскольку улучшенный способ работает ближе к оптимальной точке производства (компромиссу между конверсией и селективностью), выход значительно выше уже с начала цикла.

Фиг. 5: измеренные октановые числа бензина для полученного бензина в двух случаях для сравнения. Для улучшенного метода октановое число изначально ниже, но неожиданно сохраняется на своем достаточно высоком уровне на протяжении всего цикла. Таким образом, улучшенный способ обеспечивает более стабильный продукт с достаточно высоким октановым числом.

Фиг. 1 показывает такие примеры, где данные охватывают активность как свежего, так и состаренного цеолита. Данные пилотной установки показывают, что местоположение оптимального производства изменяет положение по мере того, как катализатор меняет активность, но во всех случаях это оптимальное значение заключено в диапазоне конверсии 95-99,9%. При конверсии от 99,9% вплоть до 100% наблюдается резкое падение выхода бензина, в то время как оптимум является достаточно горизонтальным при направлении в сторону более низкой конверсии. Конверсию метанола можно отслеживать в течение периода реакции MTG путем непрерывного измерения проскока метанола в выходящем потоке конвертера, с использованием метода анализа, работающего в режиме реального времени, например применения газовой хроматографии или логически предполагаемых методов.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления изобретения температура на входе одного или нескольких подаваемых потоков непрерывно регулируется, чтобы поддерживать постоянный уровень конверсии одного или нескольких оксигенатных соединений между 95-99,9%.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения температура на входе одного или нескольких подаваемых потоков на стадии а непрерывно увеличивается или уменьшается, чтобы поддерживать конверсию одного или нескольких оксигенатных соединений на стадии с на постоянном уровне.

Стратегия оптимизации показателей продукта в соответствии с изобретением требует постоянной регулировки температуры, чтобы противодействовать закоксуыванию и поддерживать конверсию в выбранной рабочей точке, например при 99%, что соответствует примерно 700 объемн. м.д. метанола в выходящем из реактора потоке при соотношении RM примерно 8,5 моль/моль. Данные анализа в режиме

реального времени для выходящего потока конвертера (например, проскок метанола) формируют основу для ввода в контроллер обратной связи, работающий в режиме реального времени, регулирующий температуру на входе в конвертер, чтобы поддерживать желаемый уровень конверсии.

Управляющее воздействие обратной связи может относиться либо к механизму автоматического управления, управляющему перепускным клапаном над теплообменником для подаваемого/отходящего потока, либо непосредственно к регулирующему подогревателю (например, к подаче топлива в нагреватель прямого нагрева), как показано на фиг. 2. Также возможны и другие управляющие воздействия. Поскольку свежий катализатор может быть очень активным, оптимальная начальная температура реакции может быть очень низкой, чтобы обеспечить оптимальный выход.

Эксплуатация реактора при низкой температуре на входе подаваемого потока оксигената, приводящая к низкой средней температуре слоя на протяжении всего цикла, на самом деле также приводит к более низкой скорости необратимой деактивации катализатора, поскольку скорости dealюминирования благоприятствует высокая температура. Таким образом, изобретение также продлевает окончательный срок службы катализатора. Помимо положительного долгосрочного воздействия на срок службы катализатора, с помощью изобретения также неожиданно значительно увеличиваются продолжительности цикла.

Средняя температура слоя может составлять всего лишь 250°C. Повышение температуры над слоем катализатора обычно находилась бы в вышеупомянутом диапазоне.

В одном варианте осуществления изобретения температура на входе одного или нескольких подаваемых потоков регулируется до значений между 220 и 370°C при конверсии на стадии с.

Эксплуатация бензиновых реакторов при более низкой конверсии метанола действительно приводит к более высокой концентрации метанола в технологическом конденсате. Чтобы избежать увеличенной стоимости установки для сточных вод, связанной с устранением повышенного содержания метанола, неконвертированные оксигенаты извлекают и подвергают рециркуляции обратно в процесс синтеза, например, с помощью устройства для отгонки технологического конденсата, вместо потерянного для процесса конденсата, который направлен в систему очистки воды. Процесс регенерации метанола из технологического конденсата перед его отправкой в систему очистки сточных вод не является существенным для изобретения, но все же является важным дополнением, поскольку он ограничивает капитальные затраты на систему очистки сточных вод и дополнительно еще больше увеличивает общее соотношение производства и потребления.

