

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041184**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.23

(21) Номер заявки
201891760

(22) Дата подачи заявки
2016.03.09

(51) Int. Cl. *C10G 35/095* (2006.01)
B01J 29/42 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)

(54) **СПОСОБ И КАТАЛИЗАТОР ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ**

(43) **2019.06.28**

(86) **РСТ/RU2016/000128**

(87) **WO 2017/155425 2017.09.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "НОВЫЕ
ГАЗОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-
СИНТЕЗ" (ООО "НГТ-СИНТЕЗ")
(RU)**

(72) Изобретатель:

**Имшенецкий Владимир
Владиславович, Лищинер Иосиф
Израилевич, Малова Ольга
Васильевна, Пчелинцев Денис
Васильевич, Тарасов Андрей
Леонидович (RU)**

(74) Представитель:

**Котлов Д.В., Яшмолкина М.Л.,
Яремчук А.А. (RU)**

(56) **RU-C1-2372988
RU-C1-2284343**

(57) Изобретение относится к технологии совместного превращения углеводородного сырья с высоким содержанием непредельных углеводородов и алифатических спиртов в компоненты высокооктановых бензинов или ароматические углеводороды, а также к катализаторам такой совместной конверсии. Способ совместного превращения углеводородных фракций и оксигенатов в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды включает контактирование углеводородного потока в смеси с оксигенатами с катализатором при пониженном давлении и нагревании. Процесс проводят с использованием катализатора, в состав которого входит цеолит HZSM-5, прошедший термopаровую обработку.

**041184
B1**

**041184
B1**

Область техники

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и, в частности, к технологии совместного превращения углеводородного сырья с высоким содержанием непредельных углеводородов (пиролизных, олигомер-бензинов и др.) и алифатических спиртов (метанола, этанола) и/или их эфиров в компоненты высокооктановых бензинов или ароматические углеводороды (АрУ), а также к катализаторам такой совместной конверсии.

Уровень техники

В патенте РФ №2147598, С10G29/04, опубл. 20.04.2000, Уфимский государственный нефтяной технический университет, предложен способ очистки пиробензинов от ненасыщенных осмоляющих компонентов, основанный на их каталитическом превращении на алюмосиликатном катализаторе в высококипящие олигомеры с последующим их отделением от смеси продуктов методом фракционирования, когда очистке подвергают пары бензинов путем их контактирования в реакционном устройстве с последующим отделением от них образующихся олигомеров в зоне сепарации. Недостатком способа является сложная конструкция реакционного устройства, предусматривающая одновременно превращение ненасыщенных соединений и отделение олигомеров от очищаемых дистиллятов.

Способ выделения широко востребованных ароматических углеводородов - бензола, толуола и мента-, пара- и ортоксилолов из пиролизных бензинов, который рассматривается как единственно возможный в настоящее время, представляет собой сложный экстрактивно-дистилляционный способ. Однако присутствие в пиробензинах ненасыщенных и насыщенных углеводородов, кипящих в диапазоне температур кипения 90-154°C, делает невозможным эффективное экстрактивное выделение чистых продуктов для их дальнейшего использования, например, в качестве растворителей. Также, в плане извлечения из пиробензинов стирола (востребованного мономера для полимеризации) следует отметить, что обязательно присутствующие в пиробензинах фенилацетилен (ФА) и стирол проявляют схожее взаимодействие с экстракционно-дистилляционным растворителем, т.к. их молекулы похожи по химической структуре. Вследствии этого, невозможно достичь эффективного отделения стирола от ФА экстракцией-дистилляцией.

Известны способы облагораживания - очистки пиролизных бензинов от смолообразующих компонентов, типа, диенов, триенов и ароматических олефинов. В заявке на патент РФ №2011153741, С10G45/02, опубл. 20.07.2013, Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL), описан способ, основанный на избирательном гидрировании пиробензинов. На первой стадии диолефины удаляют в ходе гидрирования при низких температурах на высокоактивных катализаторах в так называемом процессе селективного гидрирования. После селективного гидрирования диолефинов другие примеси -олефины и серосодержащие, кислородсодержащие соединения удаляют при более высоких температурах (240-320°C) в газовой фазе на стадиях глубокого гидрирования на никель-молибденовом катализаторе в предварительном реакторе и на кобальт-молибденовом катализаторе в основном реакторе (аналог процесса "BASF-Шольвен"). Недостатком способа является то, что процесс является фактически трехстадийным. Недостатком подобных способов гидрирования пиробензинов является их высокая стоимость из-за применения дорогостоящих, содержащих благородные металлы, катализаторов, значительной циркуляции водорода на стадии жидкофазного гидрирования, что приводит к увеличению энергозатрат на циркуляции водорода и больших давлений (до 50-100 бар) процесса на стадии жидкофазного гидрирования.

Поэтому, поиск альтернативных менее затратных путей облагораживания бензинов, в т.ч. пиролизных является актуальным. Одним из путей превращения низкосортных пиролизных бензинов, а также низкооктановых прямогонных бензинов в компоненты высокооктановых бензинов или ароматические углеводороды (АрУ) является совместная переработка углеводородного сырья с оксигенатами. В последнее время появилось большое количество изобретений, описывающих различные способы совместной переработки углеводородных фракций и оксигенатов, а также катализаторы для такого процесса.