Если способ осуществляют более чем в одном реакторе конверсии, то предпочтительно, чтобы эти реакторы конверсии эксплуатировали параллельно или последовательно.

Даже если изобретение более подробно описано для использования метанола в качестве оксигенатного соединения, другие оксигенаты, такие как простой диметиловый эфир, этанол и пропанол или их смеси, являются подходящими для способа согласно изобретению.

Пример.

Изобретение было испытано на пилотной установке с применением 5 кг катализатора в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем. Были проведены два отдельных эксперимента. В первом эксперименте катализатор использовали в соответствии с изобретением. Во втором эксперименте катализатор (свежий катализатор из той же партии) использовали согласно стандартной схеме, то есть при постоянных температурах на входе и выходе из реактора ($T_{\text{вход}}=350^\circ\text{C}$). За исключением температуры, все остальные условия процесса были идентичными для этих двух экспериментов. В обоих экспериментах концентрацию метанола в выходящем из реактора потоке непрерывно измеряли с помощью газовой хроматографии (ГХ) в режиме реального времени. Однако в случае "способа согласно изобретению" измерения ГХ использовались в качестве входных данных для контроллера обратной связи, контролирующего проскок метанола при конкретном заданном значении путем непрерывного регулирования температуры на входе подаваемого потока. Это заданное значение было выбрано равным 425 объемн. м.д., что соответствует конверсии метанола примерно 99,5% при данных условиях.

Температура на входе и соответствующий проскок метанола, измеренные для двух отдельных экспериментов, показаны на фиг. 3 в виде функции от продолжительности работы. Для обоих экспериментов продолжительность цикла определялась как момент времени, когда проскок метанола больше не мог контролироваться при данных условиях. Самый продолжительный период цикла был получен для "способа согласно изобретению". Продолжительность цикла, полученная для этого процесса, превысила "стандартный способ" более чем на 25%. Продолжительность работы на фиг. 3 была нормирована по самой длинной продолжительности цикла, которая была получена для "способа согласно изобретению".

В случае "стандартной работы" высокая температура обеспечивает конверсию, близкую к 100% (измеренный проскок метанола близок к нулю - ниже предела обнаружения). Спустя приблизительно 75% от нормированной продолжительности работы конверсия метанола падает, а проскок увеличивается неконтролируемым образом, тем самым завершая цикл.

В случае "способа согласно изобретению" выбор низкой температуры реактора немедленно приводит к проскоку метанола, близкому к заданному значению. Поскольку реакционная зона при низкой температуре расположена ближе к выходу из слоя катализатора, закоксовывание катализатора больше влия-

ет на просок метанола по сравнению со стандартной работой. Поэтому контроллер обратной связи непрерывно увеличивает температуру на входе, чтобы достичь конкретного заданного значения. В конце цикла просок метанола увеличивается все более и более агрессивно, и регулятор температуры противодействует этой тенденции путем повышения температуры на входе с большей скоростью. После достижения им своей максимальной температуры (в данном случае произвольно выбранной равной 350°C) цикл завершается, как только просок увеличивается, с определенным запасом выше этого конкретного заданного значения. Как видно из данных, продолжительность цикла значительно увеличена с помощью изобретения. Объяснением могла быть пониженная скорость закоксовывания из-за более низкой средней температуры реакции, или оно могло бы быть связано с различиями в том, как используется весь слой катализатора при изменении температуры реакции.

Измеренные выходы бензина для этих двух экспериментов представлены на фиг. 4. График показывает нормированные выходы (нормированные по самому высокому полученному значению выхода) как функцию от нормированной продолжительности работы. Разница в измеренных выходах между двумя сценариями работы является значительной и ясно иллюстрирует преимущества эксплуатации катализатора вдали от полной конверсии метанола, которая в других случаях указывается в качестве нормальной практики. Увеличение выхода как функции от времени, которое также наблюдается для "стандартной работы", вызвано коксованием. По мере закоксовывания катализатора селективность в отношении реакций крекинга снижается.