Так, в патенте РФ №2163623, С10G35/095, опубл. 27.02.2001, Колесников С.И., низкооктановые прямогонные бензиновые фракции подвергают риформингу в присутствии одно- или двухатомных спиртов, взятых в количестве 0,2-5,0 мас.%. Катализатором процесса является механическая смесь двух катализаторов - цеолитсодержащего катализатора и алюмокобальт(никель)-молибденового оксидного катализатора. Процесс проводят при 460-510°C и объемной скорости подачи сырья 0,3-0,9 ч⁻¹. Преимуществом указанного способа является возможность существенного (на 10-15 пунктов) увеличения октанового числа прямогонных бензинов из-за образования дополнительного количества ароматических углеводородов, однако недостатками указанного способа является высокая чувствительность оксидного катализатора к серосодержащим примесям, а также низкая устойчивость цеолитсодержащего катализатора к парам воды, которая образуется при конверсии оксигенатов.

В патенте РФ №2189858, В01J29/40, С07С1/20, опубл. 27.09.2002, ЗАО "Новые каталитические технологии" и др., описан катализатор для получения жидких углеводородов из низкомолекулярных кислородосодержащих соединений, включающий кристаллический алюмосиликат типа пентасил с величиной мольного отношения оксида кремния к оксиду алюминия от 25 до 120, оксид натрия, оксид цинка, оксиды редкоземельных элементов и связующее причем каждому значению отношения оксида кремния к оксиду алюминия в кристаллическом алюмосиликате типа пентасил, соответствует определенный диапазон

значений оксида натрия при котором обеспечивается высокая степень конверсии оксигенатов не менее 90%.

Недостатком катализатора является его низкая устойчивость к воздействию паров воды, образующихся в процессе совместной конверсии углеводородного сырья и оксигенатов, приводящих к быстрой потере прочностных свойств катализатора. Также недостатком указанного катализатора является быстрое падение его активности и, как следствие, необходимость в частых окислительных регенерациях катализатора.

В патенте РФ №2440189, В01J29/40, С07С 1/20, опубл. 20.02.2012, Открытое акционерное общество "GTL" (RU), описан способ получения высокооктановой фракции ароматических углеводородов с содержанием ароматики до 50 мас.%. Процесс проводят в изотермическом реакторе с тепловыми трубами при 280-320°C, давлении 0,1-1 МПа при подаче в реактор сырья с объемной скоростью подачи 1-5 ч⁻¹ (по жидкости) и инертного газа (1000-10000 ч⁻¹). В качестве катализатора используется механическая смесь цеолита типа пентасила с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃=18-25, не содержащего модификаторов, предварительно обработанного водным раствором щелочи, и цеолита типа пентасила с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃=70-90, модифицированного оксидом магния в количестве 0,5-3,0 мас.%, взятых в соотношении от 1/1 до 1/10, а также связующее в количестве от 20 до 25 мас.% от массы катализатора.

Существенным недостатком предлагаемого способа является то, что для последующего извлечения индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из высокооктановой ароматической фракции ароматических углеводородов требуется достаточно сложная экстракционная ректификация, поскольку в составе высокооктановой фракции ароматических углеводородов присутствуют алифатические и остаточные непредельные углеводороды. Кроме того, в производимом продукте содержится 3,7-4,3 мас.%, дуrola, имеющего высокую температуру плавления около 80°C и склонного к кристаллизации.

Близким аналогом по составу катализатора является катализатор для получения жидких углеводородов из диметилового эфира, описанный в патенте РФ №2160161, В01J 29/46, С07С 1/20, опубл. 10.12.2000, ЗАО "Новые каталитические технологии". Катализатор содержит кристаллический алюмосиликат типа пентасил с величиной мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃ =25-100 и остаточным количеством ионов натрия, эквивалентным содержанию в нем 0,05-0,1 мас.% оксида натрия, в количестве 65-70 мас.%, оксид цинка 0,5-3,0 мас.%, оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) 0,1-5,0 мас.%, оксид кобальта 0,05-2,5 мас.% и связующее - остальное. Его вариант содержит, мас.%: оксид цинка 0,5-3,0, оксиды редкоземельных элементов 0,1-5,0, хромит меди 0,1-0,3, указанный алюмосиликат 65-70, связующее - остальное.

Недостатком катализатора является его низкая устойчивость к воздействию паров воды, образующихся в процессе совместной конверсии ароматических углеводородов сырья и оксигенатов, приводящих к быстрой потере прочностных свойств катализатора. Также недостатком указанного катализатора является быстрое падение его активности и, как следствие, необходимость в частых окислительных регенерациях катализатора.