Помимо оптимизации выхода бензина, изобретение также приводит к более стабильному распределению продукта. При постоянных рабочих условиях, как и при "стандартной работе", распределение продукта со временем значительно изменится из-за изменения в селективности, вызванного закоксовыванием катализатора. Это также означает, что свойства продукта, такие как октановое число, будут изменяться с течением времени по причине закоксовывания катализатора, что является нежелательным при коммерческом применении. Однако изобретение обеспечивает эффект "статус-кво" благодаря непрерывному контролю конверсии метанола. Измеренное октановое число по исследовательскому методу (RON), измеренное в процессе обоих экспериментов, изображено как функция нормированной продолжительности работы на фиг. 5. Несмотря на то, что измеренное RON начинается с более низкого уровня по сравнению со "стандартной работой", "способ согласно изобретению" действительно поддерживает уровень октанового числа на протяжении всего периода цикла.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ конверсии оксигенатов в углеводороды C_{5+} , кипящие в диапазоне кипения бензина, включающий стадии в непрерывном режиме

a) нагревания одного или нескольких подаваемых потоков одного или нескольких оксигенатных соединений до температуры на входе одного или нескольких находящихся ниже по потоку реакторов конверсии;

b) подачи одного или нескольких нагретых подаваемых потоков во впускное отверстие одного или нескольких реакторов конверсии;

c) конверсии в одном или нескольких реакторах конверсии одного или нескольких нагретых подаваемых потоков в присутствии катализатора в конвертированный продукт оксигената, содержащий углеводороды C_{5+} ;

d) извлечения из одного или нескольких реакторов конверсии конвертированного продукта оксигенатов;

e) определения на выходе из одного или нескольких реакторов конверсии количества одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений в извлеченном конвертированном продукте оксигенатов;

f) разделения конвертированного продукта оксигенатов на фракцию углеводородов C_4 , фракцию с углеводородами C_{5+} , кипящую в диапазоне кипения бензина, и фракцию, содержащую воду и одно или несколько неконвертированных оксигенатных соединений, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков на стадии a непрерывно регулируют, чтобы поддерживать постоянное количество одного или нескольких неконвертированных оксигенатных соединений, как определено на стадии e, и чтобы поддерживать постоянный уровень конверсии одного или нескольких оксигенатных соединений между 95 и 99,9%.

2. Способ по п.1, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков на стадии a непрерывно повышают, чтобы поддерживать конверсию одного или нескольких оксигенатных соединений в постоянном количестве.

3. Способ по п.1, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков на стадии a непрерывно понижают, чтобы поддерживать конверсию одного или нескольких оксигенатных соединений в постоянном количестве.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, где постоянный уровень конверсии одного или нескольких оксигенатных соединений находится между 95% и ниже 99,9%.

5. Способ по любому одному из пп.1-4, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков на стадии а непрерывно повышают между началом цикла и концом цикла конверсии одного или нескольких нагретых подаваемых потоков на стадии с.

6. Способ по любому одному из пп.1-5, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков регулируют до значений в начале цикла конверсии на стадии с между 220 и 370°C.

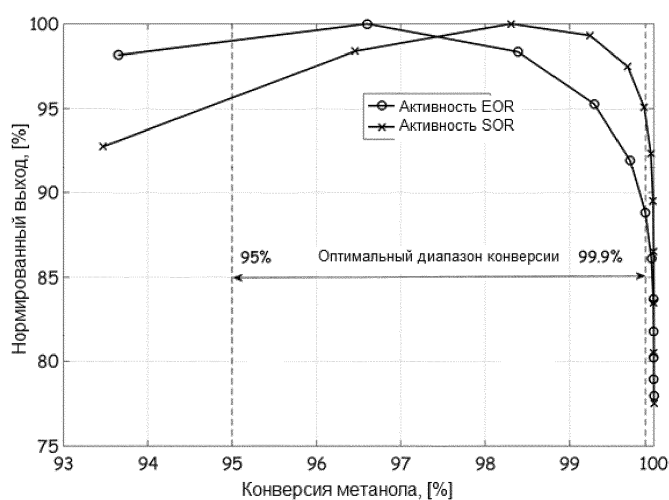
7. Способ по любому одному из пп.1-6, где температуру на входе одного или нескольких подаваемых потоков регулируют путем непрямого теплообмена с конвертированным продуктом оксигенатов, выводимым из одного или нескольких реакторов конверсии на стадии d, в теплообменнике (теплообменниках) исходящего потока и/или с помощью регулирующего подогревателя (подогревателей).