Наиболее близким к настоящей группе изобретений является патент РФ №2544017, В01J 29/40, С01С 1/20, опубл. 10.03.2015, Малова О.В. и др., в котором описан способ ароматизации C₃-C₄ газов, низкооктановых углеводородных фракций и алифатических спиртов, а также их смесей, включающий стадию контактирования нагретого газообразного сырья с цеолитсодержащим катализатором при повышенном давлении и температуре; процесс проводят в изотермическом реакторе при температуре катализатора 400-500°C в диапазоне давлений от 1-18 бар в ходе контактирования стационарного слоя катализатора с испаренным и нагретым в преднагревателе до температуры 150-250°C газообразным сырьем при объемной скорости его подачи 300-1500 ч⁻¹. В примере №8 известного патента представлен пример превращения олефинсодержащей газовой фракции, в частности смеси пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции, содержащей 60,2 мас.%, олефинов, и изопропанола, в котором при T=450°C и P=6 бар выход бензина на углеводородную часть сырья составил 78,2%, при этом концентрация ароматических углеводородов в бензине составила 91,2%. Катализатор предлагаемого способа содержит механическую смесь двух цеолитов, типа пентасила, с силикатными модулями (SiO₂/Al₂O₃) 20 и 82, который модифицирован оксидами редкоземельных элементов в количестве от 0,5 до 2,0 мас.% (на первый цеолит) и оксидом магния в количестве от 0,5 до 5,0 мас.% (на второй цеолит) и содержит остаточные количества оксида натрия 0,04 мас.%, при этом цеолиты взяты в массовом соотношении от 1,7/1 до 2,8/1, а связующее (20-25 мас.%) содержит смесь оксида алюминия и оксида кремния.

Недостатком способа является высокая температура процесса (до 500°C), что приводит к повышенному образованию фракции углеводородов C₁-C₂, а также невозможность использования в качестве сырья углеводородных фракций с высоким содержанием таких непредельных соединений, как диены, стирол и др., например, бутан-бутиленовой фракции, содержащей бутadiены, поскольку в составе катализатора присутствует сильно кислотный низкомодульный цеолит (SiO₂/Al₂O₃= 20), который способствует интенсивной олигомеризации диенов с образованием высокомолекулярных олигомеров, которые приводят к быстрой дезактивации катализатора.

Раскрытие изобретения

Общая задача группы изобретений и требуемый технический результат, достигаемый при использовании группы изобретений, заключается в разработке нового и эффективного способа облагораживания (риформинга) различных углеводородных фракций, в т.ч. пиролизных, олигомер-бензинов и бензинов каталитического крекинга, и их смесей с бензиновыми фракциями различного происхождения, например, прямогонного бензина, в котором с высоким выходом 89-120% на исходный бензин образуется фракция ароматических углеводородов с повышенным содержанием C_7 - C_8 ароматических углеводородов, которая напрямую может использоваться как высокооктановая добавка к моторным топливам, а также для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и триметилбензолов) путем простой дистилляции, менее затратной, чем экстрактивная дистилляция.

Общая задача группы изобретений и требуемый технический результат, достигаемый при использовании группы изобретений, заключается также в создании нового состава катализатора, работающего при высоких температурах и устойчивого к воздействию паров воды, а также одновременно обеспечивающего увеличение времени стабильной работы катализатора (межрегенерационный пробег) при работе на таком неудобном сырье, как пиробензины, олигомер-бензины и бензины каталитического крекинга, содержащем высокую концентрацию осмолющихся ненасыщенных углеводородов, а также их смеси с различными углеводородными фракциями.

Поставленная задача и требуемый технический результат при использовании группы изобретений достигаются тем, что по способу совместного превращения углеводородных фракций и оксигенатов в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды, включающему контактирование углеводородного потока в смеси с оксигенатами с катализатором при пониженном давлении и нагревании, согласно изобретению, процесс проводят в условиях максимального превращения непредельных углеводородов сырья в ароматические углеводороды с использованием катализатора, в состав которого входит цеолит HZSM-5, прошедший термопаровую обработку, при этом в качестве сырья используются смесь углеводородных фракции, в том числе, с содержанием олефинов до 85 мас.%, и оксигенатов в чистом виде или в виде их смесей с водой в объемном отношении вода: оксигенаты равном 1:2-10, при этом способ осуществляют при давлении 1-50 бар, предпочтительно 3 бар, при температурах 290-460°C, предпочтительно при температурах 365-420°C, в смеси с объемным соотношением углеводородная фракция:водный раствор оксигената равном 1:0,1-1 при массовой скорости подачи смеси равной 0,5-4 ч⁻¹, а в качестве углеводородного сырья используют пиролизные и олигомер-бензины, легкие фракции бензинов каталитического крекинга с температурами конца кипения до 150°C, а также прямогонные углеводородные фракции, содержащие компоненты с концами кипения в диапазоне 25-200°C, фракции содержащие олефины ряда C_2 - C_{14} , в качестве же цеолита HZSM-5 используют смесь цеолитов группы пентасилов, с различным силикатными модулями, а именно, цеолита с $SiO_2/Al_2O_3=15-30$, предварительно обработанного водным раствором щелочи и модифицированного оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) в количестве 0,5-2,0 мас.%, и цеолита с $SiO_2/Al_2O_3=50-85$, с остаточным количеством оксида натрия 0,04-0,15 мас.%, взятых в соотношении от 1,7/1 до 2,8/1, при этом вода подается вместе с углеводородным сырьем в объемном отношении вода: углеводород=1: 10-50.

Задача и требуемый технический результат при использовании группы изобретений также достигаются тем, что катализатор для осуществления способа совместного превращения углеводородных фракций и оксигенатов в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды по предлагаемому способу состоит из цеолита HZSM-5 с силикатным модулем $SiO_2/Al_2O_3=50-81,9$, с остаточным количеством оксида натрия 0,04-0,15 мас.%, подвергнутого термопаровой обработке до стадии приготовления катализатора, в количестве 65-69,8 мас.%, оксида цинка в количестве 1,5-2 мас.%, оксидов редкоземельных элементов в количестве -1 -2 мас.%, оксидов и/или сульфидов металлов VIII группы в количестве 0,5-1 мас.%, связующего - остальное до 100%, при этом в качестве связующего используют смесь оксида алюминия -30,1-69,9 мас.%, и оксида кремния - 69,9-30,1 мас.%.
Краткое описание фигур

На чертеже представлены данные дериватографического исследования образцов катализаторов по примеру №1 (А) и №4 (Б) после их работы в течение 82 и 56 ч.

Осуществление изобретения

Катализатор готовят следующим образом. Цеолит, типа пентасила (HZSM-5 с силикатным модулем $SiO_2/Al_2O_3=70-81,9$, с остаточным количеством оксида натрия 0,04-0,15 мас.%), в виде порошка предварительно подвергают деалюминированию путем его термопаровой обработки в токе влажного воздуха с парциальным давлением паров воды 10-60 кПа при температуре 500-550°C, и затем полученный цеолит и связующее смешивают любыми способами, такими как перемешивание, разминание или др. В качестве связующего вещества используется механическая смесь псевдобенита и жидкого стекла, которая при финальной прокалке образует смесь оксида алюминия (30,1-69,9 мас.%) и оксида кремния (69,9-30,1 мас.%). Далее смесь цеолит-связующее подвергают экструзии для формирования гранул, сушат гранулы на воздухе при температуре 90°C и прокаливают при 450-500°C в течение 2-4 ч. Полученную основу для катализатора подвергают модифицированию металлами II и III группы в ходе одновременной пропитки гранул по влагеомкости из водных растворов нитратов цинка и смеси редкоземельных элементов (РЗЭ).

В предлагаемом способе используется концентрат РЗЭ следующего состава: нитрат лантана (50-60%), церия (8-10%), празеодима (1-2%) и неодима (остальное). Дополнительно в катализатор вводят добавки оксидов и/или сульфидов металлов VIII группы, предпочтительно никеля. После этих операций готовый катализатор подвергают финальной прокалке на воздухе при 550°C в течение 2-4 ч.

Было замечено, что при использовании оксида алюминия в качестве связующего, при эксплуатации катализатора он превращается в гидроксид и катализатор теряет прочностные свойства, а при использовании оксида кремния, поры в связующем достаточно малы для доступа реагентов к активным центрам цеолита HZSM-5. Тогда как при их использовании совместно, в связующем наблюдается образование необходимых пор, и его прочностные свойства после термopаровой обработки возрастают. При этом используются недорогие и доступные компоненты, по сравнению, например, с оксидом циркония. Аналогичный эффект был замечен и в отношении цеолита, а именно, что его термopаровую обработку необходимо проводить до его смешения с компонентами, из которых образуется при термообработке связующее. При термopаровой обработке в цеолите формируются необходимые для протекания реакций кислотные (льюисоновские и бренстедовские) активные центры. Именно благодаря этому, а также тому, что исходные компоненты связующего - это смесь силиката натрия и оксида алюминия, получается композитный продукт, который можно эксплуатировать длительное время в среде перегретого пара, при этом сохраняются каталитические свойства цеолита и образуется мезопористая структура (транспортные каналы для доступа реагентов к активным центрам цеолита HZSM-5) в этом композитном материале. После регенерации катализатора азотно-кислородной смесью после первого цикла эксплуатации катализатора длительностью 200 ч в среде содержащей перегретый пар или после дополнительной термopаровой обработки при температуре 600°C полученного описанным выше способом катализатора было отмечено увеличение прочностных свойств катализатора. Так механическая прочность гранул катализатора на раздaвливание возрастала с 5.5 МПа до 8.7 МПа без изменения его других эксплуатационных свойств (изменения выхода бензина с повышенной детонационной стойкостью с сохранением селективности по алкил-ароматике, продолжительности межрегенерационного цикла).

При этом следует отметить, что при использовании в составе связующего оксида алюминия в количестве менее 30,1 мас.%, не обеспечивается необходимое сочетание кислотных свойств используемого в составе катализатора цеолита HZSM-5 и оксида алюминия как отдельного активного компонента катализатора для того, чтобы получался качественный продукт (бензин совместной переработки) с необходимым содержанием ароматических углеводородов.