8. Способ по любому одному из пп.1-7, где одно или несколько неконвертированных оксигенатных соединений выделяют из фракции, содержащей воду, и подвергают рециркуляции обратно на стадию а.

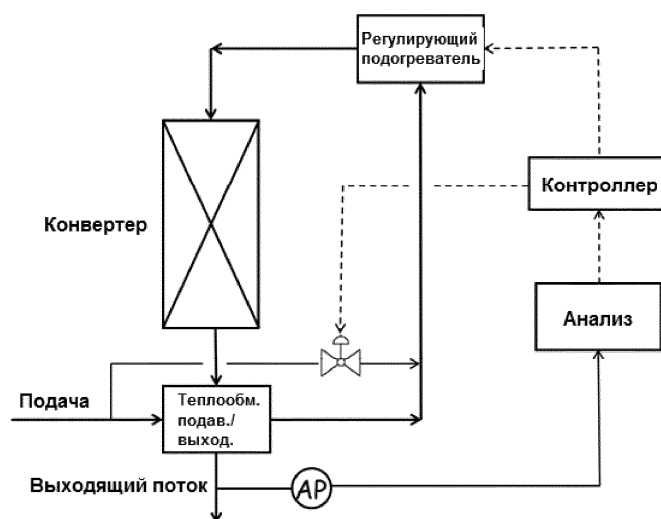
9. Способ по любому одному из пп.1-8, где один или несколько реакторов конверсии эксплуатируют параллельно или последовательно.

10. Способ по любому одному из пп.1-9, где одно или несколько оксигенатных соединений включают метанол или смеси простого диметилового эфира и метанола.

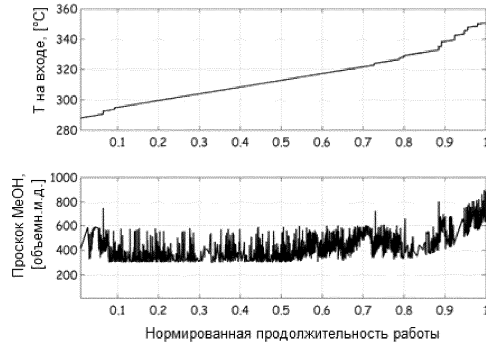
11. Способ по любому одному из пп.1-9, где один или несколько продуктов оксигенатов включают простой диметиловый эфир, этанол и пропанол или их смеси.



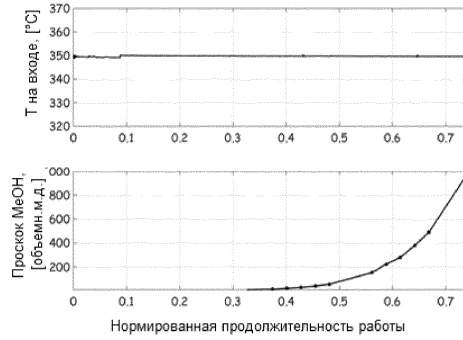
Фиг. 1



Фиг. 2

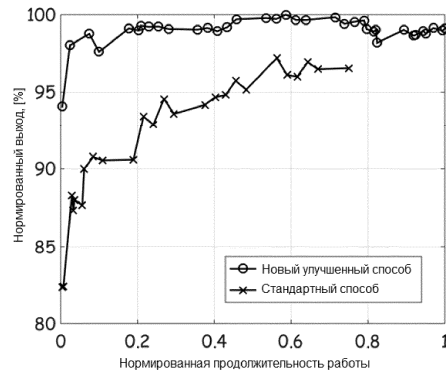


А: Работа в соответствии с изобретением

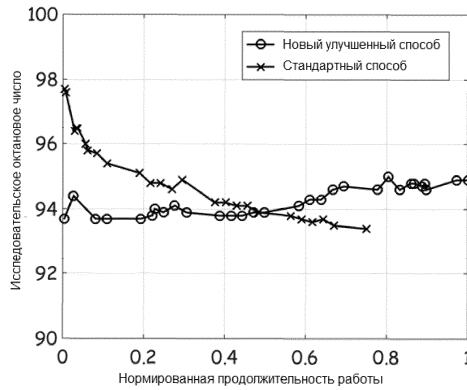


В: Стандартная работа

Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