При использовании же оксида алюминия в связующем в количестве более 69,9 мас.%, в процессе эксплуатации катализатора катализатор теряет прочностные свойства, за счет частичного превращения оксида алюминия в гидроксид алюминия.

Также следует отметить, что при использовании в составе связующего оксида кремния в количестве менее 30,1 мас.%, не достигается необходимая прочность гранул катализатора.

При использовании же оксида кремния в количестве более 69,9 мас.%, в связующем не образуются в достаточном количестве необходимые поры (транспортные каналы) для доступа реагентов к активным центрам цеолита HZSM-5.

Также следует отметить, что при использовании цеолита HZSM-5 с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70-81,9$, подвергнутого термopаровой обработке до стадии приготовления катализатора в количестве менее 65,0 мас.%, активность катализатора снижается. При использовании же указанного цеолита в количестве более 69,8 мас.%, не достигается необходимая прочность гранул катализатора, работающего при высокой температуре в присутствии водяного пара.

Отличительной особенностью катализатора является то, что в ходе его приготовления цеолит HZSM-5, определяющий каталитические свойства готового катализатора, уже подвергался термopаровой обработке, что существенно увеличивает его устойчивость к парам воды, и, кроме этого, в качестве связующего используется комбинация оксидов кремния и алюминия, которая придает катализатору дополнительную устойчивость (в т.ч., повышенную механическую прочность) в высокотемпературном процессе конверсии в присутствии добавок воды к сырью. Также, особенностью катализатора является то, что регулируемая добавками оксидов цинка и редкоземельных элементов кислотность цеолитного катализатора позволяет одновременно проводить реакции ароматизации непредельных C_5-C_{10} углеводородов, и алкилирования низшей ароматики (например, бензола, толуола) метильными фрагментами метанола и/или этиленом и пропиленом, образующимися (in situ) в ходе превращения метанола, что приводит к получению фракций ароматических углеводородов с высоким содержанием ароматики C_8 , которая в дальнейшем может использоваться в органических синтезах.

Выбор катализатора, в составе которого содержится только высокомодульный среднекислотный цеолит ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70-81,9$), также как и выбор пониженного давления процесса, позволяет снизить интенсивность олигомеризации олефинов C_6-C_{10} , присутствующих в больших количествах в пиро- и олигомер бензинах, при этом увеличить вклад ароматизации этих компонентов в получаемый продукт. Общеизвестно, что именно высокомолекулярные олигомеры $\text{C}_{12}-\text{C}_{20}$ (и выше) и являются предшественниками кокса.

Совокупность всех вышеуказанных признаков катализатора позволяет решить поставленную тех-

ническую задачу и достигнуть желаемый технический результат.

В предлагаемом способе в качестве углеводородных фракций могут использоваться пиробензины с высоким содержанием ароматических и непредельных соединений, олефинсодержащие фракции низкооктановых бензинов, в т.ч. олигомербензины, легкие фракции бензинов каталитического крекинга (с температурами конца кипения до 150°C), а также прямогонные углеводородные фракции, рафинаты с процессов экстрактивной дистилляции ароматических углеводородов, фракции C₅-C₆ из бензинов риформинга и их смеси.

Способ совместного превращения углеводородных фракций и оксигенатов осуществляют при давлении 1-5 бар, предпочтительно 3 бар, при температурах 365-460°C. Предлагаемый способ отличается тем, что процесс проводят с использованием катализатора, в состав которого входит цеолит HZSM-5, прошедший термопаровую обработку, а также тем, что в качестве части сырья используются оксигенаты, предпочтительно метанол или этанол, разбавленные водой, что в конечном результате приводит к повышению выхода и/или концентрации ароматических углеводородов в жидких продуктах, а также к снижению коксообразования и, как следствие, к увеличению срока межрегенерационного пробега катализатора при работе на олефинсодержащем углеводородном сырье.

Более детально предлагаемая группа изобретений описывается с помощью следующих примеров, которые служат только для иллюстрации и не имеют ограничительного характера.

Пример 1. Процесс осуществляли в проточном изотермическом реакторе, нагреваемом с помощью периферийной тепловой трубы, при контактировании 100 см³ катализатора (высота слоя 25 см), нагретого до 420°C, с сырьем, состоящим из 2-х потоков - пиробензина (Уфимский НПЗ) и 70% раствора метанола в воде, смешивающихся в смесителе - зоне форконтакта (кварцевые шарики, расположенные в реакторе перед лобовым слоем катализатора). Подача пиробензина и водного раствора метанола составила 50 и 65 мл/ч, соответственно. Конверсия метанола в начальный момент времени после пуска (первые 6 ч) составляла 100%. Эксперимент проводили до тех пор, пока не наблюдали снижения конверсии метанола с 100 до 95%. Жидкий катализат, образующийся в течение опыта, охлаждали до 18°C и после завершения опыта разделяли на углеводородную (бензин) и водную фазы, газы стабилизации.

Углеводородную фракцию стабилизировали выветриванием при комнатной температуре в течение 30 минут и анализировали на хроматографе "Кристаллюкс" с использованием капиллярной колонки SE-30 (30 м) и пламенно-ионизационного детектора. Содержание метанола в водной фазе определяли хроматографически с использованием набивной колонки Neueser-Q (3 м) и детектора катарометр.

Пример 2. Процесс осуществляли по примеру №1, за исключением того, что использовали олигомер-бензин (производство АО "Орлен Летува") и 50%-ный раствор этилового спирта в воде. Подача олигомер-бензина и раствора этилового спирта в воде составила 120 и 30 мл/ч, соответственно.

Пример 3. Процесс осуществляли по примеру №1, за исключением того, что использовали смешевую фракцию состоящую из 50% об. легкой фракции бензина каталитического крекинга с температурой начала кипения 110°C (Уфимский НПЗ) и остальное фракция газового конденсата с температурой конца кипения 150°C и 90% раствор метанола в воде. Подача фракции прямогонного бензина и раствора метанола в воде составила 100 и 40 мл/ч, соответственно. В указанной смеси фракции содержалось до 0,3-0,5 мас.%, диеновых и триеновых углеводородов C₅+. Ресурсный опыт проводили в течении длительного времени (440 ч). Температуру процесса при проведении опыта увеличивали на 5°C в момент снижения конверсии метанола до 95%.

Пример 4. Процесс осуществляли по примеру №1, за исключением того, что в качестве сырья использовалась бутан-бутиленовая фракция (ББФ) содержащая 83 мас.%, бутенов, в том числе, 0,3 мас.%, бутадиенов. Подача фракции ББФ и 98% раствора метанола в воде составила 30 и 330 мл/ч, соответственно.

Пример 5. Процесс осуществляли по примеру №1, за исключением того, что вместо 65 мл/ч 70% раствора метанола в воде брали чистый метанол марки А.с расходом 50 мл/ч.

В качестве катализатора по примерам №1-4 использовали катализатор следующего состава (мас.%): цеолит HZSM-5 с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃=81,9 с остаточным количеством оксида натрия 0,04 мас.%, подвергнутый термопаровой обработке до стадии приготовления катализатора: 69,8 мас.%;

оксид цинка - 2 мас.%;

оксиды P3Э - 1,5 мас.%;

оксид никеля - 0,5 мас.%;

связующее (смесь оксида алюминия: 50 мас.% и оксида кремния: 50 мас.%) - остальное до 100%.

Условия проведения процесса и состав основных компонентов углеводородного сырья и жидких продуктов, полученных по предлагаемому способу (примеры №1-3), а также по сравнительному примеру (№4) представлены в табл. 1.

Таблица 1

	ББФ	Пиролизный бензин	Олигомер бензин	Смесевая фракция состоящая из смеси легкой фракции бензина кат. крекинга 50% об. и легкий газовый конденсат остальное.	Пример №1	Пример №2	Пример №3	Пример №4	Пример №5
Температура, °С					420-450	380	365-390	290-330	420-460
Давление, бар					5	1	3	20	5
Компоненты углеводородной фракции. % масс.									
Общее содержание ароматических углеводородов, в том числе:	0	87.2	8.1	3.75	89	70.1	68.4	15.8	90
Бензол (С6)	-	36.51	3.3	0.45	13.3	8.2	2.7	0.2	13.3
Толуол (С7)	-	18.86	2.1	3.17	24.5	23.7	16.7	0.5	24.5
Этилбензол + ксилолы (С8)	-	4.65	1.9	0.13	28.3	26.6	27.9	2.4	28.2
Олефины С5-С9	0	7.2	0.5	-	11.4-8	11.6	21.0	20	0.3
Изо и н-парафины, нафтены С5-С8	0	7	56.1	83.96	4.4	14.2	30.8	64.2	5.7
н-бутан	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Изобутан	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Олефины С4	83	-	-	-	-	-	-	-	-
Показатели									
Выход бензина на поданный бензин %	-	-	-	-	120	108.9	89.1	89.6	120.2
Стабильность работы катализатора, час*	-	-	-	-	82	70	110 / 400**	120	56

*Стабильность оценивали по времени работы катализатора до снижения конверсии оксигенатов со 100 до 98%.

**Время зафиксировано в момент подъема температуры в конце слоя катализатора с 385 до 390°С.

Из табл. 1 видно, что в результате осуществления способа по примеру №1 в образующейся фракции ароматических углеводородов существенно (более чем в 10 раз) снижается концентрация стиролов (до 0,15%), при этом такие непредельные соединения, как диены, триены, инден в образующейся фракции не были обнаружены.

Выход получаемого жидкого продукта и содержание ароматических углеводородов в нем значительно выше (120,0 и 95,1, соответственно), чем в известном уровне техники при превращении олефинов из смеси 50/50 ППФ и ББФ (78,2 и 91,8%, соответственно).

Также из табл. 1 видно, что в результате осуществления предлагаемого способа по примеру №2 в ходе превращения олигомер-бензина, содержащего до 40% олефинов, но отличного по химическому составу от пиролизного бензина, также достигается более высокий, чем в известном уровне техники, выход жидкого продукта (108,9%). С увеличением температуры содержание ароматики будет только увеличиваться до 80% при снижении выхода жидких углеводородов.

Из табл. 1 также видно, что в результате осуществления предлагаемого способа по примеру №3 в ходе превращения смеси бензинов, также достигается более высокий, чем в известном уровне техники, выход жидкого продукта (89,1%).

Из табл. 1 видно, что в результате осуществления предлагаемого способа по примеру №4 в ходе бутиленовой фракции, также достигается более высокий, чем в известном уровне техники, выход жидкого продукта 89,6%, при низком содержании ароматики и олефинов, что позволяет использовать данный продукт в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматики и олефинов. Октановое число по исследовательскому методу для получаемого жидкого продукта составляет 95.6 ед.

Ресурсные испытания по примеру №3 с начальной температурой 365°С показывают, что катализатор может эффективно работать в течение 440 ч, обеспечивая 100% конверсию метанола и более высокий выход получаемого бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов (в расчете на исходный бензин около 102%), при этом температура процесса умеренная - не выше 390°С. Следует отметить, что при увеличении температуры процесса до 420°С и снижении давления с 3 бар до атмосферного давления, содержание ароматических углеводородов можно увеличить до 80%, при этом выход жидких продуктов составляет не менее 89% от исходной углеводородной фракции.

Помимо этого в образующихся по примерам №1 и 5 бензинах существенно (в разы) снижается концентрация изо-, н-парафинов, нафтенов С₆-С₈, а также олефинов, (см. табл. 1). Это в дальнейшем сущест-

венно облегчает выделение индивидуальных ароматических углеводородов C_6-C_8 , при этом не требуется затратная экстрактивная дистилляция.

Сравнение превращения пиролизного бензина по предлагаемому способу (пример №1) и по примеру №5, в котором вместо водно-метанольного раствора использован чистый метанол, показывает, что в примере №1, по сравнению с примером №5, существенно (в 1,5 раза) возрастает время стабильной работы катализатора, при этом компонентный состав получаемого продукта практически не изменяется.

На чертеже представлены сравнительные дериватограммы, полученные методом термопрограммируемого выжигания коксовых отложений, образцов катализатора по примеру №1, предлагаемому в настоящем изобретении, и по примеру №5. При их сравнении видно, что использование добавок воды к оксигенатам (метанолу) приводит к существенному снижению количества кокса в образцах катализатора (7,9% вместо 9,9%), что в конечном итоге и приводит к увеличению времени стабильной работы катализатора (см. табл. 1).

В предлагаемом в настоящей группе изобретений способе вода поставляется как в составе водных растворов спиртов, так и образуется в ходе конверсии последних, в связи с чем, положительный эффект снижения закоксованности в первую очередь возникает в лобовом слое катализатора (принимаящем на себя основные химические превращения сырья).

Таким образом, совокупность всех вышеуказанных признаков катализатора и способа совместного превращения углеводородных фракций и оксигенатов в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды, соответственно, позволяет решить поставленную общую техническую задачу и достигнуть желаемый общий технический результат, получаемый при реализации предлагаемой группы изобретений и заключающийся в

повышении выхода и концентрации ароматических углеводородов в жидких продуктах, при этом для последующего разделения индивидуальной ароматики C_6-C_8 не требуется высокочувствительный метод экстрактивной дистилляции, поскольку способ позволяет существенно снизить концентрацию изопарафинов, *n*-парафинов, олефинов и нафтенов C_6-C_8 , кипящих в температурном диапазоне разделяемых ароматических углеводородов;

увеличении срока межрегенерационного пробега катализатора при работе на олефинсодержащем углеводородном сырье;

упрощении технологического оформления процесса за счет использования пониженного (в т.ч., атмосферного) давления.

Дополнительно при реализации способа вместо использования чистых спиртов появляется возможность использования более дешевых оксигенатов, например, метанола сырца с содержанием спирта до 85%, а также отходов производства напитков. Следует отметить, что при реализации предлагаемого способа наблюдается существенное снижение содержания серы в образующейся фракции ароматических углеводородов (см. табл. 2), что также важно, поскольку фракция ароматических углеводородов в дальнейшем может использоваться как компонент высокооктановых бензинов.

Таблица 2. Изменение содержания серы в продуктах переработки пиролизного бензина

Наименование продукта	Массовая доля серы, %
Пиролизный бензин	0,0063
Продукт переработки по примеру №1	0,001

Описанная выше группа изобретений может быть использована в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для производства высокооктановых компонентов бензинов или их основы (основного компонента), а также для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол), выделенных в ходе простой дистилляции, и являющихся широко востребованными растворителями и реагентами для получения более сложных органических веществ, например, кумола.

Предлагаемая группа изобретений может быть использована для переработки пиролизных бензинов, представляющих собой сырье для получения ценных в нефтехимии бензола, толуола, ксилолов или их гомологов [Орочко Д. И. и др. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1997, 197 с], а также для переработки олигомер-бензинов, получаемых олигомеризацией легких олефинов C_2-C_4 из пропан-пропиленовых и бутан-бутиленовых фракций, бензинов каталитической депарафинизации средних дистиллятов и их смесей с различными углеводородными фракциями в том числе прямогонными бензиновыми фракциями Эти бензины находят ограниченное применение в качестве моторных топлив, поскольку содержат большое количество непредельных углеводородов и не соответствуют требованиям Технического Регламента Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 к бензинам 5-го класса. Рациональное использование бензинов пиролиза, олигомер-бензинов и их смесей с углеводородными фракциями различного происхождения осложнено из-за присутствия в них быстро осмоляющихся ненасыщенных (стирол, фенилацетилен и др.), а также диеновых углеводородов. Образующиеся в таких бензинах смолы в равной степени мешают как извлечению ароматических компонентов, так и их применению в качестве высокооктановых компонентов топлив.

Несмотря на то, что предлагаемая группа изобретений была подробно описана на примерах вариантов, которые представляются предпочтительными, необходимо помнить, что эти примеры осуществле-

ния изобретения приведены только в целях иллюстрации группы изобретений. Данное описание не должно рассматриваться как ограничивающее объем притязаний группы изобретений, поскольку в этапы описанных способов и катализатор специалистами в области нефтедобычи, нефтехимии, физики, и др. могут быть внесены изменения, направленные на то, чтобы адаптировать их к конкретным устройствам или ситуациям, и не выходящие за рамки прилагаемой формулы группы изобретений. Специалисту в данной области техники понятно, что в пределах сферы действия группы изобретений, которая определяется пунктами формулы изобретения, возможны различные варианты и модификации, включая эквивалентные решения.

Евразийская патентная организация, заявка № EA201891760 PCT/RU2016/000128, в ответ на уведомление о необходимости предоставления дополнительных материалов от 13 сентября 2021.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для совместного превращения олефинсодержащих углеводородных фракций, содержащих массовую долю олефинов до 85% и оксигенатов или их водных растворов, при давлении 1-50 бар и температуре 290-460°C в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды, состоящий из подвергнутого термопаровой обработке цеолита HZSM-5 с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50-81,9$ и остаточным количеством оксида натрия 0,04-0,15 мас.%, оксида цинка, оксидов редкоземельных элементов, оксидов и/или сульфидов металлов VIII группы и связующего, взятых в следующем соотношении, мас. %:

цеолит HZSM-5 - 65,0-69,8;

оксид цинка - 1,5-2,0;

оксиды редкоземельных элементов - 1,0-2,0;

оксиды и/или сульфиды металлов VIII группы - 0,5-1,0;

связующее - остальное до 100,

при этом связующее содержит 30,1-69,9 мас.% оксида алюминия и 30,1-69,9 мас.% оксида кремния.

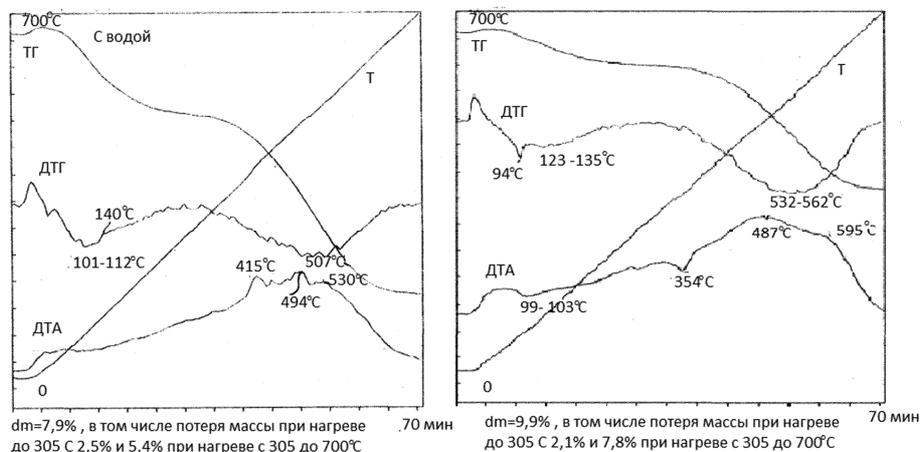
2. Способ совместного превращения олефинсодержащих углеводородных фракций содержащих массовую долю олефинов до 85% и оксигенатов или их водных растворов в высокооктановые компоненты топлив или ароматические углеводороды, включающий контактирование смеси углеводородного потока и потока оксигенатов или водного раствора оксигенатов с катализатором по п.1 при давлении 1-50 бар и температуре 290-460°C.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что его осуществляют при давлении 3 бар и температуре 365-420°C.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что объемное соотношение вода:оксигенат в водном растворе оксигенатов составляет 1:(2-10).

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что объемное соотношение углеводородной фракции и водного раствора оксигената в смеси составляет 1:(0,1-1), а массовая скорость подачи смеси равна 0,5-4,0 ч⁻¹.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве углеводородных фракций используют пиролизные и олигомер-бензины, легкие фракции бензинов каталитического крекинга с температурами конца кипения до 150°C, прямогонные углеводородные фракции, а также фракции содержащие олефины ряда C₂-C₁₄.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2